



**UNIwersytet
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU**

Praca doktorska

**Synteza i charakterystyka wiologenów
jako materiałów funkcjonalnych do zastosowań
w urządzeniach elektrochromowych**

Radosław Banasz

Praca doktorska przygotowana pod kierunkiem
prof. UAM dr hab. Moniki Wałęsy-Chorab

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych

Poznań 2025

Podziękowania

Przede wszystkim szczególnie chciałbym podziękować **Pani Prof. UAM dr hab. Monice Wałęsie-Chorab**, mojej Promotorce, dzięki której trafiłem do świata badań naukowych i mogłem w pełni się rozwijać. Pani Profesor, bardzo dziękuję za inspiracje, zaufanie, poświęcony czas, wsparcie oraz stworzenie warunków, które pozwoliły mi dojść do miejsca, w którym jestem dzisiaj.

Pragnę również podziękować **Kolegom z grupy badawczej – Sergiuszowi, Kacprowi i Marcinowi**. Zawsze byliśmy zgraną, pomocną i pełną dobrego humoru ekipą. Dziękuję Wam za stworzenie przyjaznej atmosfery, która pomagała mi w pracy naukowej.

I would also like to sincerely thank **Prof. Narcis Avarvari** for giving me the chance to take part in a research internship at Université d'Angers. It was an amazing experience that really helped me develop as a scientist. I am also very grateful to **Dr. Nicolas Zigon** for his daily support, invaluable help, creative discussions and for always sharing his knowledge.

I would like to thank all my colleagues from the internship, and especially **Justin** and **Yanis**, for warmly welcoming me, their help, support, and the great time that we spent together. Merci beaucoup!

Niezmiennie dziękuję **prof. Marcinowi Kielarowi**, za inspirację i cenne rady, które pomogły mi spojrzeć na świat naukowy z innej perspektywy.

Szczególne podziękowania kieruję także do **Uli** za ogromne wsparcie każdego dnia, troskę i zrozumienie.

Bardzo dziękuję mojej **Rodzinie – Mamie, Tacie, Siostrom** oraz **Mieszkowi** – za wsparcie i wiarę we mnie w dążeniu do celu.

Chciałbym również podziękować przyjaciołom i osobom z bliskiego mi otoczenia, a w szczególności **Kubie** za bycie nieocenionym labpartnerem. Dziękuję za wszystkie nasze naukowe (i pozanaukowe) rozmowy i wsparcie.



Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Praca powstała dzięki finansowaniu ze środków budżetowych na naukę w latach 2020-2025 przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, jako projekt badawczy w ramach programu „Diamantowy Grant” (Numer rejestracyjny projektu: DI2019/0164/49)

SPIS TREŚCI

PUBLIKACJE WCHODZĄCE W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	9
SPIS SKÓRTÓW I OZNACZEŃ	10
STRESZCZENIE	12
ABSTRACT	13
DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA W TRAKCIE STUDIÓW	14
WSTĘP LITERATUROWY	16
1. Materiały funkcjonalne w elektronice.....	16
2. Elektrochromizm.....	18
2.1 Wprowadzenie.....	18
2.2 Mechanizm zjawiska elektrochromowego i zasada działania urządzeń elektrochromowych.....	18
2.3 Parametry charakteryzujące zjawisko.....	20
2.4 Materiały elektrochromowe i ich zastosowanie.....	21
3. Wiologeny.....	28
3.1 Wprowadzenie.....	28
3.2 Rodzaje wiologenów.....	29
3.3 Synteza wiologenów	31
3.4 Wiologeny jako materiały elektrochromowe.....	32
3.5 Sole i pochodne pirydynowe jako materiały elektrochromowe	38
CEL I OGÓLNA METODYKA PRACY.....	41
WYNIKI I DYSKUSJA	44
1. Omówienie wyników z publikacji P.1. – P.3.	44
1.1 Publikacja P.1.....	45
1.2 Publikacja P.2.....	56
1.3 Publikacja P.3.....	66
PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.....	82
LITERATURA	84
DOROBIEK NAUKOWY.....	104
1. Pełna lista publikacji naukowych	104
2. Udział w konferencjach naukowych	106
3. Projekty badawcze, staż badawczy, nagrody i inne	109
ZAŁĄCZNIKI	111
Publikacja P.1.	
Publikacja P.2.	
Publikacja P.3.	
Oświadczenia współautorów	

PUBLIKACJE WCHODZĄCE W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

P.1. Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

Molecules, 2024, 29, 2006

DOI: 10.3390/molecules29092006

Impact Factor: 4,6

Punkty MNiSW: 140 pkt

P.2. Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

RSC Advances, 2023, 13, 15154-15162

DOI: 10.1039/D3RA02287K

Impact Factor: 4,6

Punkty MNiSW: 100 pkt

P.3. Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

Synthetic Metals, 2025, 117967

DOI: 10.1016/j.synthmet.2025.117967

Impact Factor: 4,6

Punkty MNiSW: 70 pkt

Summaryczny współczynnik *Impact Factor* publikacji składających się na rozprawę doktorską wynosi **13,8**.

Współczynniki *Impact Factor* czasopism, w których opublikowano artykuły wchodzące w skład niniejszej rozprawy doktorskiej pochodzą z bazy *Web of Science* (Clarivate Analytics) oraz z oficjalnych stron wydawców poszczególnych czasopism (*RSC Advances* – Royal Society of Chemistry, *Molecules* – MDPI, *Synthetic Metals* – Elsevier).

SPIS SKÓRTÓW I OZNACZEŃ

ACN	ang. <i>Acetonitrile</i>	Acetonitryl
BTZ	ang. <i>Benzothiadiazole</i>	Benzotiadiazol
BSeZ	ang. <i>Benzoselenadiazole</i>	Benzoselenadiazol
CE	ang. <i>Coloration efficiency</i>	Wydajność barwienia
COF	ang. <i>Covalent Organic Framework</i>	Kowalencyjny szkielet organiczny
CV	ang. <i>Cyclic Voltammetry</i>	Woltamperometria cykliczna
$\Delta\%T$	ang. <i>Optical Contrast</i>	Kontrast optyczny
DPV	ang. <i>Differential Pulse Voltammetry</i>	Woltamperometria pulsowa różnicowa
EC	ang. <i>Electrochromic</i>	Elektrochromowy
EDOT	ang. <i>3,4-Ethylenedioxythiophene</i>	3,4-Etylenodioksytiofen
FTO	ang. <i>Fluorine-doped tin oxide</i>	Tlenek cyny domieszkowany fluorem
HEC	ang. <i>Hybrid electrochromic configuration</i>	Hybrydowe urządzenia elektrochromowe
ICT	ang. <i>Intramolecular Charge Transfer</i>	Wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku
ITO	ang. <i>Indium tin oxide</i>	Tlenek indowu – cynowy
IVCT	ang. <i>Intervalence Charge Transfer</i>	Interwalencyjny transfer ładunku
LLCT	ang. <i>Ligand-to-Ligand Charge Transfer</i>	Transfer ładunku ligand $\rightarrow$ ligand
LMCT	ang. <i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i>	Transfer ładunku ligand $\rightarrow$ metal
MLCT	ang. <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>	Transfer ładunku metal $\rightarrow$ ligand
MOF	ang. <i>Metal-Organic Framework</i>	Szkielet metalo-organiczny
OD	ang. <i>Optical Density</i>	Gęstość optyczna
OFET	ang. <i>Organic Field-Effect Transistor</i>	Organiczny tranzystor polowy
OLED	ang. <i>Organic Light-Emitting Diode</i>	Organiczna dioda emitujących światło
OPV	ang. <i>Organic Photovoltaic</i>	Organiczne ogniwo fotowoltaiczne
PANI	ang. <i>Polyaniline</i>	Polianilina
PC	ang. <i>Propylene Carbonate</i>	Węglan propylenu
PEDOT	ang. <i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i>	Poli(3,4-etylenodioksytiofen)
PPy	ang. <i>Polypyrrole</i>	Polipirol
PT	ang. <i>Polythiophene</i>	Politiofen
PSS	ang. <i>Polystyrene Sulfonate</i>	Sulfonian Polistyrenu
PVB	ang. <i>Polyvinyl Butyral</i>	Poliwinylobutyral
py	ang. <i>Pyridine</i>	Pirydyna
RMS	ang. <i>Root Mean Square</i>	Średnia kwadratowa

TBAPF₆ ang. *Tetrabutylammonium Hexafluorophosphate*

Heksafluorofosforan tetrabutyloamoniowy

TBTB ang. *1,3,5-tri(1-methyl-4,4'-bipyridinium bromide)-2,4,6-trimethyl benzene*

1,3,5-tri(1-metylo-4,4'-bipirynyobromek)-2,4,6-trimetylo benzeno

THF ang. *Tetrahydrofuran*

Tetrahydrofuran

TPB ang. *Tetraphenylbenzidine*

Tetrafenylobenzydyna

TPA ang. *Triphenylamine*

Trifenyloamina

UV ang. *Ultraviolet*

Ultrafiolet

STRESZCZENIE

Niniejsza praca obejmuje trzy publikacje z listy filadelfijskiej, które dotyczą związków typu wiologenów oraz soli pirydyniowych i ich pochodnych pirydynowych jako potencjalnych materiałów do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych. Badania koncentrowały się na otrzymaniu grupy wiologenów zawierających różne grupy jako jednostki mostkujące *N*-podstawione pierścienie pirydynowe oraz zbadanie ich właściwości elektrochromowych. Zaprojektowano związki zarówno w kształcie gwiazdy (tzw. *star-shaped*) zawierające trzy *N*-podstawione pierścienie pirydynowe, jak i związki liniowe zawierające dwa *N*-podstawione pierścienie pirydynowe, a także monopodstawione sole pirydyniowe i ich pochodne pirydynowe. Oczekiwano, że wprowadzenie do cząsteczki wiologenu różnego rodzaju jednostek elektroaktywnych takich jak trifenyloamina, benzotiadiazol lub benzoselenadiazol spowoduje, że zaprojektowane związki będą wykazywać odwracalne zmiany koloru zarówno w procesie katodowym jak i anodowym.

Pierwszą grupę wiologenów rozgałęzionych stanowiły związki zawierające 1,3,5-trójpodstawiony benzen oraz trifenyloaminę. Kolejną grupę stanowiły związki liniowe zawierające w swej budowie *N*-podstawione pierścienie pirydynowe połączone grupą mostkującą: 2,1,3-benzotiadiazolem (BTZ) oraz 2,1,3-benzoselenadiazolem (BSeZ). Modyfikacja pierścieni pirydynowych w wiologenach liniowych była również ukierunkowana na funkcjonalizację grupami zawierającymi wiązania podwójne (grupy styrenowe) co umożliwiło przeprowadzanie fotopolimeryzacji i otrzymanie cienkich warstw liniowych poliwiologenów. Zbadane poliwiologeny zawierające w rdzeniu benzotiadiazol oraz benzoselenadiazol stanowią pierwszy przykład użycia pochodnych styrenu w fotopolimeryzacji materiałów elektrochromowych. Dokonano również syntezy i charakterystyki nowych niesymetrycznych monopodstawionych soli pirydyniowych, pirydynowych pochodnych oraz ich polimerów zawierających w rdzeniu BTZ i BSeZ połączonych z grupą trifenyloaminową oraz łańcuchem heksylowym, które są przykładem związków donorowo-akceptorowych.

Charakterystyka materiałów obejmowała różne metody spektroskopowe, elektrochemiczne, spektroelektrochemiczne oraz luminescencyjne (w przypadku wybranych związków). Badania mają stanowić rozszerzenie aktualnej wiedzy na temat wiologenów, soli pirydyniowych i pochodnych pirydyny oraz właściwości elektrochromowych. Otrzymane wyniki dotyczące nowych materiałów wpisują się w aktualny trend badań nad materiałami do zastosowań w elektronice i wskazują na potencjał aplikacyjny zastosowania otrzymanych i zbadanych związków w urządzeniach zmieniających kolor.

ABSTRACT

This work is based on three articles and focuses on viologens, pyridinium salts, and pyridine derivatives as potential materials for electrochromic applications. The research was aimed at obtaining a series of viologens containing various bridging units between *N*-substituted pyridine rings and investigating their electrochromic properties. Both star-shaped derivatives containing three *N*-substituted pyridine rings and linear compounds incorporating two *N*-substituted pyridine rings were designed, along with mono-substituted pyridinium salts and their pyridine derivatives. It was expected that the introduction of different redox-active units such as triphenylamine, benzothiadiazole (BTZ), or benzoselenadiazole (BSeZ) into the viologen structure would induce reversible color changes under both cathodic and anodic conditions, providing electrochromic behavior.

The first group of star-shaped viologens consisted of derivatives containing a 1,3,5-trisubstituted benzene and triphenylamine core. The second group included linear viologens with *N*-substituted pyridine rings linked by BTZ or BSeZ bridging units. The modification of pyridine rings in linear viologens was also directed toward their functionalization with double-bond-containing groups (styrene units). The obtained BTZ- and BSeZ-based polyviologens represent the first reported example of using styrene-derived units for the photopolymerization of electrochromic materials. New non-symmetric mono-substituted pyridinium salts, pyridine derivatives, and their polymers containing BTZ or BSeZ cores connected to the triphenylamine and hexyl chains were also synthesized and characterized, representing donor–acceptor-type compounds.

The characterization involved spectroscopic, electrochemical, spectroelectrochemical, and, for selected compounds also luminescence analysis. The studies expand the current knowledge of viologens, pyridinium salts, and pyridine derivatives in the context of electrochromism. The results obtained fit within the recent research trends in functional materials for electronics and indicate the potential application of the synthesized and studied compounds in color-changing devices.

DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA W TRAKCIE STUDIÓW

Autor niniejszej pracy rozpoczął działalność naukową w roku 2017 podczas I roku studiów licencjackich, kiedy dołączył do grupy badawczej prof. UAM dr hab. Moniki Wałęsy-Chorab w Zakładzie Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych, gdzie brał udział w projekcie realizowanym w ramach grantu SONATA (nr 2016/21/D/ST5/01631) pt. „*Metalopolimeryczne filmy kompleksów metali przejściowych jako aktywne warstwy do zastosowań elektrochromowych*”. Projekt koncentrował się na opracowaniu nowych kompleksów jonów metali przejściowych, badaniu ich właściwości elektrochromowych oraz możliwości potencjalnego zastosowania jako warstw aktywnych w urządzeniach zmieniających kolor. Udział w tym projekcie pozwolił mu zdobyć pierwsze doświadczenia w zakresie syntezy organicznej, elektrochemii i spektroelektrochemii, a także ukierunkował jego zainteresowania naukowe. Efektem badań doktoranta w projekcie były cztery publikacje opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej (*Dalton Trans.* 2020, *Coord. Chem. Rev.* 2019, *RSC Adv.* 2017 i *Electrochim. Acta* 2017).

W roku akademickim 2017/2018, autor zdobywał również doświadczenie w zakresie katalizy i chemii metaloorganicznej prowadząc badania w grupie Prof. dr hab. Piotra Pawlucia w ramach projektu OPUS (nr UMO2016/23/B/ST5/00177), którego celem było opracowanie nowych katalizatorów hydrometalacji alkenów i alkinów.

W okresie studiów licencjackich autor prezentował swoje wyniki badań podczas międzynarodowych konferencji naukowych. W 2018 roku przedstawił poster na konferencjach: *Chemistry Beyond Nature* w Poznaniu oraz *Oxygenalia IV* w Wilnie (Litwa). W 2019 roku zaprezentował wyniki badań w formie komunikatu ustnego na *XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry* w Smolenicach (Słowacja) oraz poster podczas *French-Polish Chemistry Congress* w Paryżu (Francja).

Przełomowym momentem było uzyskanie w sierpniu 2020 roku finansowania w ramach programu *Diamantowy Grant* (projekt nr DI2019/0164/49). Tematyka projektu dotyczyła syntezy i charakterystyki wiologenów jako materiałów funkcjonalnych do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych. Było to poszerzenie tematyki, gdyż do tego momentu autor koncentrował się głównie na syntezie i charakterystyce kompleksów metali przejściowych i ligandów typu hydrazonów. Równolegle z rozpoczęciem realizacji projektu *Diamantowy Grant* autor przygotowywał i obronił w czerwcu 2021 roku pracę magisterską pt. „*Synteza i badanie właściwości elektrochromowych kompleksów jonów metali przejściowych z ligandem typu hydrazonu*”. Wyniki uzyskane w ramach tej pracy zostały opublikowane

w trakcie I roku studiów doktoranckich w czasopiśmie *ChemPhysChem* (2022). Rozpoczęcie badań nad wiologenami wyznaczyło natomiast nowy etap działalności naukowej autora, który stał się podstawą tematyki podejmowanej w niniejszej rozprawie doktorskiej.

WSTĘP LITERATUROWY

1. Materiały funkcjonalne w elektronice

Obecnie elektronika stała się już nieodzownym elementem codziennego życia. Bardzo trudno wyobrazić sobie funkcjonowanie bez urządzeń mobilnych i komputerów, a także bez jej zastosowania w przemyśle, energetyce, inteligentnych systemach sterowania czy medycynie. Początkowo elektronika opierała się na wykorzystaniu materiałów nieorganicznych, w tym krzemu, który od drugiej połowy XX wieku stanowił główny element tranzystorów oraz układów scalonych. Wraz z postępem technologicznym zaczęto dostrzegać ograniczenia materiałów krzemowych, takie jak trudności w dalszej miniaturyzacji, wysokie koszty produkcji i ograniczony wybór materiałów.[1]

W przeciwieństwie do tradycyjnej elektroniki opartej na krzemie lub germanie, elektronika organiczna koncentruje się na większej miniaturyzacji i skalowalności, obniżeniu kosztów produkcji oraz możliwości modyfikacji struktury związków, co pozwala dostosować właściwości materiału do konkretnych zastosowań.[1,2] W połowie lat 80. XX wieku zaczęto wykazywać duże zainteresowanie badaniami nad elektroniką opartą na związkach organicznych. Przełomowe odkrycie nastąpiło w 1977 roku, kiedy to Hideki Shirakawa, wraz z Alanem MacDiarmidem i Alanem Heegerem wykazali zdolności przewodzące poliacetylenowi, który po domieszkowaniu uzyskiwał przewodnictwo porównywalne z metalami.[3] Za to osiągnięcie w 2000 roku naukowcy otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. To odkrycie znacznie przyspieszyło rozwój badań nad optoelektroniką, prowadząc do powstania pierwszych organicznych diod emitujących światło (OLED),[4] organicznych ogniw fotowoltaicznych (OPV)[5] oraz organicznych tranzystorów polowych (OFET).[6] Zastąpienie materiałów nieorganicznych przez elektroaktywne związki organiczne w takich urządzeniach jak na przykład diody elektroluminescencyjne czy ogniwa fotowoltaiczne umożliwiło tworzenie innowacyjnych rozwiązań w dziedzinie optoelektroniki. Obecnie można dostosowywać właściwości fizyczne i chemiczne materiałów organicznych do określonych potrzeb aplikacyjnych np. zmiany koloru światła emitowanego[7] lub absorbowanego,[8] sterowania przepuszczalnością światła,[9] kontrolowaniem emisji,[10] regulacją temperatury,[11] lepkości[12] czy właściwościami mechanicznymi.[13]

Tak wiele modyfikacji umożliwia tworzenie i projektowanie coraz to nowych materiałów tzw. inteligentnych (ang. *smart materials*), które mają zdolność do odwracalnych zmian właściwości w zależności od zewnętrznych czynników, takich jak temperatura, światło czy impuls

elektryczny. Termin „materiały inteligentne” został wprowadzany do literatury na przełomie lat 80-90. XX wieku, kiedy to zaczęto stopniowo odkrywać materiały funkcjonalne zdolne do odpowiedzi na zewnętrzny bodziec.[14] Ze względu na charakter zmian i reakcji na bodziec wśród materiałów inteligentnych można wyróżnić wiele grup w tym: zmieniające kolor, [15,16] emitujące światło,[17,18] zmieniające kształt lub wielkość,[19] zmieniające temperaturę,[20] materiały samogrupujące się[21] i samonaprawiające się[22] czy ciecze o zmiennej lepkości.[23]

W interesującej grupie znajdują się wspomniane materiały zmieniające kolor, czyli chromogeniczne, które mają zdolność do odwracalnej zmiany właściwości optycznych pod wpływem określonego czynnika.[24] Zmiany optyczne wynikają przede wszystkim z modyfikacji struktury molekularnej oraz zmiany stanów redoks materiału, co prowadzi do modyfikacji właściwości absorpcyjnych lub emisyjnych materiału. Do grupy takich materiałów możemy zaliczyć następujące materiały:

1. Biochromowe – zmieniają barwę w zależności od obecności cząsteczek lub czynników biologicznych[25]
2. Chemochromowe – zmieniają kolor w zależności od bodźca chemicznego (obecności określonej substancji chemicznej, zmiany pH lub oddziaływań pomiędzy substancją a rozpuszczalnikiem)[26]
3. Elektrochromowe – zmieniają właściwości optyczne pod wpływem przyłożonego potencjału elektrycznego[27]
4. Fotochromowe – zmieniają barwę pod wpływem promieniowania świetlnego[28]
5. Magnetochemowe – zmieniają kolor pod wpływem pola magnetycznego[29]
6. Mechanochemowe (piezochromowe) – zmieniają właściwości optyczne w wyniku działania impulsu mechanicznego[30]
7. Termochromowe – zmieniają barwę pod wpływem temperatury[31]

Wśród przedstawionych materiałów duże znaczenie aplikacyjne w elektronice przypisuje się materiałom elektrochromowym. Odwracalna zmiana barwy w wyniku przyłożenia napięcia elektrycznego czyni je atrakcyjnymi dla nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych. Właściwości tych materiałów omówiono szczegółowo w dalszej części pracy.

2. Elektrochromizm

2.1 Wprowadzenie

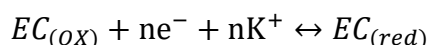
Elektrochromizm to zjawisko polegające na odwracalnej zmianie właściwości optycznych w wyniku przepływu napięcia elektrycznego, który powoduje zmiany redoks w strukturze materiału.[32] Efekt ten może obejmować zmiany w szerokim zakresie barw, a także modulację intensywności absorpcji, co umożliwia przejście materiału z formy przezroczystej do przyciemnionej. Zjawisko to stanowi podstawę działania wielu współczesnych urządzeń wykorzystujących technologię wyświetlaczy. Pierwsza obserwacja zjawiska elektrochromizmu została udokumentowana w 1969 roku przez S. K. Deba, który wykazał zmianę zabarwienia w cienkich warstwach tlenku wolframu(VI) po przyłożeniu napięcia.[33] Później, w roku 1973 został opisany mechanizm, dzięki któremu zachodzi widoczny efekt elektrochromowy będący wynikiem procesów redoks w materiale elektrochromowym.[34] Podstawą zjawiska jest przyłożenie napięcia, które wymusza odwracalny przepływ elektronów i jonów do materiału elektrochromowego, w ten sposób generując nowy stan utleniony, neutralny bądź zredukowany materiału. W efekcie powoduje to zmianę absorpcji światła w zakresie ultrafioletowym, widzialnym lub bliskiej podczerwieni, a tym samym zmianę właściwości optycznych badanego materiału.[35]

Od lat 80. XX wieku zainteresowanie potencjalnymi materiałami elektrochromowymi znacząco wzrosło i oprócz początkowo licznych badań nad związkami nieorganicznymi[36–38] zaczęto również badać organiczne cząsteczki, w tym polimery przewodzące,[39,40] cząsteczki o małej masie,[41,42] a także związki koordynacyjne[43–45] czy materiały hybrydowe.[46,47] Wiele związków chemicznych (materiałów) jest stosowanych jako aktywne warstwy w urządzeniach zmieniających kolor. Do tej pory materiały elektrochromowe w postaci cienkich warstw możemy znaleźć jako główny komponent w „inteligentnych” oknach i lustrach,[48,49] technologii wyświetlaczy odbiciowych o niskiej rozdzielczości,[50,51] elektronicznych papierach (ang. *e-papers*),[52,53] elektronice ubieralnej[54,55] oraz technologii adaptacyjnego kamuflażu wojskowego.[56,57]

2.2 Mechanizm zjawiska elektrochromowego i zasada działania urządzeń elektrochromowych

Mechanizm elektrochromizmu opiera się na elektrochemicznych reakcjach utleniania i redukcji zachodzących w materiale, które powodują zmiany jego struktury elektronowej, skutkujące modyfikacją widma absorpcji i obserwowaną zmianą barw. W przypadku

większości materiałów konieczne jest utrzymanie stałego napięcia, aby zachować określony kolor, odpowiadający stanowi utlenionemu, neutralnemu lub zredukowanemu. Istnieją jednak materiały działające dzięki tzw. efektowi pamięci optycznej (ang. *memory effect*), w których kolor można utrzymać niemal bez koniecznego przyłożenia potencjału elektrycznego.[58,59] W zależności od rodzaju użytego materiału możemy mechanizm elektrochromizmu tłumaczyć na kilka sposobów, jednak ogólną reakcję związku elektrochromowego można przedstawić następującym równaniem:



$EC_{(ox)}$ – materiał elektrochromowy w stanie utlenionym

$EC_{(red)}$ – materiał elektrochromowy w stanie zredukowanym

$n e^{-}$ – liczba elektronów

$n K^{+}$ – liczba kationów np. H^{+} , Li^{+} , K^{+}

Najczęściej dochodzi do wprowadzania (iniekcji) lub wyciągnięcia (ekstrakcji) ładunku do lub z materiału elektrochromowego, co w rezultacie powoduje odwracalną zmianę transmitancji i widoczną zmianę kolorów.[60] W przypadku tlenków metali elektrochromizm polegać może na interkalacji lub deinterkalacji jonów metali lub protonów. Na przykład jony litu interkalują (wnikają) do sieci krystalicznej tlenku wolframu, jednocześnie elektrony są wprowadzane do materiału, aby zachować neutralność ładunku. W wyniku redukcji stopnia utlenienia wolframu (z W^{6+} do W^{5+}) następuje zmiana koloru materiału z przezroczystego na niebieski.[61] W przypadku polimerów organicznych takich jak np. polianilina, politiofen, poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT) pod wpływem przyłożonego napięcia zachodzi iniekcja lub ekstrakcja ładunku do lub z π -sprzężonych wiązań materiału, co prowadzi do generowania polaronów lub bipolaronów, a tym samym przesunięcia maksimum absorpcji pasma, co odpowiada zmianie koloru.[62,63]

Urządzenie elektrochromowe to złożona, wielowarstwowa struktura, w której co najmniej jedna warstwa materiału jest zdolna do odwracalnej zmiany koloru w wyniku wprowadzania lub usunięcia ładunku.[64] W skład typowego urządzenia elektrochromowego (ang. *electrochromic device* – EC) wchodzi: warstwa materiału elektroaktywnego, dwie przezroczyste elektrody będące materiałem przepuszczającym światło (np. szkłem) pokrytym

tlenkiem indowu-cynowym (ITO) lub tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem (FTO) oraz warstwa żelu elektrolitycznego. Działanie przykładowego urządzenia elektrochromowego typu „*smart windows*” można prześledzić na podstawie Rysunku 1., które zmienia swoją przezroczystość oraz zabarwienie pod wpływem napięcia prądu. To urządzenie składa się z cienkich warstw elektrochromowych tlenku wolframu(VI) oraz błękitu pruskiego naniesionych na przewodzące elektrody ITO, a elektrolitem jest jonoprzewodzący polimer PVB.[65]



Rysunek 1. Elektrochromizm urządzenia typu *smart windows* zawierające tlenek wolframu(VI) oraz błękit pruski jako elektroaktywne materiały elektrochromowe oraz jonoprzewodzący elektrolit polimerowy PVB.[65]

Gdy następuje przyłożenie ujemnego potencjału zachodzi redukcja, w wyniku której jony litu interkalują w materiał powodując zmianę stopnia utlenienia wolframu z W^{6+} na W^{5+} w rezultacie zmieniając kolor z bezbarwnego na niebieski. Następuje przepływ elektronów i jonów między elektrodami. Na drugiej elektrodzie z warstwą błękitu pruskiego zachodzi wówczas proces utlenienia, które przeciwnie powoduje odbarwianie koloru i powrót do przezroczystej szyby.

2.3 Parametry chrakteryzujące zjawisko

Do oceny przydatności materiałów elektrochromowych pod kątem urządzeń zmieniających kolor można wyróżnić kilka ważnych parametrów charakteryzujących to zjawisko. Podstawą działania jest odwracalność koloru, a kluczowe parametry to:

- kontrast elektrochromowy ($\Delta\%T$) – zmianę barwy materiału można opisać za pomocą widma absorpcji, w którym intensywność światła pochłanianego przy odpowiedniej długości fali służy do przedstawienia widma absorpcji/transmitancji. Na podstawie widma należy obliczyć różnicę transmitancji materiału będącego w dwóch różnych stanach redoks – odbarwionym (ang. *bleached*) i zabarwionym (ang. *colored*) według równania:

$$\Delta T = T_b - T_c$$

T_b – transmitancja w stanie odbarwionym, T_c – transmitancja w stanie zabarwionym

Im wyższa wartość różnicy transmitancji (kontrastu elektrochromowego) tym lepsze właściwości elektrochromowe badanego materiału.

- Czas przełączania – to czas wymagany do zmiany z jednego stanu redoks (zabarwionego) w drugi (odbarwiony) i odwrotnie. Do obliczeń czasów przełączania materiału należy uwzględnić czas potrzebny do osiągnięcia 90% całkowitej zmiany transmitancji między stanami zabarwionym i odbarwionym.
- Stabilność elektrochromową – ilość odwracalnych cykli redoks, którym ulega materiał lub urządzenie bez wyraźnego ubytku kontrastu koloru ($\Delta\%T$) wskutek powtarzających się procesów barwienia i odbarwienia.
- Wydajność barwienia (CE) – parametr obliczany jest jako stosunek zmiany gęstości optycznej (ΔOD) materiału oraz ilości ładunku wprowadzonego do warstwy elektrochromowej zgodnie z równaniem:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q_d}$$

Zmiana gęstości optyczna (ΔOD) jest obliczana jako logarytm stosunku transmitancji materiału w stanie odbarwionym (T_b) i zabarwionym (T_c):

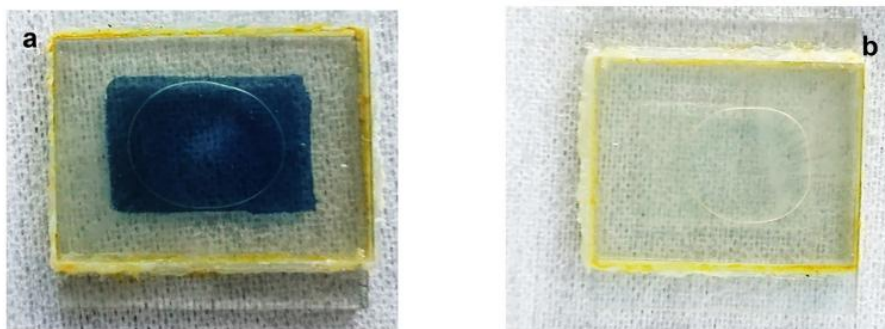
$$\Delta OD = \log \left(\frac{T_b}{T_c} \right)$$

Im mniej wprowadzanego ładunku powodującego wyraźną zmianę optyczną tym efektywniejsza praca materiału lub urządzenia elektrochromowego.[66–68]

2.4 Materiały elektrochromowe i ich zastosowanie

Wśród związków nieorganicznych pod kątem właściwości elektrochromowych oprócz najbardziej przebadanego tlenku wolframu w tym obszarze - WO_3 , zbadano wiele substancji takie jak tlenek niklu (NiO),[69] tlenki wanadu (VO_x),[70] dwutlenek tytanu (TiO_2)[71] oraz błękit pruski.[72] Istnieją również możliwe modyfikacje materiałów nieorganicznych w formie nanomateriałów lub domieszkowanych pochodnych nieorganicznych, lub z defektem w sieci krystalicznej w celu poprawy właściwości elektrochromowych. Na przykład Kim i inni zbadali właściwości tlenku wolframu oraz wpływ domieszkowania hafnem na jego właściwości. Skonstruowali oni prototypowe urządzenie elektrochromowe z wykorzystaniem warstwy WO_3 domieszkowanej hafnem (Rysunek 2), w rezultacie osiągając odwracalną zmianę koloru

między stanem utlenionym (bezbarwnym) oraz zredukowanym (niebieskim), szybkie czasy przełączania i wysoką stabilność elektrochromową. Tak zbudowane urządzenie działa na zasadzie podobnej do komercyjnych urządzeń typu ang. *smart windows* (inteligentne okna), które mogą być zastosowane w nowoczesnych energooszczędnych budynkach.[73]



Rysunek 2. Urządzenie elektrochromowe zawierające WO_3 domieszkowany hafnem jako materiał elektrochromowy w stanie utlenionym (po lewej) i zredukowanym (po prawej).[73]

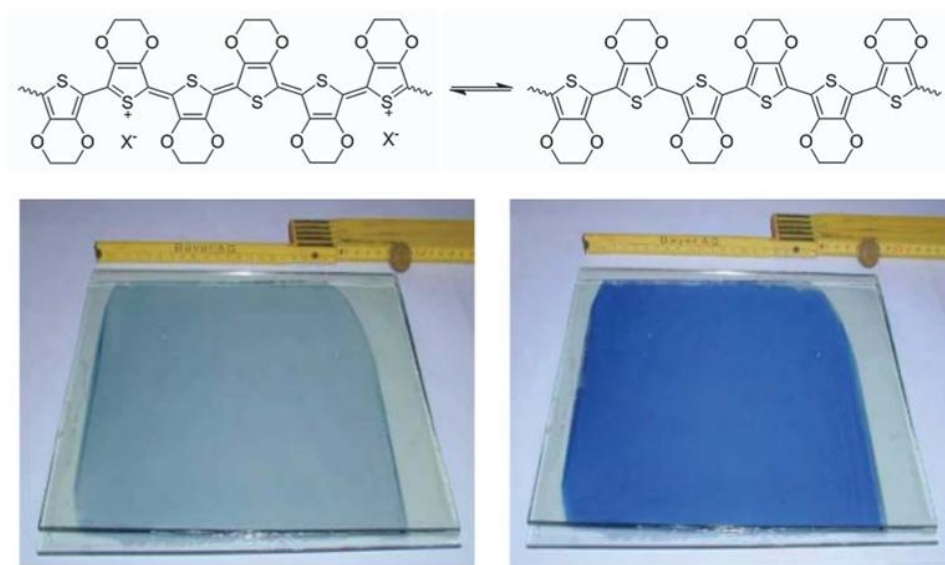
Modyfikacja właściwości elektrochromowych jest również możliwa poprzez domieszkowanie jonami litu cienkiej warstwy tlenku niklu jako warstwy elektroaktywnej. Okazuje się, że domieszkowane jonami litu warstwy Li-NiO wykazują zwiększony kontrast pomiędzy stanami redoks ($\Delta T \approx 66,5\%$ w porównaniu do NiO $\Delta T \approx 44,8\%$) oraz lepszą wydajność barwienia. Badanie przejść redoks zostało wykonane w roztworze elektrolitu 1,0 M LiClO_4 w węglanie propylenu (PC), w zakresie potencjałów od -1,5 V (odbarwienie) do +1,5 V (zabarwienie) względem elektrody referencyjnej Ag/AgCl.[74]



Rysunek 3. Zmiany redoks warstwy Li-NiO w stanie zredukowanym (po lewej) i utlenionym (po prawej).[74]

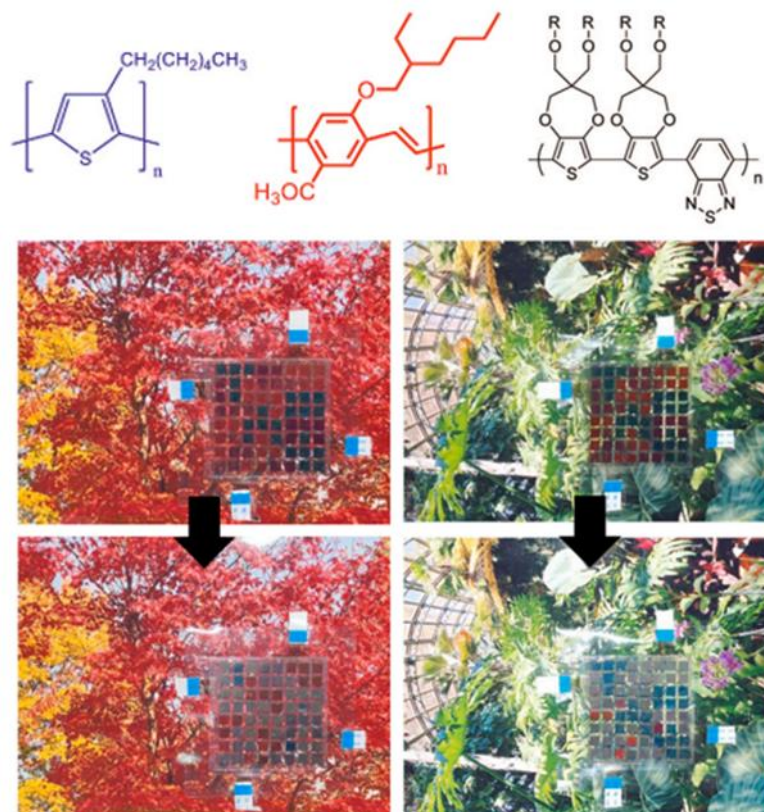
Polimery przewodzące stanowią kolejny przykład materiałów, które mogą pełnić funkcję warstw elektroaktywnych w zastosowaniach elektrochromowych. Cienkie warstwy polimerowe otrzymane różnymi metodami polimeryzacji ze względu na unikalne właściwości przewodzące i optyczne oraz łatwość modyfikacji ich struktury mają duży potencjał aplikacyjny jako alternatywa dla materiałów nieorganicznych. Polimery mogą być wykorzystane do tworzenia różnych wzorów w wielobarwnych wyświetlaczach elektrochromowych. Wiele cząsteczek stabilizowanych rezonansem, w wyniku reakcji chemicznych lub elektrochemicznych, może tworzyć trwałe, elektroaktywne warstwy polimerów przewodzących takie jak polianilina (PANI), poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT), polipirol (PPy) politiofen (PT).[75–77] Zmiany barw polimerów zachodzą po usunięciu lub insercji elektronów do neutralnego polimeru, w wyniku czego polimer może ulegać utlenianiu lub redukcji. Procesy te określane są jako domieszkowanie *p* („*p-doping*”) oraz domieszkowanie *n* („*n-doping*”). Utworzenie w ten sposób dodatnio lub ujemnie naładowanych cząstek, polaronów i bipolaronów, powoduje zmiany strukturalne w sprzężonym szkielecie polimeru, co prowadzi do powstania nowych poziomów energetycznych i związanych z nimi zmian kolorów.[78] Polimery, jak i organiczne cząsteczki o mniejszej masie mogą składać się z elementów donorowych[79] lub donorowo-akceptorowych.[80] Większość grup stosowanych w tej klasie związków ma zdolność do absorbowania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletu lub światła widzialnego, co umożliwia obserwowanie zmian barwnych pod wpływem przyłożonego potencjału. Jednostki donorowe stabilizują dodatnie ładunki powstające podczas utlenienia. Przykładami grup elektronodonorowych mogą być: 3,4-etylenodioksytiofen (EDOT),[81] karbazol,[82] piren,[83] tiofen,[84] czy trifenyloamina (TPA).[85] Grupy elektronoakceptorowe stosowane jako organiczne jednostki w materiałach elektrochromowych przyciągają elektrony umożliwiając występowanie przejść przeniesienia ładunku (ang. *charge-transfer*), ze względu na niezajęty orbital jednostki akceptorowej.[86,87] Przykładowe akceptory w związkach typu donor-akceptor to: benzotiadiazol (BTZ),[88] benzoselenadiazol (BSeZ),[89] benzooksadiazol,[90] benzimidazol,[91] benzenotriazol,[92] oraz naftalenodiimid.[93]

PEDOT–PSS, czyli poli(3,4-etylenodioksytiofen) z sulfonianem polistyrenu jest przykładowym materiałem zastosowanym jako przewodząca warstwa polimerowa w urządzeniu elektrochromowym. Materiał ten wykazuje zmianę koloru pod wpływem przyłożonego napięcia z jasnoniebieskiej na intensywnie ciemnoniebieski, co umożliwia jego zastosowanie w oknach elektrochromowych (Rysunek 4).[94]



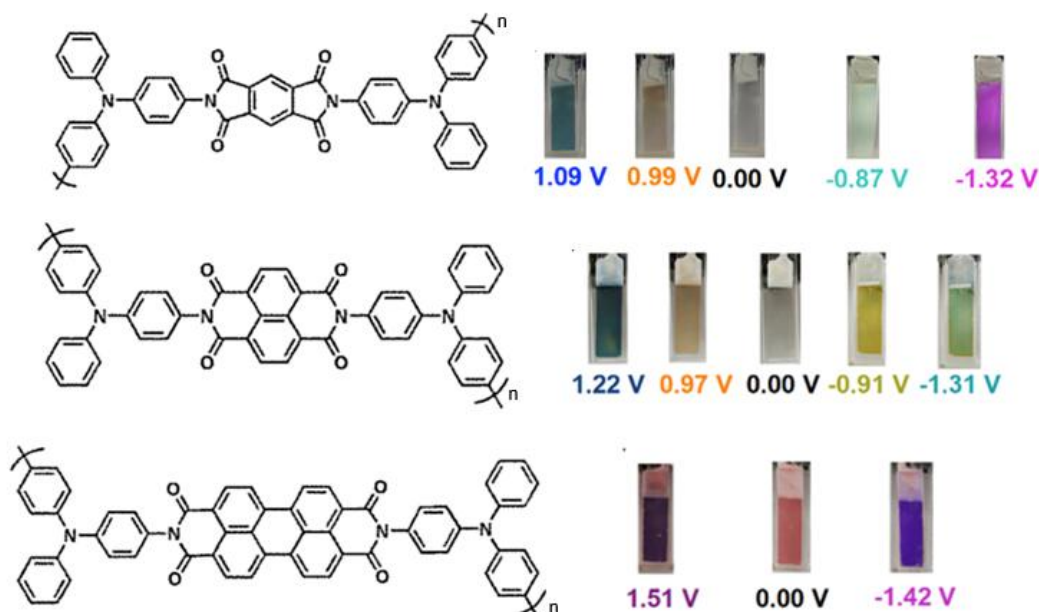
Rysunek 4. Urządzenia elektrochromowe BAYTRON® zawierające PEDOT/PSS jako materiał elektrochromowy w stanie utlenionym (po lewej) i neutralnym (po prawej).[94]

Koo i inni wykorzystali polimery elektrochromowe do tworzenia wzorów wyświetlaczy dla adaptacyjnego kamuflażu. Stworzono elastyczny układ składający się m.in. z polimeru 3-heksylotiofenu-2,5-diolowego, polimeru 2-metoksy-5-(2-etylheksyloxy)-1,4fenyłowinyłowy czy polimeru zawierającego w rdzeniu 3,4-bis(2-etyloheksylooksy)tiofen oraz 2,1,3-benzotiadiazol. Urządzenie może pracować przy niskim napięciu, charakteryzuje się doskonałą stabilnością, szybkim przełączaniem kolorów oraz wysoką trwałością w warunkach odkształceń mechanicznych, takich jak ściskanie i rozciąganie.[95]



Rysunek 5. Wzory strukturalne polimerów oraz zdjęcia systemu dynamicznego kamuflażu na różnych tłach, prezentujące jego aktywne właściwości adaptacyjne.[95]

Hsiao i Chen otrzymali i zbadali multielektrochromowe właściwości różnych poliimidów z rdzeniami aryliindimidowymi i grupami trifenyloaminowymi.[96] Obecność jednostek TPA nadaje monomerom zdolność do elektropolimeryzacji utleniającej, obejmującej elektrochemiczne utlenienie oraz tworzenie wiązań węgiel-węgiel w wyniku reakcji pomiędzy kationorodnikami grup trifenyloaminowych. W dalszej kolejności powstają dimery – jednostki tetrafenylobenzydyny (TPB), a następnie wydłużenie łańcucha i formowanie cienkiej warstwy polimeru na powierzchni elektrody.[97] Ambipolarne polimery elektrochromowe wykazują odwracalne zmiany optyczne podczas utleniania fragmentów donorowych i redukcji grup akceptorowych w szerokim spektrum barw (Rysunek 6), co czyni je użytecznymi materiałami do zastosowań w wyświetlaczach elektrochromowych.[96]

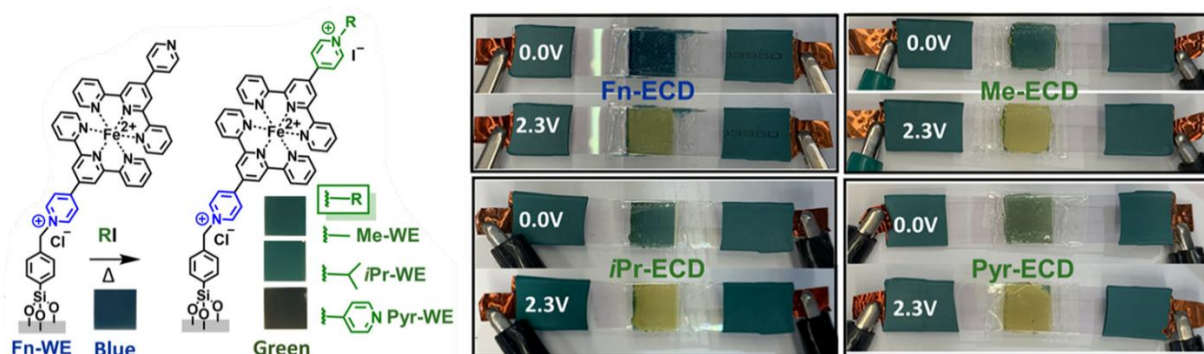


Rysunek 6. Wzory strukturalne polimerów pochodnych bis(triphenyloamino)-diimidów oraz zdjęcia przedstawiające właściwości elektrochromowe cienkich warstw polimerów naniesionych na powierzchnię ITO.[96]

Kolejną klasą związków elektroaktywnych, które są stosowane jako potencjalne materiały elektrochromowe są kompleksy metali przejściowych[98–100] oraz polimery koordynacyjne.[101–103] Zmiany barwne materiałów są możliwe ze względu na przejścia elektronowe typu d-d oraz procesy przeniesienia ładunku, które mogą zachodzić z jonu metalu do liganda (ang. *metal-to-ligand charge transfer*, MLCT), z liganda do jonu metalu (ang. *ligand-to-metal charge transfer*, LMCT), pomiędzy ligandami (ang. *ligand-to-ligand charge transfer*, LLCT) lub pomiędzy dwoma centrami metalicznymi w wyniku tzw. interwalencyjnego transferu ładunku (ang. *intervalence charge transfer*, IVCT).[104–107] Procesom redoks może ulegać zarówno atom centralny, jak i ligand lub ligandy związane z metalem. Modyfikacje właściwości elektrochromowych związków koordynacyjnych metali przejściowych oraz polimerów koordynacyjnych mogą wynikać ze zmian w strukturze liganda oraz wyborze odpowiedniego jonu metalu. Ilość dostępnych stanów redoks zależy od liczby jonów metalu obecnych w strukturze monomeru. Zwiększenie liczby centrów metalicznych w cząsteczce umożliwia uzyskanie potencjalnie większej liczby kolorów w wyniku procesów redoks.[108]

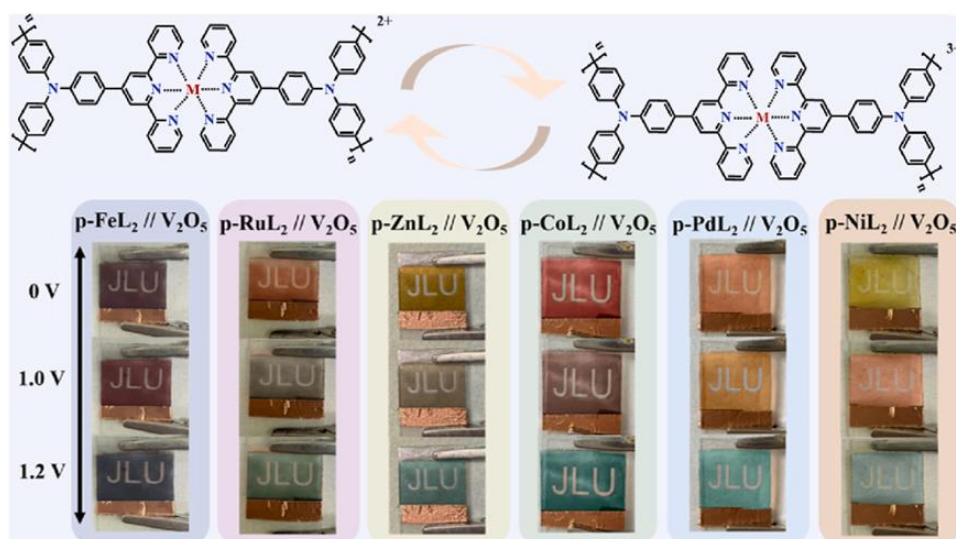
Laschuk i inni opracowali materiały elektrochromowe oparte na związkach metaloorganicznych.[109] Cztery kompleksy żelaza(II) z ligandem 4'-(pirydynyl)-2,2':6',2''-

terpirydynowym, naniesione na warstwę ITO zawierające różne podstawniki ($-\text{CH}_3$, $-\text{iPr}$, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) przy pierścieniu pirydynowym, wykazywały odwracalne zmiany kolorów. Zmiany barw materiałów – pomiędzy odcieniami zieleni, żółci i szarości – wynikające z procesów redoks $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o charakterze MLCT wskazują, że materiały te mogą być przydatne w kamuflażu wojskowym.



Rysunek 7. Schemat przedstawiający przygotowanie materiału elektrochromowego na elektrodzie pracującej oraz wzory strukturalne funkcjonalizowanych kompleksów żelaza(II) (po lewej). Zmiany barw urządzeń elektrochromowych (po prawej).[109]

Z kolei wykorzystanie grup trifenyloaminowych połączonych z ligandem terpirydynowym skoordynowanych z różnymi jonami metali przejściowych: Fe^{2+} , Ru^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} oraz Pd^{2+} prowadzi do powstania serii polimerów koordynacyjnych wykazujących zróżnicowane, wielobarwne zmiany koloru (Rysunek 8).[110]



Rysunek 8. Schemat przejść redoks w polimerach koordynacyjnych w zależności od jonu metalu oraz zdjęcia urządzeń elektrochromowych zawierających te polimery w różnych stanach redoks.[110]

Opracowano warstwowe, hybrydowe urządzenia elektrochromowe zawierające polimery koordynacyjne i tlenek wanadu(V), które wykazywały wysoką stabilność, wydajność barwienia oraz kontrast optyczny.

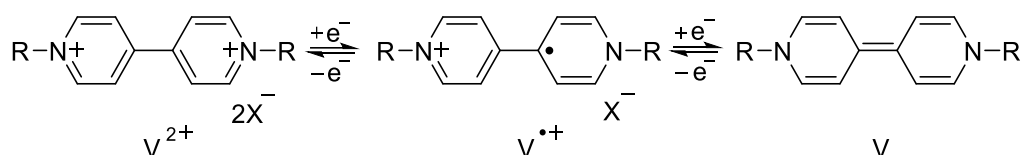
Wśród bogatej biblioteki związków chemicznych stosowanych jako materiały elektrochromowe szczególną uwagę cieszą się również wiologeny oraz ich pochodne, które zostały omówione w dalszej części pracy.

3. Wiologeny

3.1 Wprowadzenie

Jedną z grup związków organicznych wykazujących właściwości elektrochromowe są wiologeny (ang. *viologens*), czyli organiczne 1,1'-dipodstawione sole 4,4'-bipirydyniowe. Nazwa „wiologeny” wywodzi się od fioletowego zabarwienia (ang. *violet*) odkrytego przez Mickaelisa i Hilla już w latach 30. XX wieku.[111] Podczas badań naukowcy odkryli, że substancja rozpuszczona w wodzie, po dodaniu hydrosulfitu sodu i amoniaku ulega redukcji i zmienia kolor z bezbarwnej na fioletową. Pierwszym odkrytym wiologenem był najprostszy metylowiologen – parakwat, czyli dichlorek 1,1'-dimetylo-4,4'-bipirydyniowy stosowany jako herbicyd, który wykazuje różne kolory w zależności od stopnia utlenienia. Ze względu na różne zabarwienia w stanie utlenionym, zredukowanym oraz neutralnym związek był stosowany jako wskaźnik redoks.[112]

Jedną z najważniejszych cech wiologenów jest możliwość występowania w kilku stabilnych stanach redoks, na przykład prosty, liniowy wiologen modyfikowany różnymi grupami organicznymi może występować w postaci dikationu (V^{2+}), kationorodnika ($V^{\bullet+}$) lub formy neutralnej (V) (Rysunek 9).[113]



Rysunek 9. Schemat przedstawiający trzy odwracalne stany redoks konwencjonalnych wiologenów.

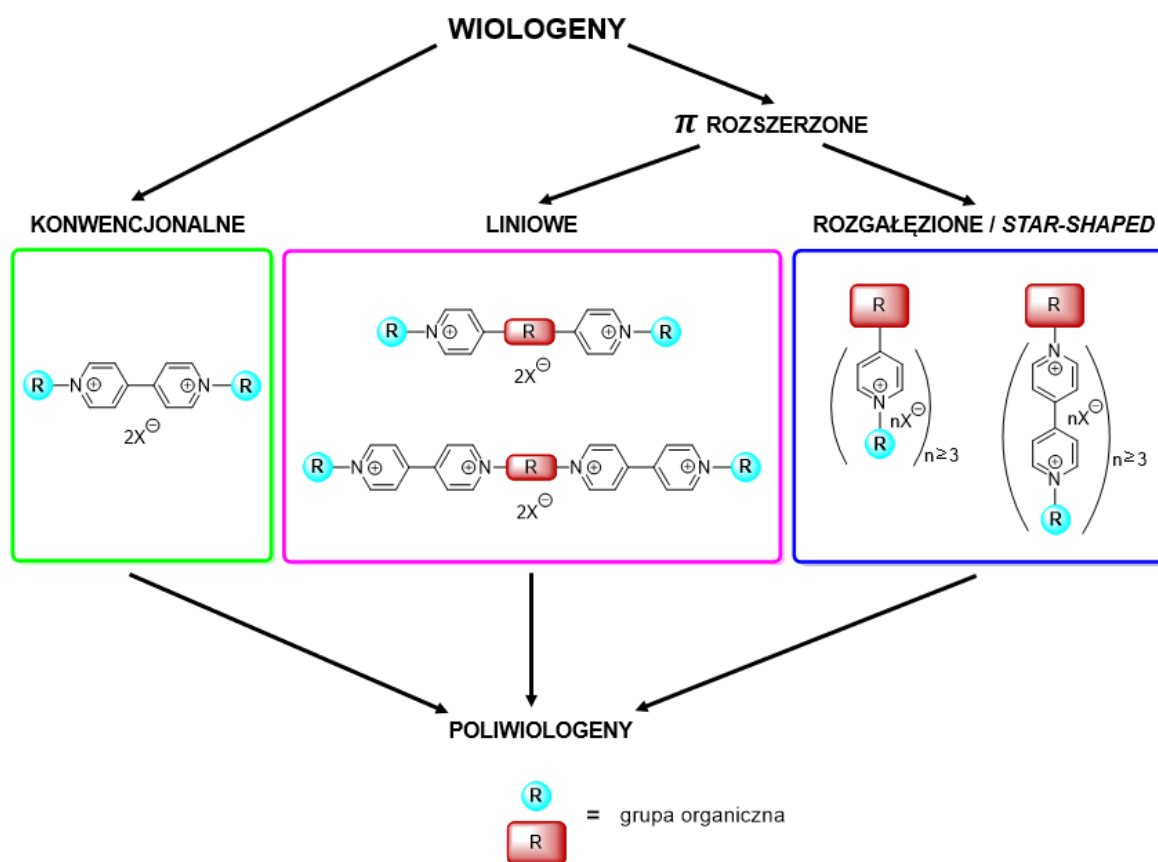
Transfer elektronów pomiędzy stanami redoks jest szybki, ponieważ proces ten powoduje niewielkie zmiany strukturalne. W zależności od rodzaju podstawnika na atomach azotu w cząsteczce wiologenu, zmiany barwne mogą zachodzić podczas redukcji formy dikationu

(V^{2+}) dając intensywnie zabarwiony kationorodnik ($V^{\cdot+}$), którego stabilność wynika z delokalizacji niesparowanego elektronu wzdłuż sprzężonego układu π w obrębie rdzenia bipirydyniowego. Następnie redukcja formy $V^{\cdot+}$ prowadzi do utworzenia neutralnej formy wiologenu i kolejnej zmiany koloru materiału. Intensywność barwy formy zredukowanej wiologenu jest związana z wewnątrzcząsteczkowym transferem ładunku pomiędzy atomami azotu.[114] Zastosowanie różnych podstawników przy atomach azotu pozwala modyfikować poziomy energetyczne orbitali, dlatego na przykład formy zredukowane prostych wiologenów liniowych zawierających grupy cyjanofenylowe wykazują intensywnie zieloną barwę kationorodnika, a wiologeny z podstawnikami fenyłowymi przyjmują zabarwienie ciemnoczerwone.[115] Barwa form redoks wiologenu może także zależeć od rodzaju przeciwjonu, który wpływa na stopień oddziaływań międzycząsteczkowych. Stwierdzono również, że zmiana podstawnika na atomach azotu wiologenu prowadzi do modyfikacji właściwości elektrochromowych otrzymywanych związków.[116,117]

3.2 Rodzaje wiologenów

Wiologeny można klasyfikować ze względu na rodzaj i układ połączenia pierścieni pirydynowych (Rysunek 10).[118] Najprostszy układ wiologenu to konwencjonalny wiologen o symetrycznej budowie 1,1'-dialkilowych lub 1,1'-diarylowych soli 4,4'-bipirydyniowych. W takich związkach podstawniki przy atomach azotu mogą być identyczne lub istnieje możliwość modyfikacji, w której jedna z grup podstawionych do azotu różni się od drugiej, co pozwala uzyskać niesymetryczne wiologeny.[119] W ostatnich latach interesującym kierunkiem badań obok zastosowań wiologenów stało się poszukiwanie modyfikacji rozszerzenia sprzężenia w strukturze wiologenów, co znacząco zmienia właściwości związków w porównaniu z klasycznym układem bezpośrednio połączonych pierścieni pirydynowych.[120,121] Wiologeny ze względu na dość sztywny, π elektronowy układ mogą być modyfikowane poprzez wstawienie różnych jednostek aromatycznych lub heteroaromatycznych pomiędzy dwa pierścienie pirydynowe uzyskując w ten sposób liniowy typ wiologenu będący układem o rozszerzonym sprzężeniu π . Do tej pory otrzymano różne układy rdzeni stanowiących połączenia mostkowe pierścieni pirydynowych jak na przykład rdzenie aromatyczne jedno, wielopierścieniowe lub heterocykliczne, które można zastosować w procesie samoorganizacji supramolekularnej,[122,123] molekularnych maszynach,[124] systemach magazynowania energii,[125] czy organice elektronicznej.[126] Wiologeny zawierające centralny rdzeń będący aromatycznym bądź heterocyklicznym układem łączącym się z co najmniej trzema pierścieniami pirydynowymi zaliczamy do wiologenów

rozgałęzionych o rozszerzonym sprzężeniu π . Struktura takich wiologenów przypomina w kształcie gwiazdę (ang. *star-shaped*) i ze względu na większą liczbę *N*-podstawionych pierścieni pirydynowych związki te mogą ulegać większej liczbie procesów utleniania/redukcji w porównaniu do liniowych wiologenów, a tym samym wykazywać większą ilość kolorów podczas elektrochemicznego utleniania/redukcji.[127] Przykładem rdzeni wykorzystywanych do syntezy związków wiologenów rozgałęzionych są grupy m.in. 2,4,6-trimetylo benzenu,[128] trifenylaminy,[129] triazyny,[130] tetra-2,3,5,6-benzenu,[131] tiofenu,[132] tetratiafulwalenu,[133] pirenu,[134] heksafenilobenzenu czy porfiryny.[135]



Rysunek 10. Schemat przedstawiający podział wiologenów.

Jedną z grup należących do wiologenów są polimery zawierające w swojej strukturze jednostki 4,4'-bipirydyniowe w konwencjonalnym lub o rozszerzonym sprzężeniu π zwane poliwiologenami.[136] Związki te mogą tworzyć liniowe lub bardziej usieciowane struktury. Fragmenty wiologenu mogą znajdować się zarówno w głównym łańcuchu polimeru lub jako grupy boczne. Pierwsze polimery wiologenów otrzymywano w reakcji Menshutkina pomiędzy 4,4'-dipirydyną i dihalogenoalkanami lub dihalogenoaryloalkanami.[137] Materiały

te wykazywały właściwości redoks charakterystycznych dla wiologenów, ale ich warstwy polimerowe były dość kruche i trudne do zastosowania. Projektowanie struktur poliwiologenów polega na wykorzystywaniu różnych długości i rodzaju łącznika pomiędzy pierścieniami pirydynowymi oraz pozycji podstawienia w wiologenach. Monomery zawierające grupy wiologenów poddaje się różnym metodom polimeryzacji np. rodnikowej, polikondensacji czy elektropolimeryzacji. Istnieje również grupa wiologenów typu dendrymerów z makrocząsteczkowymi związkami zawierającymi liczne fragmenty wiologenów przyłączonych do rozgałęzionej struktury dendrymerów, które również można zaklasyfikować do grupy polimerów. Rozmiar dendrymerów może być kontrolowany poprzez dobranie długości łańcucha molekularnego monomeru opartego na wiogenu.[138]

3.3 Synteza wiologenów

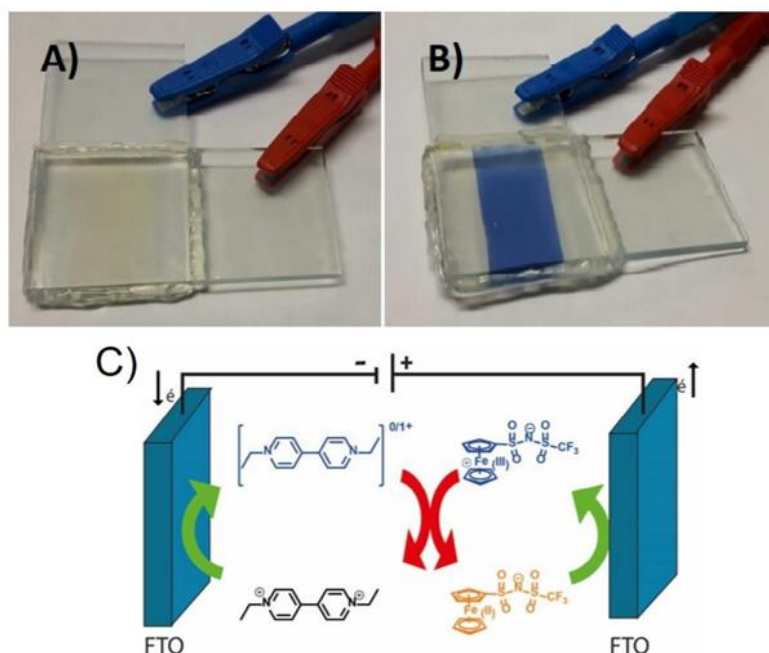
Najbardziej klasyczną i ogólną metodą syntezy wiologenów jest reakcja *N*-alkilowania lub *N*-arylowania 4,4'-bipirydyny lub pierścieni pirydynowych łączących się mostkiem poprzez grupę funkcyjną. W tym celu używa się odpowiedniego halogenku alkilowego lub arylowego, a reakcję prowadzi się najczęściej w rozpuszczalnikach polarnych, takich jak acetonitryl, aceton, DMF w podwyższonej temperaturze.[139] W zależności od liczby pierścieni pirydynowych, w wyniku reakcji substytucji nukleofilowej powstaje kationowa forma wiogenu (dikationu, trikationu, itp.). Inną metodą otrzymywania wiologenów jest reakcja Zincke'a, reakcja sprzęgania redukcyjnego czy *N*-acylacja. W reakcji Zincke'a związek pirydynowy przekształca się w sól pirydynową (tzw. sól Zincke'a) w wyniku reakcji z 2,4-dinitrochlorobenzenem. Następnie powstała sól reaguje z aminą pierwszorzędową, prowadząc do otrzymania odpowiedniego *N*-alkilowo- lub *N*-arylowo-podstawionego wiogenu.[140,141] Poza wiogenu o niskiej masie opracowano również ich polimerowe formy – poliwiogeny, które można otrzymać różnymi metodami. Oprócz polimeryzacji rodnikowej, polikondensacji czy elektropolimeryzacji, poliwiogeny można otrzymać poprzez jednostopniową reakcję (ang. *one-pot synthesis*) 4,4'-bipirydyny z dihalogenowanymi alkanami.[142] Tą metodą Bhowmik i inni otrzymali wiele polimerów o różnym podstawieniu pierścienia pirydynowego oraz długości łańcucha alkilowego.[143] Innym przykładem syntezy poliwiologenów jest otrzymanie sprzężonych π poliwiologenów z *p*-fenylenodiaminy lub *p*-aminoacetanilidu i soli *p*-fenylenowej bis(4,4'-(2,6-difenylo-piryliowej)).[144] Yamaguchi i inni zastosowali reakcję Zincke'a do otrzymania wiologenów służących do modyfikacji liniowych i sieciowanych polimerów.[145] Poliwiogeny mogą również powstać przez elektropolimeryzację monomeru zawierającego grupy funkcyjne zdolne do polimeryzacji na

powierzchni elektrody pracującej. Jako pierwsi tę metodę opisali Tomokazu i inni, którzy z powodzeniem dokonali elektropolimeryzacji tribromku 1,3,5-tris(4'-cyjano-1'-metylopirydyniowy)-2,4,6-trimetylo-benzenowego otrzymując poliwiologen na elektrodzie ITO.[146]

3.4 Wiologeny jako materiały elektrochromowe

Wiologeny, ze względu na właściwości elektronoakceptorowe, łatwość modyfikacji struktury chemicznej, możliwość występowania w stabilnych formach redoks oraz odwracalnych zmian kolorów, są interesującymi związkami do badań w szerokim spektrum zastosowań, takich jak systemy magazynowania energii,[147] czujniki,[148] maszyny molekularne,[149] czy urządzenia elektrochromowe.[150] Konwencjonalne wiologeny charakteryzują się stosunkowo niskim potencjałem redoks, ulegając procesom redukcji przy ujemnych potencjałach. Różne formy redoks wiologenów można przypisać odpowiednim sygnałom elektrochemicznym, które identyfikuje się przy użyciu metod, takich jak woltamperometria cykliczna. Dla przykładu, metylowiologen ulega odwracalnej, dwustopniowej elektroredukcji, przechodząc z formy dikationu do formy obojętnej przy potencjałach połówkowych $E_{1/2} = -0,83 \text{ V}$ i $-1,25 \text{ V}$ zarejestrowanych względem układu ferrocenu (Fc/Fc^+) w acetonitrylowym roztworze NBu_4PF_6 jako elektrolicie podstawowym.[151] Właściwości tych związków przekładają się na zainteresowanie ich wykorzystania jako potencjalnych materiałów elektrochromowych. Właściwości elektrochromowe wiologenów można modyfikować poprzez funkcjonalizację atomów azotu pierścieni pirydynowych różnymi grupami funkcyjnymi oraz dobór odpowiednich przeciwjonów.[152]

Przykładem zastosowania prostego, konwencjonalnego wiologenu w urządzeniu elektrochromowym jest etylowiologen, który po połączeniu z ferrocenową cieczą jonową ($[\text{FcNTf}]^-$) pełni funkcję elektroaktywnej warstwy przewodzącej. Przyłożenie napięcia elektrycznego powoduje elektrootlenienie centrów ferrocenu oraz jednocześnie elektroredukcję dikationu wiologenu do formy kationorodnika, co prowadziło do pojawienia się niebieskiego koloru (Rysunek 11). Skonstruowane urządzenie elektrochromowe charakteryzowało się kontrastem koloru wynoszącym $\Delta T \sim 40\%$ pomiędzy stanami redoks, kilkusekundowymi czasami przełączania oraz wysoką stabilnością około 1000 cykli bez wyraźnej degradacji materiału elektrochromowego.[153]



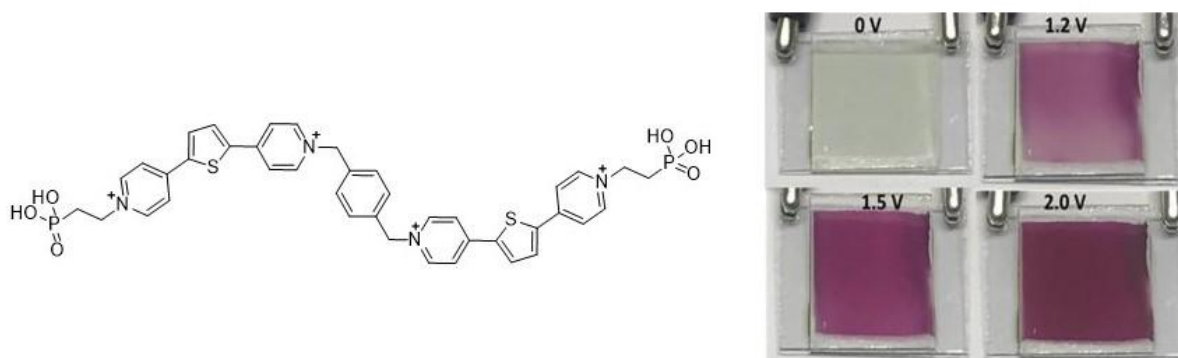
Rysunek 11. Urządzenie elektrochromowe A) w stanie odbarwionym przy potencjale 0 V, B) w stanie zabarwionym przy potencjale +2,0 V, (C) Schemat pracy urządzenia wykorzystującego ciecz jonową opartą na ferrocenie oraz etylowiologen jako materiał elektrochromowy.[153]

N,N'-diarylowe fosfowiologeny, ze względu na obecność rdzenia o rozszerzonym układzie π oraz sfunkcjonalizowanych atomów azotu grupami metylofenylowymi oraz *p*-fluorobenzenowymi również wykazują odwracalne zmiany barwy w skonstruowanym prototypowym urządzeniu elektrochromowym. Układ składa się z acetonitrylowego roztworu badanego związku wprowadzonego pomiędzy elektrody FTO. Dla dwóch różnych fosfowiologonów zaobserwowano zmiany kolorów: bezbarwny $\rightleftharpoons$ zielony $\rightleftharpoons$ żółty oraz żółty $\rightleftharpoons$ fioletowy $\rightleftharpoons$ żółto-brązowy stosując wąski zakres potencjałów (Rysunek 12).[154]



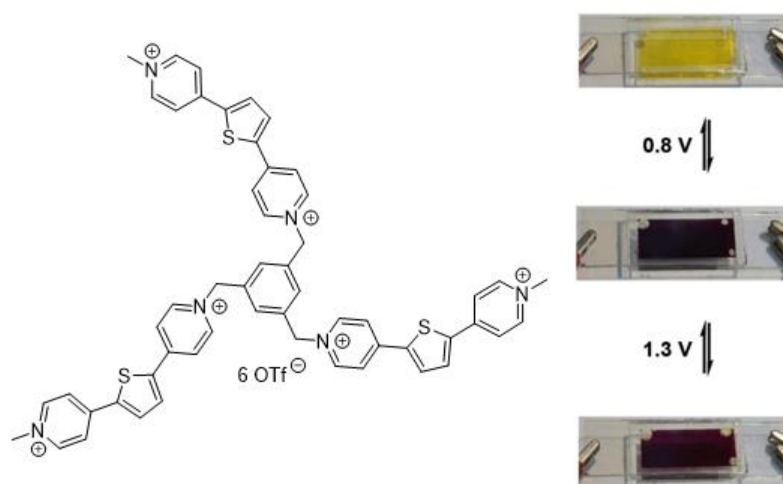
Rysunek 12. Właściwości elektrochromowe fosfowiologonów w zależności od rodzaju podstawnika na atomach azotu.[154]

Innym przykładem jest liniowy wiologen o budowie akceptor-donor-akceptor (A-D-A) zawierający dwa pierścienie tiofenu oraz mostek 1,4-fenyleno-bis-metylenowy pomiędzy pierścieniami pirydynowymi wykazał odwracalne zmiany koloru z bezbarwnej na karmazynowy (Rysunek 13). Wykazano, że struktura typu akceptor–donor–akceptor nie tylko stabilizuje kationorodnik, który odpowiada za zabarwienie materiału, lecz również zmniejsza przerwę energetyczną przejścia π – π^* . Dodatkowo, wprowadzenie grup fosforanowych modyfikujących pierścienie pirydynowe wiologenu wspomaga transfer elektronów między grupami fosforanowymi i wiologeniem, a także stabilizuje powstające formy rodnikowe wiologenu. Skonstruowane urządzenie elektrochromowe zawierające liniowy wiologen charakteryzowało się wysokim kontrastem koloru (72,2%) i dobrą stabilnością.[155]



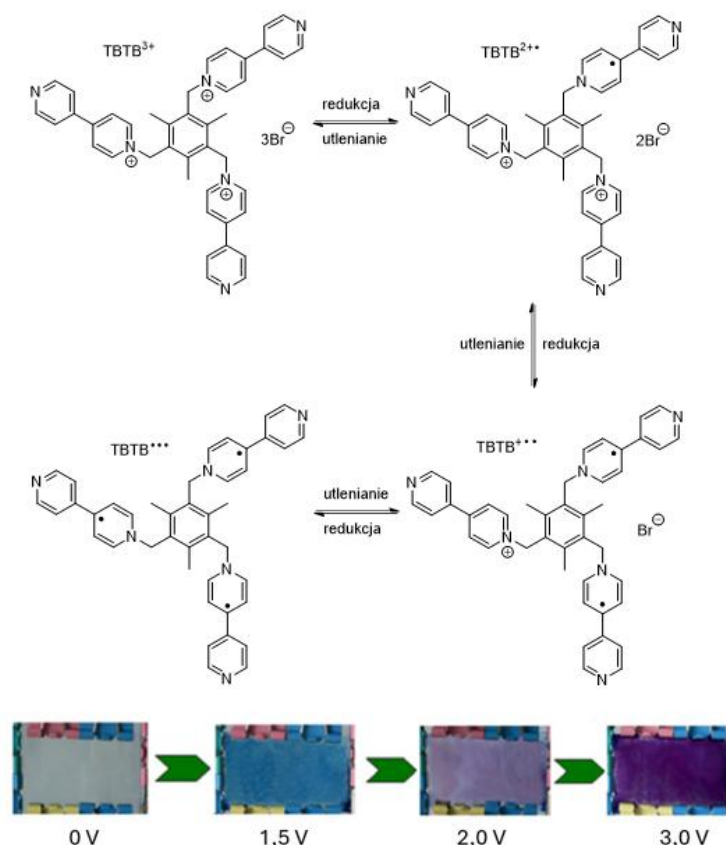
Rysunek 13. Właściwości elektrochromowe liniowego wiologenu o budowie akceptor-donor-akceptor.[155]

Yan i inni otrzymali wiologen typu *star-shaped* zawierający w centralnym rdzeniu 1,3,5-fenyl oraz pierścienie tiofenowe pomiędzy kolejnymi pierścieniami pirydynowymi. Rozgałęziony wiologen został umieszczony pomiędzy elektrodami ITO w prototypowym urządzeniu, które wykazywało trzy kolory zależne od przyłożonego napięcia. Przy potencjale +0,8 V kolor urządzenia zmieniał się z jasnożółtego na ciemnofioletowy, który wynikał z procesu redoks ze zmiany z formy kationowej do rodnikowej, a po zwiększeniu napięcia do +1,3 V urządzenie miało barwę fioletową, co wynikało z powstania formy neutralnej wiologenu (Rysunek 14).[128]



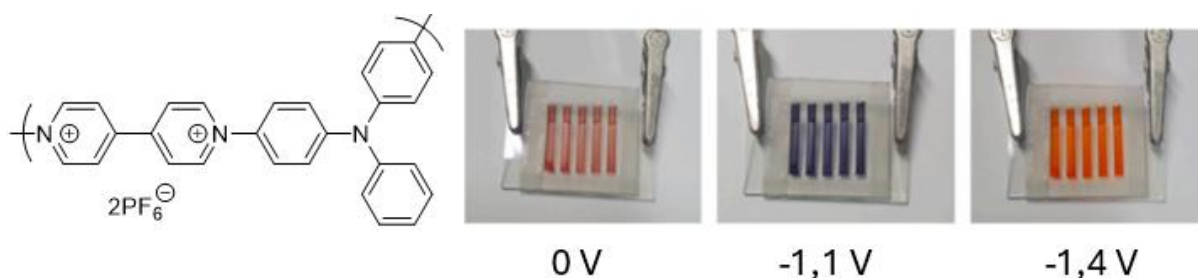
Rysunek 14. Wzór strukturalny rozgałęzionego wiologenu zawierającego w centralnym rdzeniu jednostkę 1,3,5-fenyłu i pierścienie tiofenowe pomiędzy kolejnymi pierścieniami pirydynowymi oraz właściwości elektrochromowe urządzenia zbudowanego z wykorzystaniem tego materiału.[128]

Innym przykładem wiologenu rozgałęzionego użytego jako materiał elektrochromowy była pochodna 4,4'-bipirydyny – 1,3,5-tri(1-metylo-4,4'-bipirydyniobromek)-2,4,6-trimetylo benzenu (TBTB). Po zbadaniu jego właściwości elektrochemicznych przy użyciu woltamperometrii cyklicznej oraz spektroelektrochemii UV-Vis skonstruowano urządzenie, które charakteryzowało się odwracalnymi zmianami koloru – od bezbarwnego poprzez niebieski, fioletowo-niebieski, aż po fioletowo-czerwony – w zakresie potencjałów od 0 V do +3,0 V. W urządzeniu o strukturze warstwowej procesy zmiany koloru wynikają z kolejnych etapów redukcji kationowych form TBTB, które są sprzężone z utlenianiem heksacyjanożelazianu(II) potasu (Fcy(II) → Fcy(III)). Redukcja form TBTB (trikation TBTB³⁺ → dikationorodnik TBTB^{(2+)(•)} → dirodnik kationu TBTB^{(2+)(•)} → trirodnik TBTB^(3•)), zachodzi zgodnie z mechanizmem przedstawionym na Rysunku 15.[127] Przykład ten pokazuje, że większa liczba *N*-podstawionych pierścieni pirydynowych uczestniczy w większej liczbie procesów utleniania/redukcji, a tym samym materiał może wykazywać większą ilość kolorów podczas elektrochemicznego utleniania i redukcji.



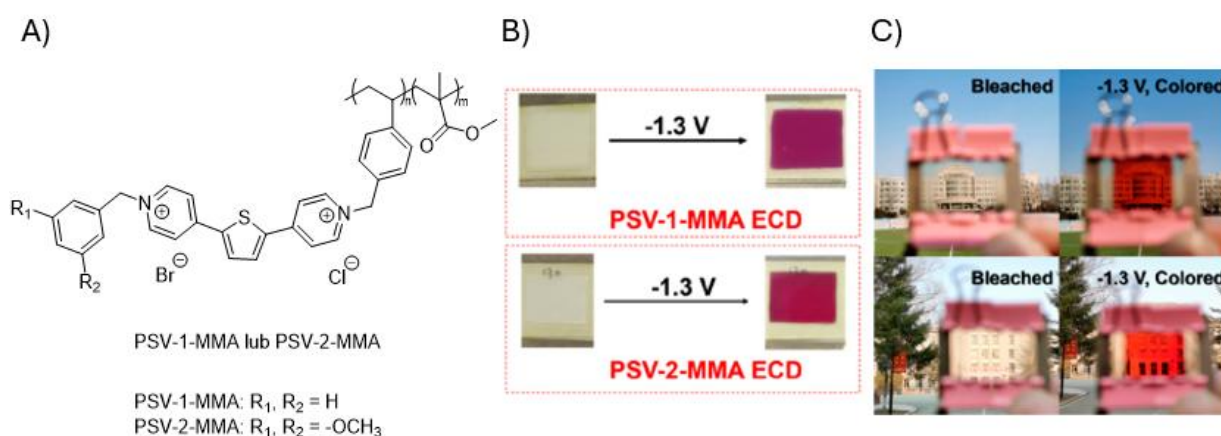
Rysunek 15. Mechanizm przedstawiający stany redoks wiologenu *star-shaped* TBTB podczas utleniania/redukcji oraz zmiany barwne zachodzące w urządzeniu elektrochromowym po przyłożeniu odpowiedniego napięcia.[127]

Poprzez modyfikację podstawników aktywnych w procesach redoks i wytworzenie cienkich warstw polimerowych na powierzchni elektrody pracującej, poliwiologeny stają się atrakcyjną grupą materiałów do zastosowań elektrochromowych. Przykładem jest poliwiologen zawierający w łańcuchu głównym trifenyloaminę, który wykazywał trzy odwracalne zmiany kolorów w zależności od przyłożonego napięcia. Stan dikationu polimeru był koloru magenta, zabarwienie niebieskie pojawiło się natomiast w wyniku redukcji dikationu do kationorodnika przy potencjale -1,1 V, a z kolei elektroredukcja kationorodnika do formy neutralnej powodowała zmianę koloru warstwy na pomarańczową (Rysunek 16).[156]



Rysunek 16. Wzór strukturalny poliwiologenu zawierającego grupę trifenyloaminową oraz barwy otrzymanego materiału w różnych stanach redoks.[156]

Cheng i inni otrzymali heterocykliczne poliwiologeny z rdzeniem tiofenu, który wzmacnia sprzężenie pierścieni pirydynowych oraz zwiększa charakter donorowy związku, jednocześnie zmniejszając potencjały elektroredukcji materiałów. Polimery wykazały odwracalne zmiany koloru z bezbarwnej przy potencjale 0 V na purpurową dla materiału oznaczonego jako PSV-1-MMA oraz na czerwoną dla PSV-2-MMA (Rysunek 17) po przyłożeniu potencjału -1,3 V. Zabarwienie poliwiologenów jest związane odwracalnymi procesami redukcji i utlenienia, czyli przejściami z formy dikationu ($PSV-1-MMA^{2+}$ lub $PSV-2-MMA^{2+}$) do kationorodnika ($PSV-1-MMA^{(+)}$ lub $PSV-2-MMA^{(+)}$) lub odwrotnie z kationorodnika do dikationu. Dzięki szybkim czasom odbarwienia i zabarwienia, wysokiej wydajności barwienia oraz również bardzo dobrej stabilności, poliwiologeny zostały użyte do konstrukcji prototypowych urządzeń elektrochromowych (Rysunek 17).[157]



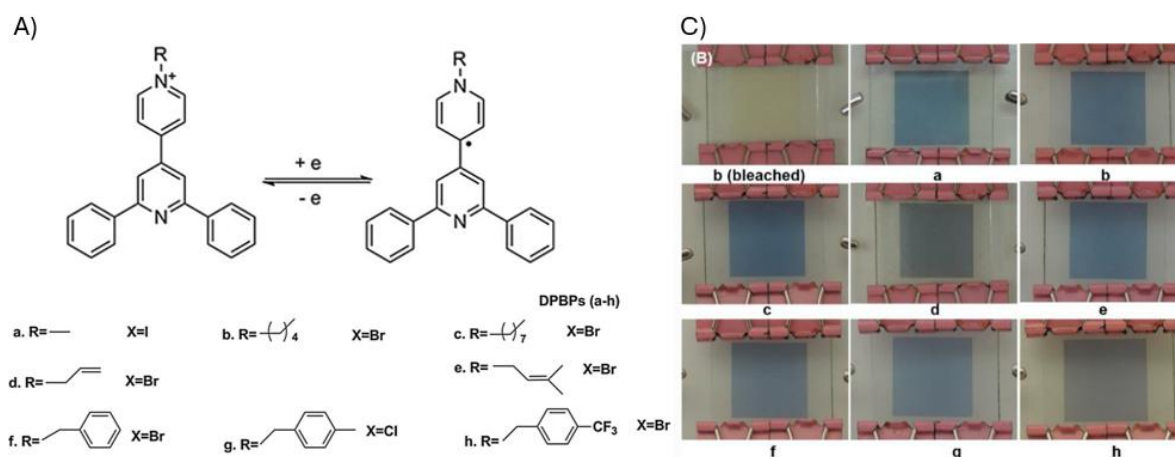
Rysunek 17. A) Wzór strukturalny poliwiologenów z rdzeniem tiofenu B) Właściwości elektrochromowe polimerów naniesionych na powierzchnię elektrody ITO C) Prototypowe działanie szyb elektrochromowych o wymiarach 2,0 cm × 2,0 cm zawierających poliwiologeny.[157]

3.5 Sole i pochodne pirydynowe jako materiały elektrochromowe

Sole pirydyniowe oraz pochodne pirydynowe to grupy związków szczególnie związanych z wiologenami. Klasyczne wiologeny, będące 1,1'-dialkilowymi lub 1,1'-diaryłowymi solami 4,4'-bipirydyniowymi, otrzymuje się z 4,4'-bipirydyli jako związku prekursorowego. Do atomu azotu w pierścieniu pirydyny w łatwy sposób mogą przyłączać się kwasy Lewisa tworząc sole pirydyniowe. Reakcja substytucji nukleofilowej halogenków alkilowych lub aryłowych prowadzi do otrzymania ładunku dodatniego w pierścieniu pirydynowym, co zwiększa reaktywność soli w reakcjach redukcji i utlenienia. W przypadku halogenków aryłowych przeprowadzenie reakcji alkilowania pirydyny jest zazwyczaj utrudnione, chyba że w pierścieniu aromatycznym obecne są grupy o charakterze silnie elektronoakceptorowym lub zastosowane zostaną rygorystyczne warunki reakcji. Projektowanie układów opartych na czwartorzędowym kationie pirydyniowym stanowi wyzwanie dla kierunku badań w obszarze chemii molekularnej ukierunkowanej na badania elektrochemiczne. Właściwości pochodnych pirydynowych mogą być bowiem modyfikowane przez stopień delokalizacji układu π , sposób połączenia pierścieni pirydynowych, charakter podstawnika przy atomie azotu czy rodzaj łączącego mostka między grupami pirydynowymi (jeśli występuje). Powszechnie oprócz wprowadzania pomiędzy pierścienie pirydynowe rozszerzeń sprzężenia π , można również sfunkcjonalizować na przykład jeden z pierścieni pirydynowych uzyskując monopodstawioną sól pirydyniową. Połączenie fragmentów elektronodonorowych i/lub elektronoakceptorowych z jednostkami pirydynowymi umożliwia projektowanie soli pirydyniowych o dobrze zdefiniowanych właściwościach redoks, co umożliwia wykorzystanie ich nie tylko w zastosowaniach elektrochromowych, ale również stosowanie w barwnikach,[158] czujnikach,[159] surfaktantach,[160] katalizie[161] lub jako składki aktywne w farmaceutykach.[162]

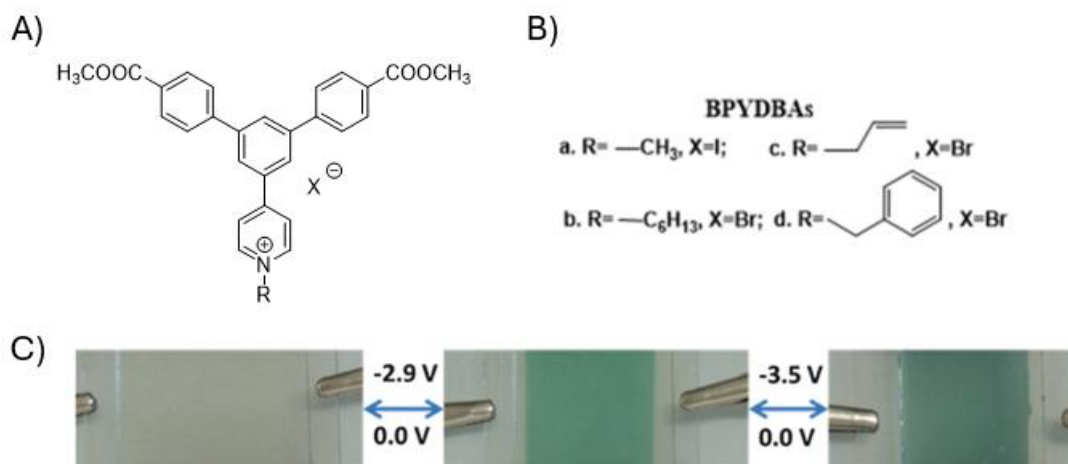
Materiały elektrochromowe oparte na monopodstawionych solach pirydynowych stanowią ciekawą alternatywę dla związków wiologenowych. Podobieństwo we właściwościach redoks wynika z możliwej jednoelektronowej redukcji formy kationu do formy rodnikowej. Transfer ładunku wewnątrz cząsteczki pomiędzy azotami jest szybki i powoduje małe zmiany strukturalne. Dla przykładu, rozgałęzione monopodstawione sole pirydyniowe (ang. *star-shaped*) zawierające różne grupy alkilowe, alkenylowe i aryłowe ulegają elektroredukcji z formy mono-kationu do formy rodnikowej, czemu towarzyszy zmiana koloru z jasnożółtego na niebieski.[163] W celu zbadania wpływu grup *N*-alkilowych na właściwości elektrochromowe rozgałęzionych monopodstawionych soli 2,6-difenylo-4,4'-bipirydyniowych zsyntezowano,

oraz zbadano właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne związków zawierających różne grupy: alkilowe (a – metylową, b – pentylową, c – oktylową), alkenylowe (d – allylową, e – 3-metylo-but-2-enylową) oraz aryłowe (f – benzyłową, g – 4-metylo-benzyłową, h – 4-trifluorometylo-benzyłową). Na rysunku 18 przedstawiono mechanizm zmian redoks soli 2,6-di(4-pirydylo)-4-benzylopirydyniowej podczas elektrochemicznego utleniania i redukcji, grupy funkcyjne dołączone do czwartorzędowego atomu azotu w soli pirydyniowej oraz właściwości elektrochromowe urządzenia opartego na różnych solach pirydyniowych.[163]



Rysunek 18. A) Mechanizm redoks soli 2,6-di(4-pirydylo)-4-benzylopirydyniowej oraz grupy funkcyjne dołączone do czwartorzędowego atomu azotu soli pirydyniowej C) Kolory różnych stanów redoks urządzenia zawierającego związki a–h w wyniku przyłożenia napięcia 0 V (kolor jasnożółty) oraz -2,0 V (kolor niebieski).[163]

Innym przykładem elektroaktywnej soli pirydyniowej wykazującej elektrochromizm są materiały bazujące na rozgałęzionej pochodnej pirydyny z dołączonymi grupami benzoesanu metylu.[164] Połączenie fragmentu soli oraz estru aryłowego umożliwiło uzyskanie zmian kolorów wynikających z następujących po sobie odwracalnych procesów redoks. Pierwszy z nich dotyczył redukcji fragmentu wiologenowego, czyli pierścienia pirydynowego i zmiany zabarwienia materiału, a drugi – części benzoesanu metylu, co prowadziło do kolejnej zmiany koloru. Związki a–d wykazywały zielony kolor przy ujemnym potencjale -2,9 V, natomiast przy drugiej redukcji przy potencjale -3,5 V kolor różnił się w zależności od związku (np. żółto-zielony dla związku **a**, niebiesko-zielony dla związku **b** jak pokazano na rysunku 19).[164]

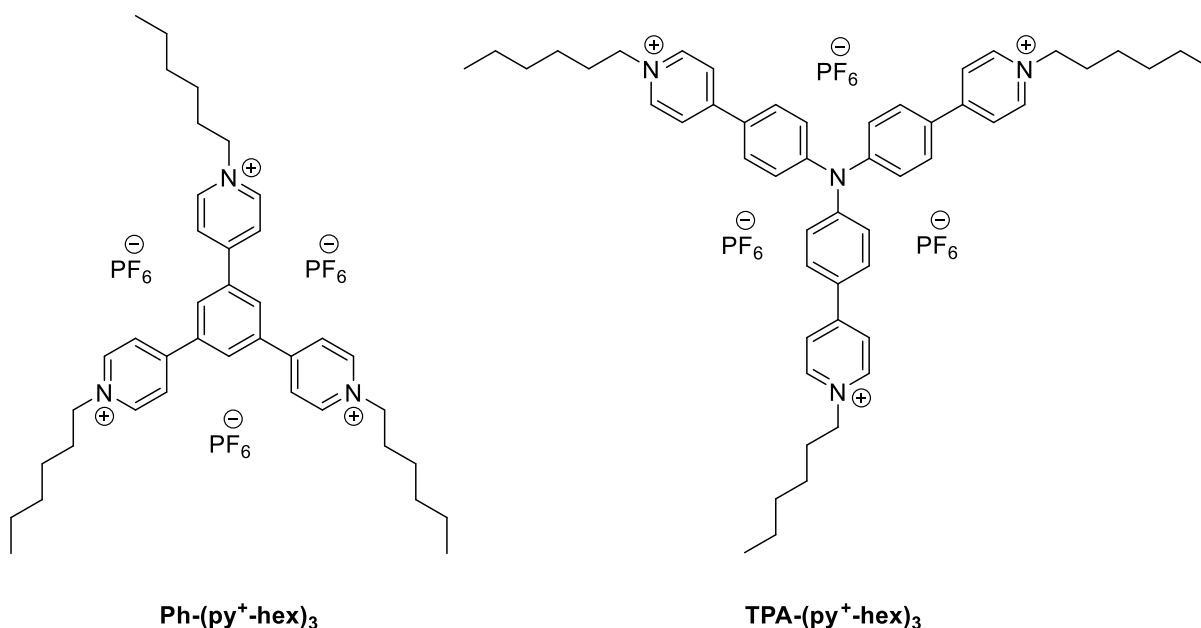


Rysunek 19. Wzór strukturalny soli pirydyniowej B) Grupy funkcyjne R i odpowiadające im halogenki do syntezy związków a–d. C) Zmiany barwne stanów redoks urządzenia zawierającego sól pirydyniową modyfikowaną grupą $-C_6H_{13}$ w wyniku przyłożenia napięcia 0 V (kolor jasnożółty), -2,9 V (kolor zielony) i potencjału -3,5 V (niebiesko-zielony).[164]

CEL I OGÓLNA METODYKA PRACY

Głównym celem badań było otrzymanie serii wiologonów zawierających różne grupy jako jednostki mostkujące oraz zbadanie ich właściwości elektrochromowych. Zaprojektowano związki w kształcie gwiazdy (tzw. *star-shaped*) zawierające trzy *N*-podstawione pierścienie pirydynowe, jak i liniowe wiologeny zawierające dwa *N*-podstawione pierścienie pirydynowe, a także monopodstawione sole pirydyniowe i ich pochodne.

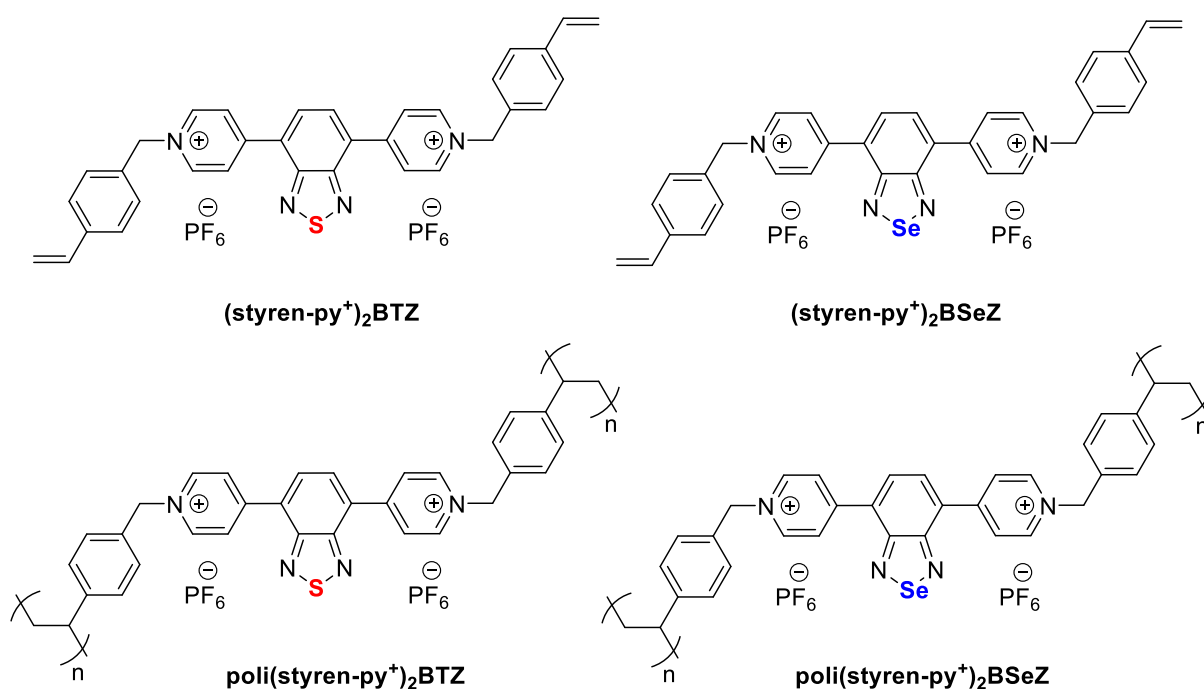
W pierwszej grupie znalazły się związki w kształcie gwiazdy (tzw. *star-shaped*) zawierające trzy pierścienie pirydynowe. Rozgałęzione wiologeny (*star-shaped*) zawierały w rdzeniu 1,3,5- fenyl oraz trifenyloaminę. Oczekiwano, że związki te, ze względu na większą liczbę *N*-podstawionych pierścieni pirydynowych będą ulegać większej liczbie procesów utleniania/redukcji, a tym samym wykazywać większą ilość kolorów podczas elektrochemicznego utleniania/redukcji. Dwa otrzymane wiologeny oznaczono symbolami zgodnie z Rysunkiem 20. Pierwszy wiologen z grupą 1,3,5-fenyłu oznaczono jako **Ph-(py⁺-hex)₃** a drugi zawierający grupę trifenyloaminową w rdzeniu jako **TPA-(py⁺-hex)₃**.



Rysunek 20. Zaprojektowane i otrzymane wiologeny rozgałęzione zawierające w rdzeniu 1,3,5-fenyl oraz trifenyloaminę.

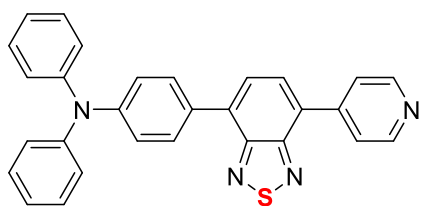
Drugą grupę stanowiły związki liniowe w swej budowie zawierające dwa *N*-podstawione pierścienie pirydynowe połączone grupą mostkującą: benzotiadiazolem (BTZ) oznaczone jako **(styren-py⁺)₂BTZ** oraz benzoselenadiazolem (BSeZ) – o wzorze

(styren-py⁺)₂BSeZ. Te grupy mostkujące są znane z ich dobrych właściwości elektrochemicznych oraz interesujących właściwości elektrochromowych. Modyfikacja pierścieni pirydynowych w związkach liniowych była ukierunkowana na funkcjonalizację pierścieni pirydynowych grupami zawierającymi wiązania podwójne (grupy styrenowe) w celu otrzymania stabilnych, cienkich warstw poliwiologenów oznaczonych jako: **poli(styren-py⁺)₂BTZ** raz **poli(styren-py⁺)₂BSeZ** (Rysunek 21).

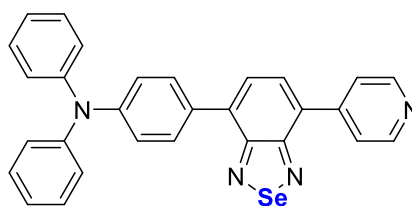


Rysunek 21. Zaprojektowane i otrzymane liniowe wiologeny oraz poliwiologeny zawierające w rdzeniu grupę benzotiadiazolu i benzoselenadiazolu.

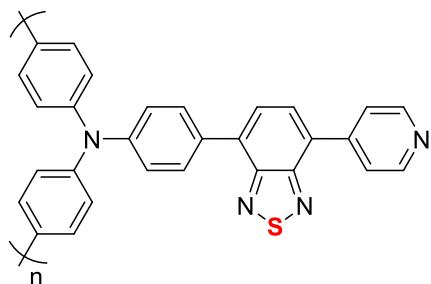
W kolejnej grupie znalazły się monopodstawione sole pirydyniowe oraz pirydynowe pochodne zawierające w rdzeniu benzotiadiazol (BTZ) oraz benzoselenadiazol (BSeZ) połączone z grupą tryfenylaminową oraz łańcuchem heksylowym. Oczekiwano, że dołączenie grupy tryfenyloaminowej jako jednostki ulegającej elektropolimeryzacji pozwoli na utworzenie warstw polimerów na powierzchni elektrody pracującej. Natomiast podstawienie pierścienia pirydynowego grupą heksylową pozwoliło na uzyskanie dodatkowo większej liczby kolorów w badaniach właściwości elektrochromowych tych materiałów. Dwie pochodne pirydynowe i ich dwa polimery zawierające w rdzeniu BTZ oraz BSeZ oznaczone jako: **TPA-BTZ-py**, **TPA-BSeZ-py**, **poli(TPA-BTZ-py)**, **poli(TPA-BSeZ-py)**, a także dwie sole pirydyniowe opisane jako **TPA-BTZ-py⁺-hex**, **TPA-BSeZ-py⁺-hex**, zostały przedstawione na Rysunku 22.



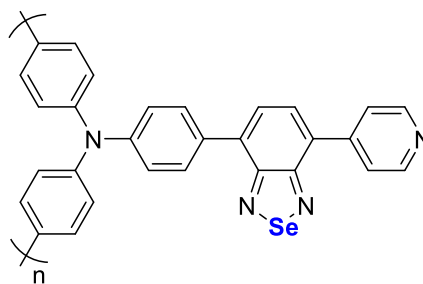
TPA-BTZ-py



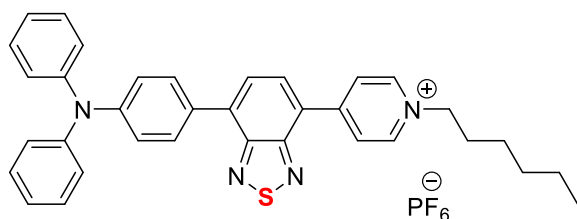
TPA-BSeZ-py



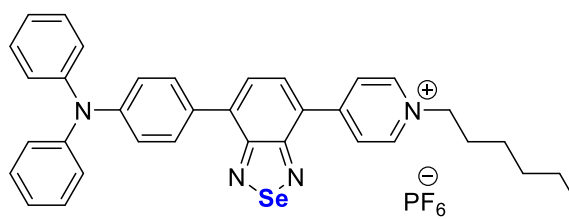
poli(TPA-BTZ-py)



poli(TPA-BSeZ-py)



TPA-BTZ-py⁺-hex



TPA-BSeZ-py⁺-hex

Rysunek 22. Zaprojektowane i otrzymane pochodne pirydynowe oraz ich polimery zawierające w rdzeniu BTZ i BSeZ, a także sole pirydyniowe zawierające w rdzeniu BTZ i BSeZ.

Realizacja planu badań dotyczyła zarówno syntezy zaprojektowanych związków, jak i analizy spektroskopowej, elektrochemicznej, spektroelektrochemicznej oraz w przypadku jednego ze związków rozgałęzionych również luminescencyjnej. Opracowano i zbadano materiały elektrochromowe na bazie pochodnych pirydyny i wiologenów zawierających grupy donorowe i akceptorowe. W ramach zadań badawczych określono również wpływ struktury liniowej i rozgałęzionej wiologenu oraz wymiany heteroatomu (siarki lub selenu) w rdzeniu na właściwości redoks i właściwości elektrochromowe uzyskanych materiałów. Badano również warstwy polimeryczne pochodnych pirydynowych oraz poliwiologenów otrzymane metodą elektropolimeryzacji oraz fotopolimeryzacji. Otrzymane materiały wykazywały odwracalne zmiany koloru, co potwierdziło możliwość zastosowania ich w tworzeniu wzorów oraz warstwach aktywnych w urządzeniach elektrochromowych.

WYNIKI I DYSKUSJA

1. Omówienie wyników z publikacji P.1. – P.3.

Niniejsza praca doktorska składa się z cyklu trzech artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej. Pierwsze dwie publikacje: **P.1.** “*Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications*” *Molecules*, **2024**, 29, 2006 oraz **P.2.** “*Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups*” *RSC Advances*, **2023**, 13, 15154-15162 dotyczą badań nad nowymi związkami typu wiologenów rozgałęzionych (*star-shaped*), liniowych oraz poliwiologenów. Podjęte badania doprowadziły do pełnej charakterystyki spektroskopowej, elektrochemicznej, spektroelektrochemicznej, luminescencyjnej (w jednym przypadku) otrzymanych materiałów, dla których zaobserwowano ciekawe właściwości elektrochromowe, a co za tym idzie możliwe zastosowania w wytwarzaniu wzorów elektrochromowych.

Trzecia publikacja **P.3.** “*Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications*”, *Synthetic Metals*, **2025**, 117967 koncentruje się na badaniach nowych monomerów pochodnych pirydyny oraz polimerów pirydynowych, a także soli pirydyniowych zawierających rdzenie akceptorowe benzotiadiazolu (BTZ) i benzoselenadiazolu (BSeZ), połączone z grupą donorową trifenyloaminy (TPA), wykazujących zjawisko elektrochromizmu i wskazuje na możliwy potencjał aplikacyjny w urządzeniach zmieniających kolor.

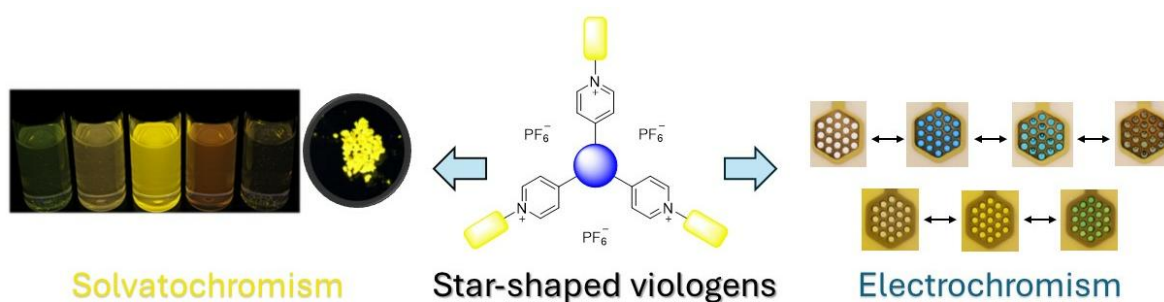
1.1 Publikacja P.1.

Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications

Molecules **2024**, 29(9), 2006

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

DOI: 10.3390/molecules29092006



Graphical abstract



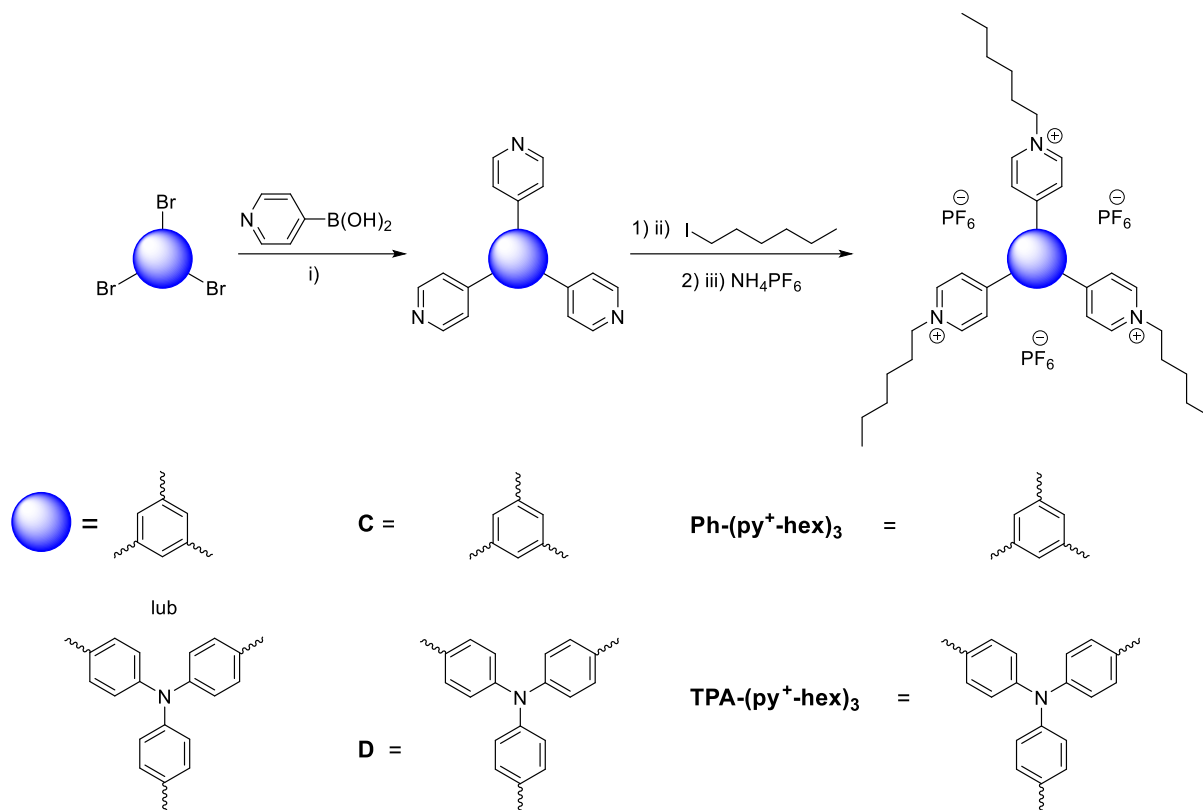
kod QR do publikacji **P.1.**

Publikacja **P.1**, [165] dotyczy syntezy oraz charakterystyki elektrochromowej i właściwości solwatochromowych nowych wiologonów o strukturze rozgałęzionej, zawierających rdzenie 1,3,5-fenyl oraz TPA. Wprowadzenie rozgałęzionego rdzenia w strukturę wiologenu zamiast liniowego prowadzi do otrzymania wiologonów o strukturze gwiaździstej (*star-shaped*). Dotychczas w literaturze opisano przykłady wiologonów opartych na TPA, zawierające różne podstawniki przy atomie azotu, takie jak na przykład grupy kwasu borowego [166], propionian sodu [167] czy grupy metylowe, [168] które wykazują właściwości luminescencyjne i były badane pod kątem obrazowania komórek. Rozgałęzione wiologeny znajdują zastosowanie jako bloki budulcowe do konstruowania metaliczno-organicznych sieci (MOF), [169] dwuwymiarowych supramolekularnych sieci organicznych [170] oraz elektroaktywnych kowalencyjnych sieci organicznych (COF). [171] Warty podkreślenia jest jednak fakt, że wiologeny zawierające rdzenie 1,3,5-fenylu i trifenyloaminę nie były do tej pory badane pod kątem zastosowań elektrochromowych. Przewiduje się, że rozgałęzione związki zawierające trzy pierścienie pirydynowe *N*-podstawione przy atomie azotu będą ulegały większej liczbie procesów utleniania/redukcji, a tym samym wykazywały więcej barw podczas elektrochemicznego utleniania i redukcji. [127,128] Do tej pory wiologeny typu rozgałęzionego o większej liczbie pierścieni pirydynowych nie zostały szerzej zbadane w kontekście zastosowań elektrochromowych.

Opracowano syntezę dwóch nowych wiologonów o strukturze gwiaździstej, oznaczonych jako **Ph-(py⁺-hex)₃** i **TPA-(py⁺-hex)₃** zawierających odpowiednio grupę 1,3,5-fenylu oraz trifenyloaminę. Atomy azotów pierścieni pirydynowych zostały podstawione grupami heksylowymi w celu zwiększenia ich rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych. Dzięki temu możliwe było zbadanie właściwości solwatochromowych wiologenu zawierającego trifenyloaminę.

Wiologeny rozgałęzione typu *star-shaped* zawierające w rdzeniu 1,3,5-fenyl oraz trifenyloaminę otrzymano w wyniku wieloetapowej syntezy (Rysunek 23). W pierwszym etapie otrzymano tripirydynowe pochodne (**C** i **D**) w reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury katalizowanej palladem, przeprowadzonej pomiędzy 1,3,5-tribromobenzenem lub tris(4-bromofenyl)aminą i kwasem 4-pirydynoborowym na podstawie zmodyfikowanych procedur opisanych w literaturze. [172–174] Następnie reakcja alkilowania wspomagana mikrofalami pomiędzy związkiem **C** lub **D** i 1-jodoheksanem prowadziła do powstania wiologenu rozgałęzionego. Prosta wymiana anionów pozwoliła na przekształcenie jodkowej soli organicznej w wiologen **Ph-(py⁺-hex)₃** i **TPA-(py⁺-hex)₃** z anionami

heksafluorofosforanowymi. Zastosowanie metody syntezy mikrofalowej umożliwiło przyspieszenie procesu oraz uzyskanie produktów w krótszym czasie, w porównaniu z metodami konwencjonalnymi.[175] Otrzymane związki scharakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR oraz wysokorozdzielczej spektrometrii mas HR-ESI-MS.

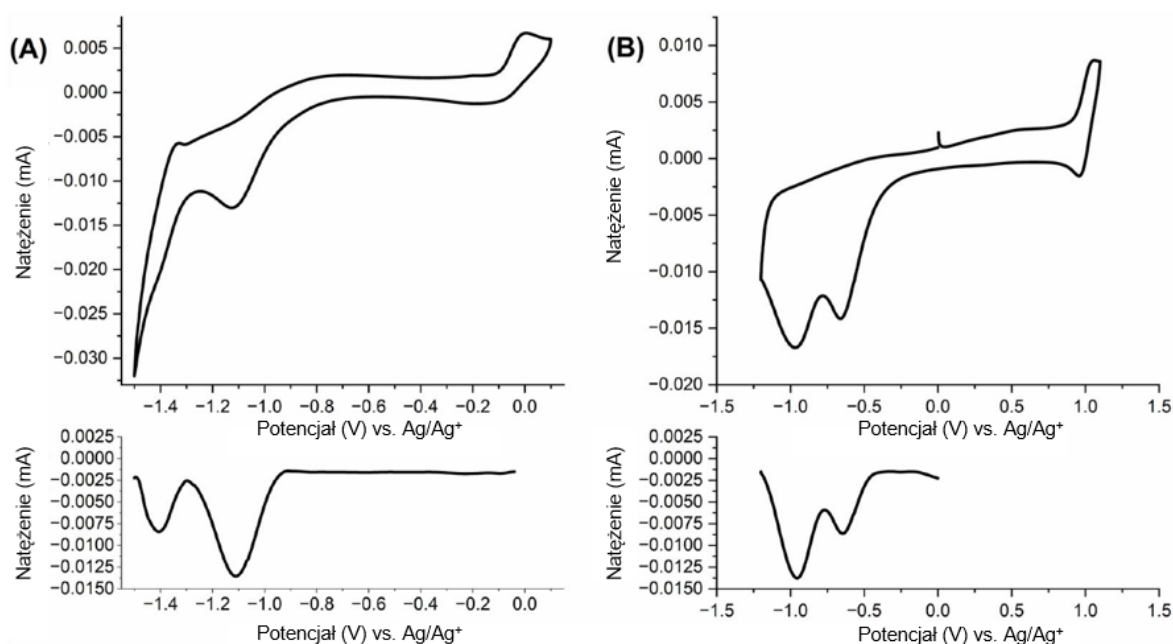


Rysunek 23. Schemat syntezy wiologenów rozgałęzionych **Ph-(py⁺-hex)₃** i **TPA-(py⁺-hex)₃**. Warunki reakcji: (i) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , THF/ H_2O , 60 °C, 72 h; (1) (ii) ACN/DMF, 140 °C, 1,5 h, reaktor mikrofalowy; (2) (iii) NH_4PF_6 , ACN/ H_2O , 25 °C, 24 h.

Wymiana jonów I^- na PF_6^- miała na celu nie tylko poprawę rozpuszczalności związków w rozpuszczalnikach organicznych, ale również uniknięcie zakłóceń w badaniach elektrochemicznych, ponieważ jony jodkowe mogą ulegać reakcjom elektrochemicznym przy niskich wartościach potencjału, co mogłoby maskować istotne sygnały procesów redukcji wiologenów.[176,177]

Następnie związki **Ph-(py⁺-hex)₃** i **TPA-(py⁺-hex)₃** zostały scharakteryzowane metodą elektrochemiczną. Pomiar przeprowadzono metodą voltamperometrii cyklicznej przy szybkości przemieszczania 100 mV/s w odgazowanym i bezwodnym 0,1 M roztworze TBAPF_6 w DMSO dla związku **Ph-(py⁺-hex)₃** oraz w acetonitrylu dla związku **TPA-(py⁺-**

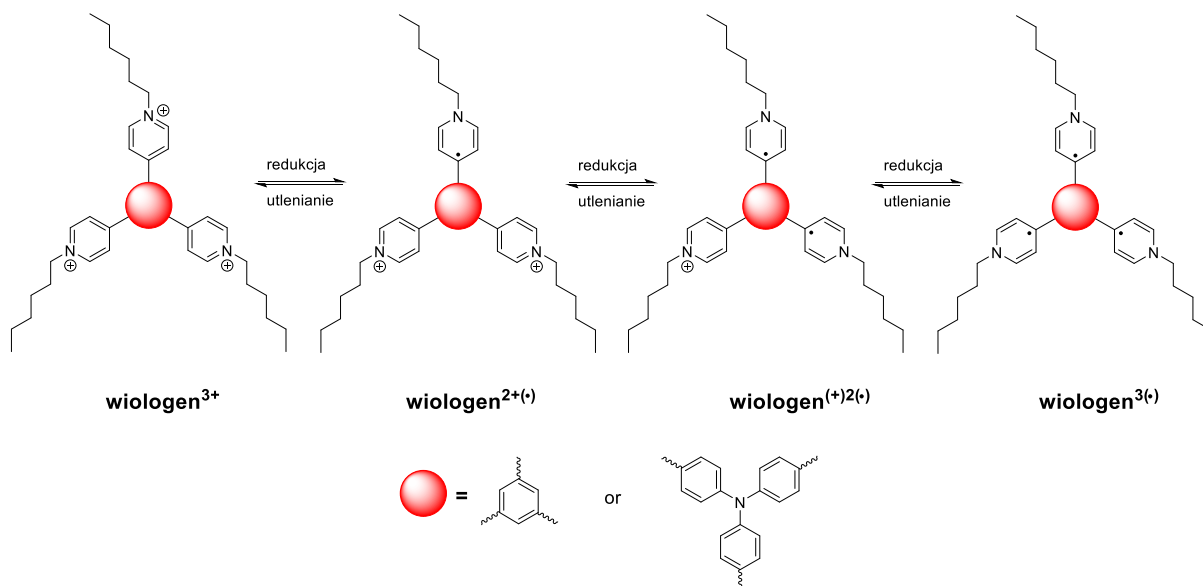
hex)₃. Woltamperogramy cykliczne oraz woltamperogramy pulsowo-różnicowe przedstawiono na Rysunku 24.



Rysunek 24. Woltamogramy cykliczne wiologenów: (A) **Ph-(py⁺-hex)₃** oraz (B) **TPA-(py⁺-hex)₃**, zmierzone w bezwodnym i odgazowanym roztworze 0,1 M TBAPF₆ w (A) DMSO oraz (B) ACN jako elektrolicie podstawowym, przy szybkości skanowania 100 mV/s. Poniżej odpowiadające im woltamogramy pulsowo-różnicowe (DPV).

W przypadku dwóch wiologenów oczekiwano trzech sygnałów utleniania/redukcji, jednak zarówno wiologen zawierający 1,3,5-fenyl jak i drugi – TPA wykazywały jedynie dwie fale elektroredukcji. Dla związku **Ph-(py⁺-hex)₃** sygnały redukcji występowały przy potencjałach $E_{pc} = -1,12$ V i $E_{pc} = -1,39$ V, a sygnały elektROUTLENIEŃA przy $E_{pa} = -1,33$ V, $E_{pa} = -0,87$ V oraz $E_{pa} = -0,003$ V (Rysunek 24A). Wyniki wskazują na nakładające się sygnały dwóch procesów redukcji $[\text{wiologen}^{(3+)}] \leftrightarrow [\text{wiologen}^{(2+)(\bullet)}]$ i $[\text{wiologen}^{(2+)(\bullet)}] \leftrightarrow [\text{wiologen}^{(+)(2\bullet)}]$ znajdujące się przy potencjale redukcji -1,1 V. Procesy redoks zostały zbadane przy użyciu metody woltamperometrii pulsowo-różnicowej, w której pojawiły się dwa piki prądu przy potencjałach -1,1 V i -1,4 V. Sygnał redukcji przy potencjale -1,1 V był szerszy i prawie dwukrotnie intensywniejszy od sygnału przy -1,4 V, co wskazuje na niedokładne rozdzielenie dwóch pierwszych procesów redukcji.[177] Za pomocą pomiarów spektroelektrochemicznych można było prześledzić zmiany optyczne *in situ* podczas przebiegu procesów elektrochemicznych. W przypadku wiologenów o strukturze gwiazdzistej zaproponowano ogólny mechanizm

elektrochemicznej redukcji, który przedstawiono na Rysunku 25. Wiologenowa, tripirydyniowa pochodna zawierająca w rdzeniu fenyl lub trifenyloaminę może występować w czterech stanach redoks. Wiologen przechodzi kolejno przez formy: trikationu [wiologen⁽³⁺⁾], rodnika dikationu [wiologen^(2+•)], dirodnika kationu [wiologen^{(+)(2•)}], oraz trirodnika kationu [wiologen^(3•)], w zależności od przyłożonego potencjału.

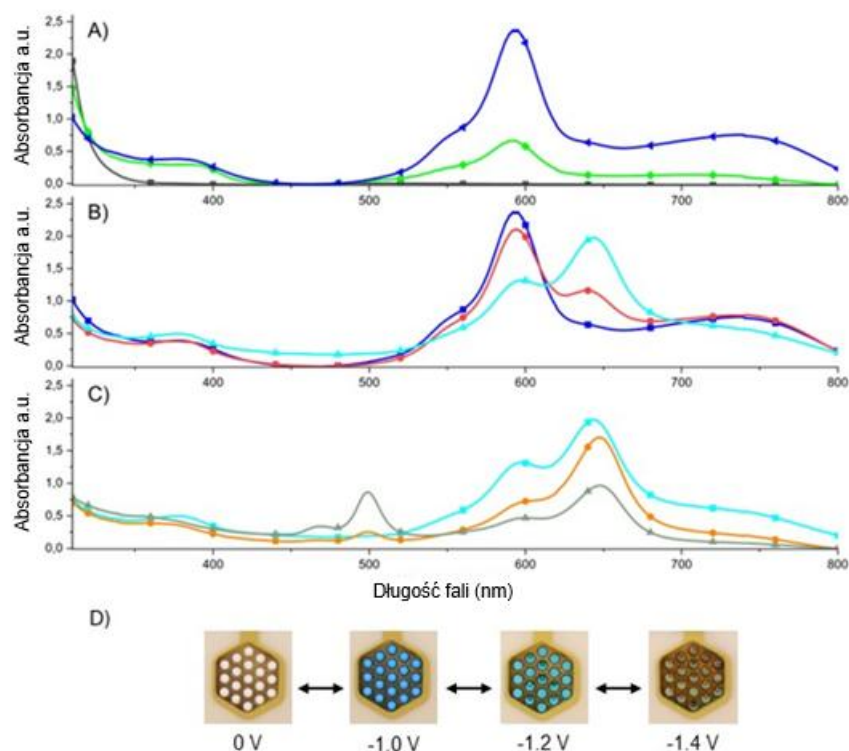


Rysunek 25. Mechanizm powstawania różnych form redoks w wiologenach typu *star-shaped* zawierających grupy fenylowe lub trifenyloaminowe.

TPA-(py⁺-hex)₃ wykazywał nieodwracalny sygnał elektroredukcji przy $E_{pc} = -0,66$ V oraz drugi quasi-odwracalny potencjał redukcji przy $E_{pc} = -0,97$ V, związany z sygnałem elektROUTLENIA przy $E_{pa} = 1,09$ V (Rysunek 24B). Podobnie jak w przypadku związku **Ph-(py⁺-hex)₃**, woltamperogramy pulsowo-różnicowe wskazują na różnicowe piki prądowe przy $-0,65$ V i $-0,95$ V. Sygnał przy $-0,95$ V jest szeroki, a jego intensywność wyższa niż piku przy $-0,65$ V. Jest to potwierdzenie, że proces redukcji zgodnie z mechanizmem [wiologen⁽³⁺⁾] $\leftrightarrow$ [wiologen^(2+•)] zachodzi przy $-0,65$ V, natomiast kolejne redukcje [wiologen^(2+•)] $\leftrightarrow$ [wiologen^{(+)(2•)}] oraz [wiologen^{(+)(2•)}] $\leftrightarrow$ [wiologen^(3•)], zachodzą przy bardzo podobnych, zbliżonych potencjałach i są słabo rozdzielone. Dodatkowo, zaobserwowano odwracalny proces utleniania/redukcji z potencjałem połówkowym przy $+1,0$ V, który związany jest z procesem elektROUTLENIA grupy trifenyloaminowej i powstawaniem kationorodnika na grupie trifenyloaminowej w wyniku elektROUTLENIA grupy trifenyloaminowej.[40,102,103]

Aby sprawdzić użyteczność wiologenów w urządzeniach zmieniających kolor, przeprowadzono pomiary spektroelektrochemiczne. Analiza metodą spektroelektrochemiczną

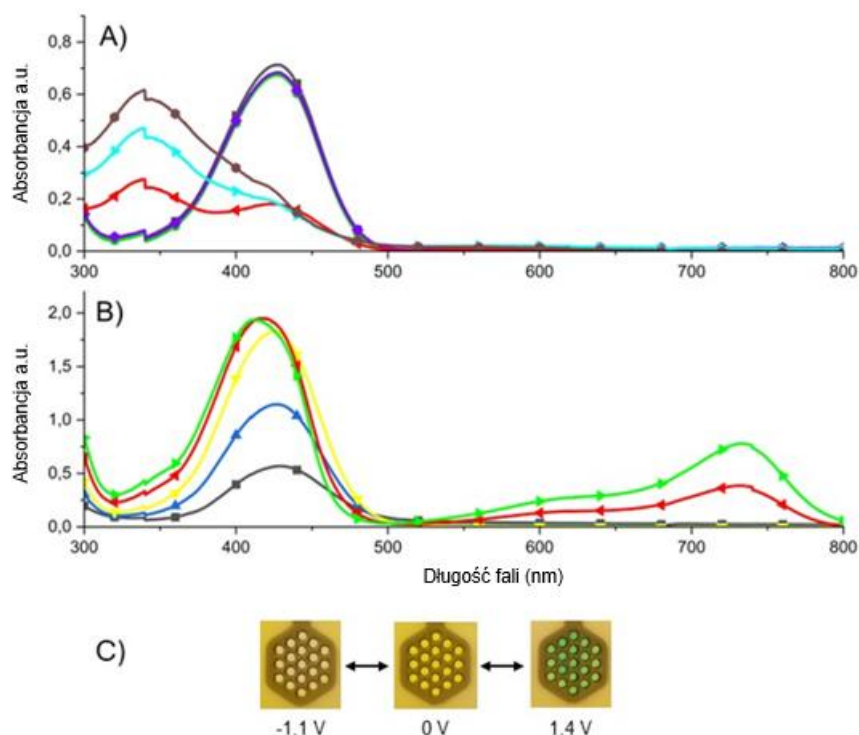
pozwoili zaobserwowa widoczne zmiany barwy podczas przyoenia odpowiedniego potencjału elektrycznego, wykorzystujc do pomiarów elektrod typu plastra miodu (ang. *honeycomb*). W stanie neutralnym zwiizek **Ph-(py⁺-hex)₃** jest bezbarwny i wykazuje absorpcj jedynie w zakresie UV poniżej 300 nm, natomiast po przyoeniu ujemnego potencjału -1,0 V powstaje rodnik dikationu, co wiize si z pojawieniem si dwóch pasm absorpcji w zakresie widzialnym (594 nm i 735 nm) oraz zmian barwy na intensywnie niebiesk. Dalsze obnizanie potencjału do wartoci -1,2 V skutkuje powstaniem formy dirodnika kationu wiologenu [wiologen⁽⁺⁾2^(*)], czego efektem jest zmniejszenie intensywnoci pasm przy 594 i 735 nm oraz pojawienie si nowego pasma przy 643 nm i kolejn zmian koloru z niebieskiego na lazurowy. Punkt izosbestyczny wystpuje przy dugości fali 614 nm i wskazuje, że rodnik dikationu przekszalca si w dirodnik kationu bez powstawania produktów ubocznych. W zakresie potencjałów od -1,2 V do -1,4 V nastpiła zmiana koloru z lazurowego na zielonoszary, czemu towarzyszyło pojawienie si nowego pasma przy 499 nm oraz spadek intensywnoci pasma absorbcji przy 643 nm, co jest zwiizane z utworzeniem trirodnika kationu [wiologen^(3*)]. Badany wiologen **Ph-(py⁺-hex)** wykazał trzy odwracalne zmiany kolorów: bezbarwny ↔ niebieski, niebieski ↔ lazurowy, lazurowy ↔ zielono-szary, zwiizane z powstaniem czterech kolejnych stanów redoks (Rysunek 26).



Rysunek 26. Właściwości spektroelektrochemiczne wiologenu $\text{Ph}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ zmierzone w zależności od potencjałów: (A) 0 V (■) (czarny), -0,9 V (◆) (zielony), -1,0 V (►) (niebieski); (B) -1,0 V (■) (niebieski), -1,1 V (●) (czerwony), -1,2 V (►) (cyjan); (C) -1,2 V (►) (cyjan), -1,3 V (●) (pomarańczowy), -1,4 V (◄) (szarozielony); oraz zdjęcia przedstawiające związek w różnych stanach redoks w zależności od przyłożonego potencjału.

Pomiary spektroelektrochemiczne dla wiologenu $\text{TPA}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ przeprowadzono w sposób podobny jak dla pierwszego wiologenu z rdzeniem fenylu (Rysunek 27). Forma trikationu miała barwę żółtą i wykazywała pasmo absorpcji w zakresie widzialnym z maksimum przy 427 nm. Najprawdopodobniej wynika to z procesu przenoszenia ładunku między elektronowo-akceptorowymi kationami pirydyniowymi, a donorowym rdzeniem trifenyloaminy. Po przyłożeniu ujemnego potencjału do wartości -1,0 V zaobserwowano tylko jedną zmianę koloru. Proces tworzenia się dikationu rodnika, kationu dirodnika i formy trirodnika wiązał się z zanikiem pasma absorpcji w zakresie widzialnym i utworzeniem nowego pasma w zakresie UV przy 339 nm, co zaobserwowano jako odbarwienie roztworu. Proces miał charakter odwracalny i po przyłożeniu dodatniego potencjału nastąpiła zmiana koloru na żółty. Podczas procesu utleniania ponownie pojawiło się pasmo absorpcji charakterystyczne dla trikationu, z jedynie niewielkim przesunięciem tego pasma absorpcji do 425 nm. Jednocześnie utworzyło się nowe pasmo przy 732 nm, co przypisano procesowi utlenienia grupy TPA.[98,178] Dla tego

procesu zaobserwowano wyraźny punkt izosbestyczny przy 520 nm, co odpowiadało zmianie koloru z żółtego na zielony.



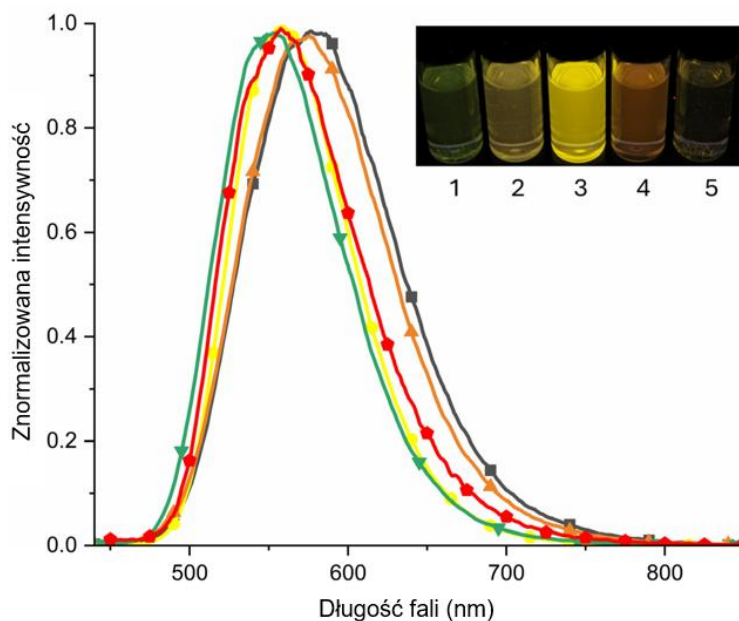
Rysunek 27. Właściwości spektroelektrochemiczne wiologenu $\text{TPA}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ zmierzone w zależności od potencjałów: (A) 0 V (■) (czarny), -0,3 V (●) (zielony), -0,5 V (◆) (fioletowy), -0,9 V (◄) (czerwony), -1,0 V (◀) (cyjan); -1,1 V (●) (brązowy) (B) +0,8 V (■) (czarny), +1,0 V (▶) (niebieski), +1,1 V (◀) (żółty), +1,3 V (◄) (czerwony), 1,4 V (◀) (zielony); oraz zdjęcia przedstawiające związek w różnych stanach redoks w zależności od przyłożonego potencjału.

Następnie zbadano właściwości luminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym, aby określić wpływ rdzenia na właściwości emisyjne związków. Stwierdzono, że związek $\text{Ph}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ z rdzeniem 1,3,5-fenylu nie wykazuje właściwości emisyjnych, natomiast wiologen $\text{TPA}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ zawierający trifenyloaminę wykazuje właściwości emisyjne zarówno w roztworze, jak i w stanie stałym. Aby ocenić wpływ polarności rozpuszczalnika na właściwości optyczne związku $\text{TPA}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ zmierzono widma absorpcji i emisji w rozpuszczalnikach o różnej polarności takich jak: octan etylu, THF, dichlorometan, acetonitryl i metanol. Dane spektroskopowe dla związku $\text{TPA}-(\text{py}^+-\text{hex})_3$ przedstawiono w Tabeli 2.

Rozpuszczalnik	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em.}}$ [nm]	Przesunięcie Stokesa [cm^{-1}]
Octan etylu	432 nm	550 nm	4966 cm^{-1}
THF	433 nm	557 nm	5141 cm^{-1}
Dichlorometan	450 nm	558 nm	4301 cm^{-1}
Acetonitryl	427 nm	577 nm	6088 cm^{-1}
Metanol	429 nm	572 nm	5828 cm^{-1}

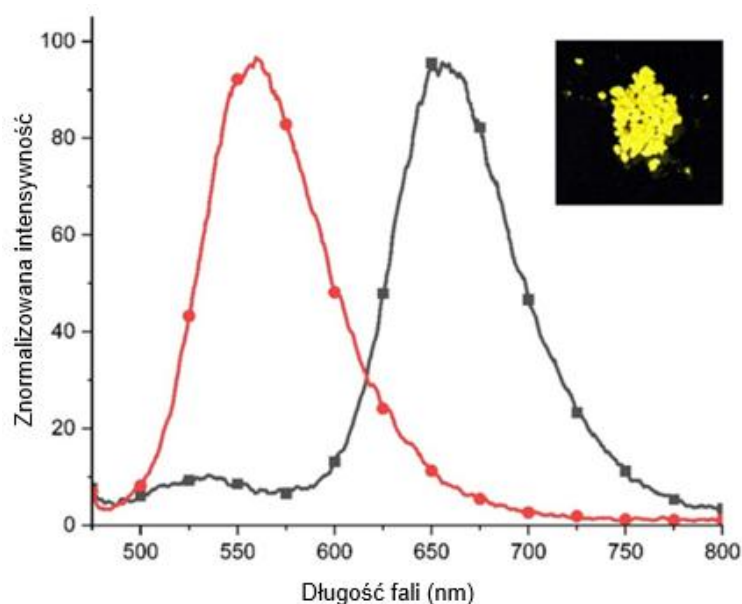
Tabela 1. Dane spektroskopowe związku **TPA-(py⁺-hex)₃** w różnych rozpuszczalnikach.

Stwierdzono, że maksimum emisji przesunęło się z 550 nm w octanie etylu do 577 nm w acetonitrylu, co korelowało ze wzrostem przesunięcia Stokesa z 4966 cm^{-1} do 6088 cm^{-1} . Wzrost przesunięcia Stokesa był mniejszy w porównaniu z innymi związkami donorowo-akceptorowymi trifenylaminy przedstawionymi w literaturze,[90,179] ale wskazuje to, że związek ten w stanie wzbudzonym wykazuje charakter ICT (ang. *intramolecular charge transfer* – wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku). Emisja wiologenu obejmowała zakres kolorów widzialnych, w tym zielony (octan etylu), żółty (THF, dichlorometan i acetonitryl) i pomarańczowy (metanol), po naświetleniu lampą UV (Rysunek 28). Zmierzono również wydajność kwantową fluorescencji (Φ_{fl}) i zaobserwowano, że wydajność kwantowa fluorescencji wiologenu mieściła się w zakresie 4%–14%, w zależności od rodzaju rozpuszczalnika. Jednym z możliwych powodów niskiej wydajności kwantowej może być wysoka ruchliwość konformacyjna wiologenu.[115] Jak opisano w literaturze, tego typu ruchy konformacyjne mogą zostać ograniczone, na przykład poprzez interkalację w zeolitach [180] lub osadzenie w matrycy polimerowej,[181] co prowadzi do zwiększonej emisji. W przypadku wiologenu **TPA-(py⁺-hex)₃**, ruch wewnątrzcząsteczkowy jest prawdopodobnie częściowo ograniczony przez obecność dużej, rozbudowanej grupy trifenylaminowej.



Rysunek 28. Znormalizowane widmo emisyjne wiologenu **TPA-(py⁺-hex)₃** w rozpuszczalnikach o różnej polarności: octan etylu (▼) (zielony), tetrahydrofuran (●) (czerwony), dichlorometan (●) (żółty), metanol (►) (pomarańczowy) oraz acetonitryl (■) (czarny). Zdjęcia przedstawiające emisję wiologenu w różnych rozpuszczalnikach: 1 – octan etylu, 2 – tetrahydrofuran, 3 – dichlorometan, 4 – metanol i 5 – acetonitryl, w wyniku wzbudzenia roztworów promieniowaniem UV o długości fali $\lambda = 365$ nm.

Wiologen **TPA-(py⁺-hex)₃** w stanie stałym również wykazuje luminescencję. Widma wzbudzenia i emisji **TPA-(py⁺-hex)₃** w stanie stałym przedstawiono na rysunku 29. Wzbudzenie następowało przy maksimum ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm), a proszek wykazywał emisję w zakresie widzialnym z maksimum przy 656 nm. Naświetlenie wiologenu lampą UV ($\lambda = 365$ nm) powodowało emisję światła o barwie żółtej. Wydajność kwantowa luminescencji ciała stałego wynosiła 5%.



Rysunek 29. Znormalizowane widmo wzbudzenia (●) (czerwony) ($\lambda_{\text{em}} = 657 \text{ nm}$) oraz emisyjne (■) (czarny) ($\lambda_{\text{ex}} = 560 \text{ nm}$) wiologenu **TPA-(py⁺-hex)₃**. Zdjęcie przedstawiające emisję wiologenu **TPA-(py⁺-hex)₃** w stanie stałym podczas wzbudzenia pod wpływem naświetlania lampą UV o długości fali 365 nm.

Przedstawione wiologeny rozgałęzione zawierające w rdzeniu grupę 1,3,5-fenyłu i trifenyloaminę scharakteryzowano metodami spektroskopowymi, elektrochemicznymi, spektroelektrochemicznymi i luminescencyjnymi. Ze względu na większą ilość pierścieni pirydynowych z podstawionymi atomami azotu, związek **Ph-(py⁺-hex)₃** wykazywał większą liczbę procesów utleniania/redukcji w porównaniu z wiologenami o strukturze liniowej, które wykazywały różne kolory podczas utleniania/redukcji elektrochemicznej. Wiologen **Ph-(py⁺-hex)₃** charakteryzuje się trzema odwracalnymi zmianami koloru: bezbarwny ↔ niebieski, niebieski ↔ błękitny i błękitny ↔ zielono-szary, co wskazuje na powstanie czterech różnych stanów redoks. W przypadku wiologenu **TPA-(py⁺-hex)₃** procesy redukcji i utleniania doprowadziły do odwracalnych zmian koloru: żółty ↔ bezbarwny i żółty ↔ zielony. Wiologen **TPA-(py⁺-hex)₃** wykazuje emisję zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym, dzięki czemu może być stosowany jako materiał emitujący światło. Oba wiologeny ze względu na obiecujące właściwości optyczne można wykorzystać jako materiały aktywne w zastosowaniach elektrochromowych.

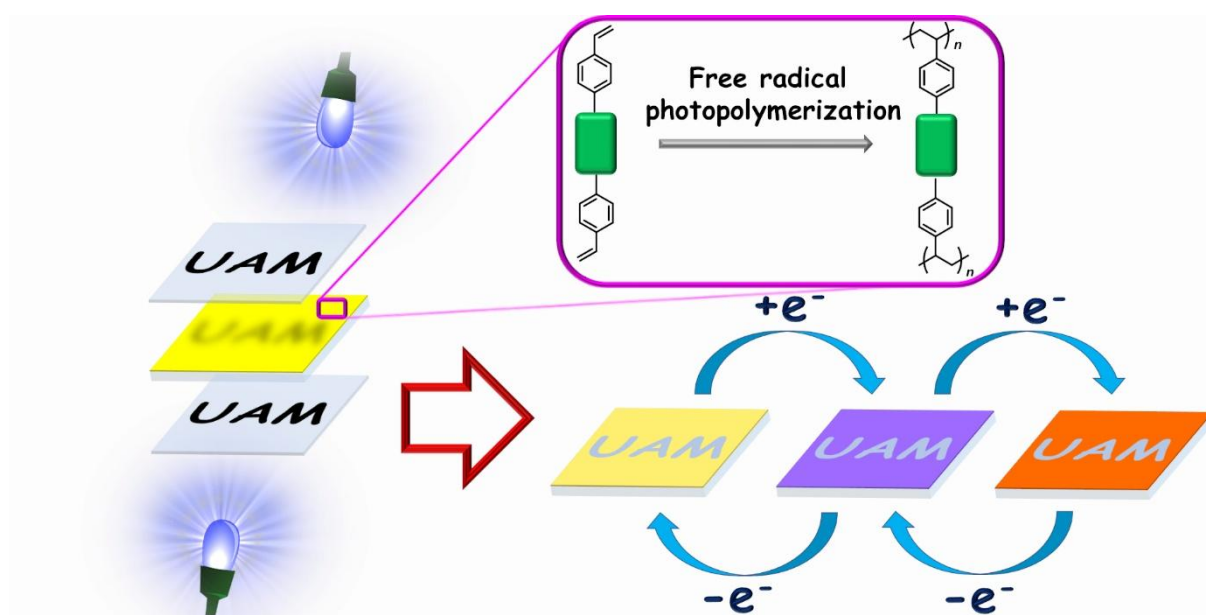
1.2 Publikacja P.2.

Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups

RSC Advances, **2023**, 13, 15154-15162

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

DOI: 10.1039/D3RA02287K



Graphical abstract



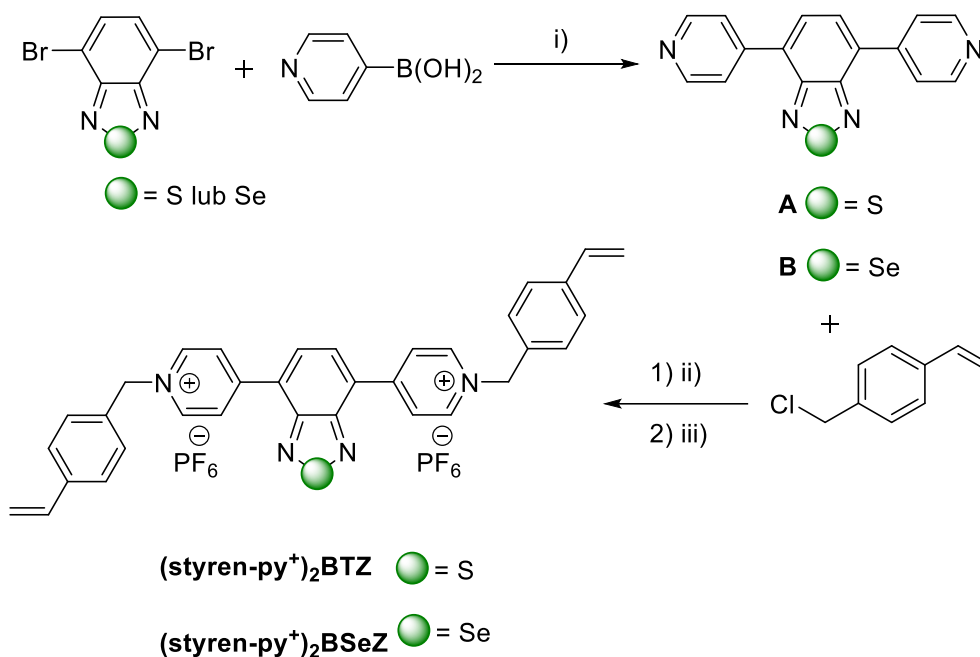
kod QR do publikacji P.2.

Publikacja P.2.[182] opisuje syntezę i właściwości liniowych wiologenów oraz poliwiologenów utworzonych w wyniku fotopolimeryzacji. Opracowano prostą metodę tworzenia wzorów pochodnych styrenu do zastosowań elektrochromowych. Celem badań było uzyskanie funkcjonalnych, przewodzących cienkich warstw polimerycznych, które mogą być wykorzystane w tworzeniu prototypowych wyświetlaczy elektrochromowych.

Wyświetlacze elektrochromowe przyciągają uwagę ze względu na potencjalne zastosowanie w projektowaniu wyświetlaczy typu *smart*. Urządzenia elektrochromowe typu segmentowego charakteryzują się stosunkowo prostym działaniem w trybie odbiciowym, ponieważ nie emitują żadnego światła, przez co są neutralne dla ludzkiego oka.[183] Wyświetlacze mogą przedstawiać cyfry, litery lub różnego rodzaju wzoru, dlatego w montażu takiego urządzenia należy utworzyć wzór elektrochromowy na elektrodzie pracującej, poprzez wzorowanie elektrody lub materiału elektroaktywnego.[184,185] W elektrochromowych wyświetlaczach segmentowych rozdzielczość może być dostosowana w zależności od potrzeb zastosowania, np. w przypadku ekranów elektronicznych rozdzielczość mieści się w zakresie mikrometrów, a w wielkoformatowych wyświetlaczach, takich jak elektroniczne bilbordy, rozmiar piksela może być rzędu milimetrów lub centymetrów.[186]

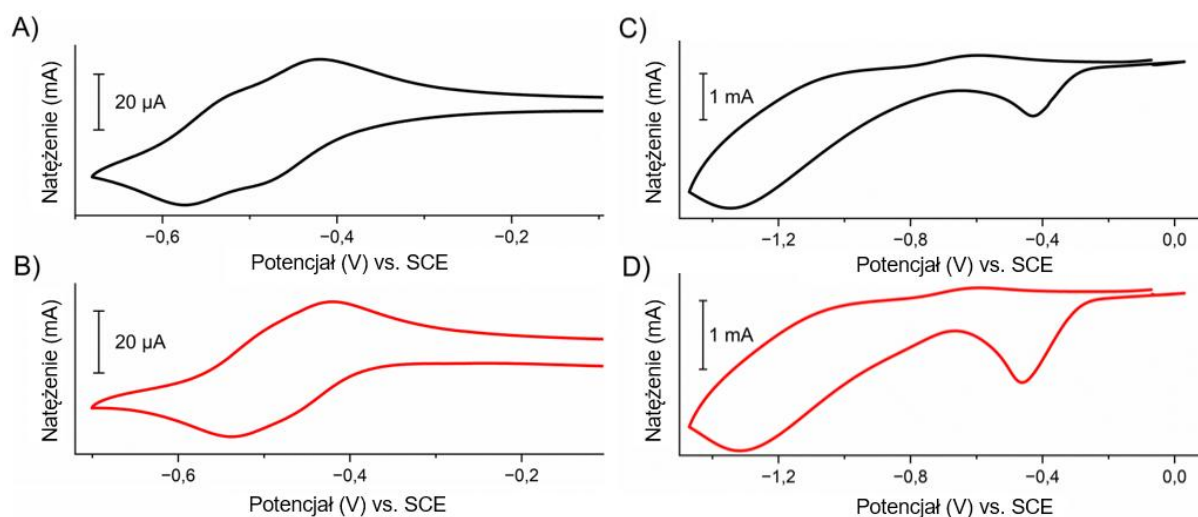
Tworzenie wzoru materiałów funkcjonalnych to jeden z istotnych elementów procesu wytwarzania urządzeń funkcjonalnych.[187] Wśród metod można wyróżnić: fotolitografię,[188] metody drukowania,[189] metody wspomagane szablonowo (ang. *template-assisted methods*),[190] oraz inne metody wzorowania, takie jak formowanie samoorganizujących się monowarstw (ang. *self-assembled monolayers*),[191] z wykorzystaniem różnic hydrofilowości/hydrofobowości[192] czy trawienie laserowe.[193] W literaturze można znaleźć różne przykłady prekursorów do otrzymywania fotowzorów cienkich warstw, jak na przykład metakrylan funkcjonalizowany poli(3,4-alkylenodioksytiofenem),[194] prekursory ksantanowe[195] czy chlorki poli(*p*-ksylenotetrahydrotiofenumowe).[196] Tworzenie fotowzorów jest również możliwe w wyniku kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (CROP) oksetanów[197] i oksiranów[198] lub za pomocą metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP).[199] Autor pracy zwrócił jednak uwagę na nowoczesne podejście w zakresie litografii optycznej, które opiera się na tworzeniu materiałów z wykorzystaniem pochodnych styrenu. Pochodne styrenu są używane obecnie w procesach termicznego sieciowania, w których tworzenie wzoru możliwe jest przez zastosowanie na przykład metod drukowania.[200–202] Dotychczas nie opisywano jednak tworzenia wzorów elektrochromowych z wykorzystaniem pochodnych styrenu w procesie

W wyniku wieloetapowej syntezy otrzymano liniowe wiologeny zawierające jako rdzeń benzotiadiazol (**styren-py⁺**)₂**BTZ** oraz benzoselenadiazol (**styren-py⁺**)₂**BSeZ** (Rysunek 30). W pierwszym etapie syntezy w wyniku reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaura 4,7-dibromopochodnej benzotiadiazolu lub benzoselenadiazolu z kwasem 4-pirydynoboronowym otrzymano dipirydynowe pochodne (**A** i **B**). Procedura syntezy związku **A** została opisana w literaturze.[203] Następnie przeprowadzono reakcję alkilowania wspomaganą mikrofalami między pośrednimi produktami (**A** i **B**) a chlorkiem 4-winylobenzylowym, w wyniku której otrzymano odpowiednie wiologeny z przeciwjonami chlorkowymi. Związki zostały przekształcone w sole heksafluorofosforanowe w wyniku reakcji wymiany jonowej. Reakcja miała celu zwiększenie rozpuszczalności wiologenów w typowych rozpuszczalnikach organicznych, ponieważ sole chlorkowe są często trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.[204]



Otrzymane związki scharakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR oraz wysokorozdzielczej spektrometrii mas HR-ESI-MS. Rdzenie benzotiadiazolu i benzoselenadiazolu zostały wybrane jako grupy mostkujące ze względu na ich interesujące właściwości elektrochemiczne i elektrochromowe.

Następnie właściwości elektrochemiczne wiologenów **(styren-py⁺)₂BTZ** i **(styren-py⁺)₂BSeZ** oraz ich odpowiednich polimerów **poli(styren-py⁺)₂BTZ** i **poli(styren-py⁺)₂BSeZ**, scharakteryzowano metodą woltamperometrii cyklicznej (Rysunek 31), a dane elektrochemiczne umieszczono w Tabeli 2. Badania przeprowadzono w odgazowanym i bezwodnym 0,1 M acetonitrylowym roztworze heksafluorofosforanu tetrabutylamonowego (TBAPF₆), stosując go jako elektrolit podstawowy. W przypadku roztworów wiologenów zastosowano platynową elektrodę pracującą, natomiast dla polimerów użyto elektrody ITO pokrytej warstwą poliwiologenu. Jako przeciwelektrodę wykorzystano drut platynowy, a jako pseudoelektrodę odniesienia — drut srebrny. Ferrocen zastosowano jako standard wewnętrzny (dla wiologenów) lub zewnętrzny (dla poliwiologenów). Woltamogramy zostały skalibrowane względem ferrocenu ($E_{1/2\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0,40 \text{ V vs. SCE}$ w 0.1 M TBAPF₆ w acetonitrylu).[205] Stwierdzono, że oba wiologeny ulegają dwuetapowej redukcji. W przypadku **(styren-py⁺)₂BTZ** pierwszy proces redukcji zachodzi przy $E_{\text{pc}1} = -0,48 \text{ V}$ i odpowiada elektroredukcji formy dikationowej wiologenu do kationorodnika, natomiast drugi proces redukcji przy $E_{\text{pc}2} = -0,57 \text{ V}$ odpowiada powstaniu formy neutralnej. Oba poliwiologeny wykazywały dwa piki katodowe, które dla polimeru **poli(styren-py⁺)₂BTZ** znajdowały się przy potencjałach $-0,43 \text{ V}$ i $-1,35 \text{ V}$, natomiast dla polimeru **poli(styren-py⁺)₂BSeZ**, przy potencjałach $-0,46 \text{ V}$ i $-1,32 \text{ V}$.

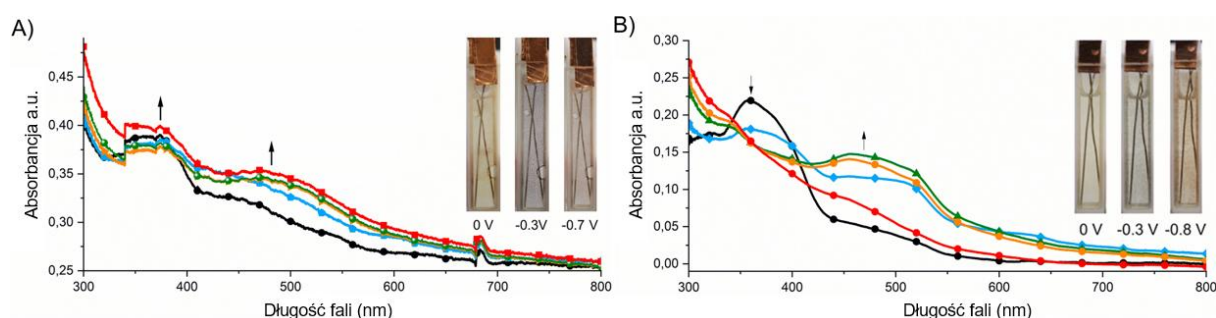


Rysunek 31. Woltamogramy cykliczne wiologenów: (A) **(styren-py⁺)₂BTZ** (czarny) oraz (B) **(styren-py⁺)₂BSeZ** (czerwony); polimerów (C) **poli(styren-py⁺)₂BTZ** (czarny) i (D) **poli(styren-py⁺)₂BSeZ** (czerwony) zarejestrowane w bezwodnym i odgazowanym acetonitrylowym roztworze 0,1 M TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym na elektrodzie platynowej z szybkością zmiany potencjału elektrody badanej $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nazwa związku	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE (mV)
(styren-py⁺)₂BTZ	-0,42	-0,48	-0,45	60
	-0,53	-0,57	-0,55	40
(styren-py⁺)₂BSeZ	-0,42	-0,46	-0,44	40
	-0,50	-0,54	-0,52	40
poli(styren-py⁺)₂BTZ	-0,59	-0,43	-0,51	160
	-1,00	-1,35	-1,18	350
poli(styren-py⁺)₂BSeZ	-0,59	-0,46	-0,53	130
	-0,97	-1,32	-1,15	350

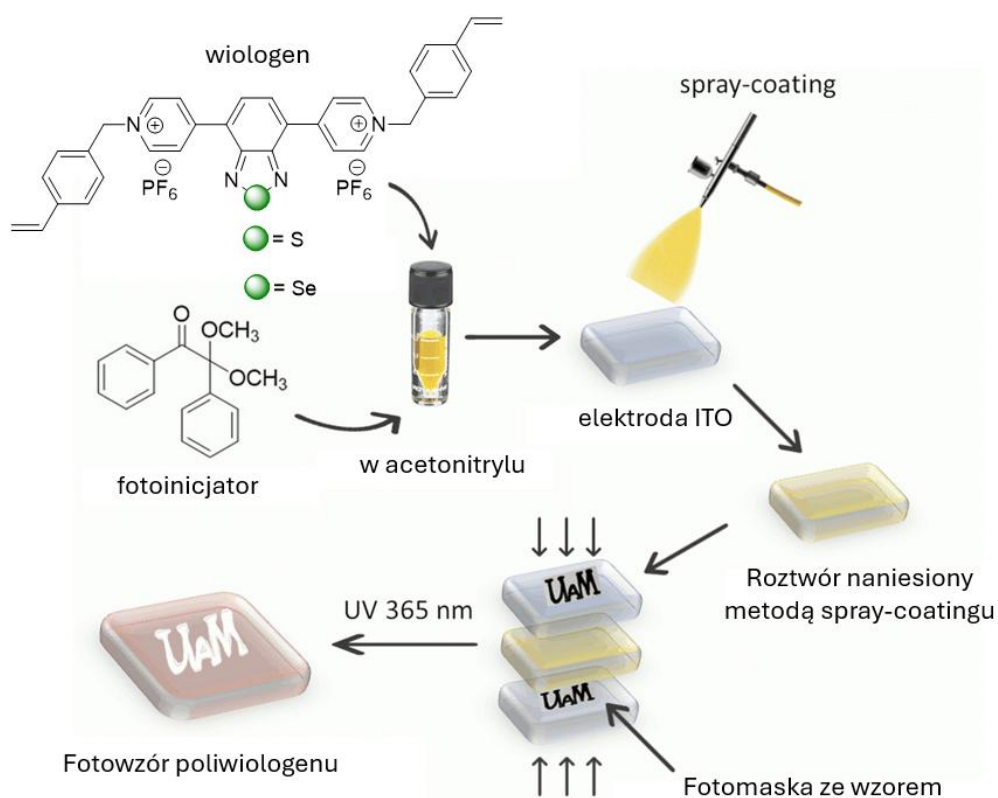
Tabela 2. Dane elektrochemiczne monomerów oraz polimerów.

Aby sprawdzić użyteczność otrzymanych materiałów do zastosowań elektrochromowych zbadano ich właściwości spektroelektrochemiczne. Połączono metodę elektrochemiczną i spektroskopową w celu zbadania zmian stanów redoks wiologonów liniowych oraz ich polimerów (Rysunek 32). Zaobserwowano, że polimer **poli(styren-py⁺)₂BTZ** w stanie dikationu przy potencjale 0 V wykazywał bladożółtą barwę oraz pasmo absorpcji z maksimum przy 360 nm. W przypadku **poli(styren-py⁺)₂BTZ** w wyniku przyłożenia ujemnego potencjału -0,3 V, pojawiło się nowe pasmo absorpcji z maksimum przy 430 nm, co wiązało się z powstawaniem formy kationorodnika. Dalsze stopniowe obniżanie przyłożonego potencjału (od -0,3 V do -0,7 V) spowodowało przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych (do 470 nm) oraz wzrost intensywności pasma absorpcji. Zmiany pasm absorpcji odpowiadają za zmiany koloru: z żółtego (forma dikationu), przez niebieski (kationorodnik), do czerwonego (forma neutralna). Podobne zmiany spektroelektrochemiczne zaobserwowano dla polimeru z rdzeniem benzoselenadiazolu **poli(styren-py⁺)₂BSeZ**. Pasma absorpcji pochodzące od formy dikationu znajdowało się przy 360 nm, jednak po przyłożeniu ujemnego potencjału (do wartości -0,3 V) następował zanik tego pasma absorpcji. Jednocześnie pojawiała się nowe pasmo z maksimum przy 475 nm, które wskazuje na powstanie formy kationorodnika. Dalsza redukcja poliwiologenu doprowadziła do przesunięcia maksimum absorpcji w kierunku fal krótszych (do wartości 455 nm). Obserwowano zmiany barwy polimeru od koloru żółtego przez niebieski do czerwonej.

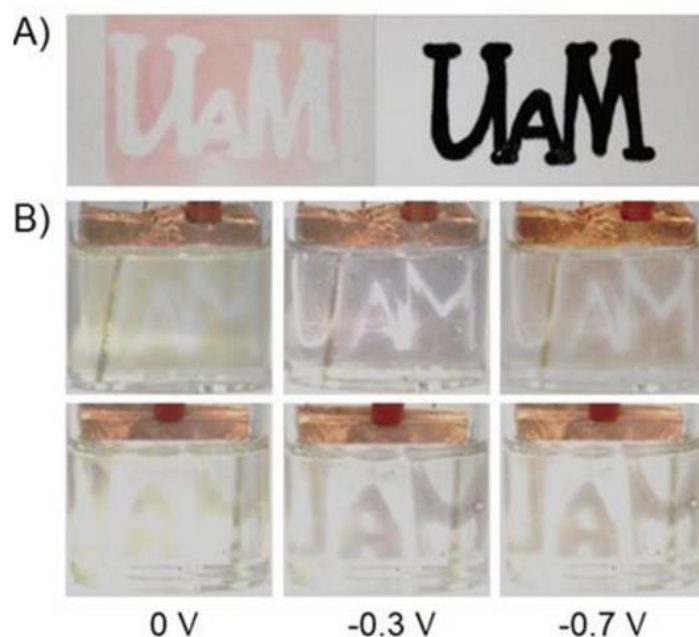


Rysunek 32. Zmiany spektralne (A) **poli(styren-py⁺)₂BTZ** i (B) **poli(styren-py⁺)₂BSeZ** zarejestrowane w bezwodnym i odgazowanym acetonitrylowym roztworze 0,1 M TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym po przyłożeniu potencjału o wartości 0 V (czarny), -0,3 V (niebieski), -0,7 V (oliwkowy), -0,8 V (pomarańczowy) i -1,2 V (czerwony) vs. Ag/Ag⁺ przez 30 sekund. Zdjęcia poliwiologenu w formie dikationu, kationorodnika i formy neutralnej po przyłożeniu potencjałów o wartości: 0 V, -0,3 V oraz -0,7 V dla (A) **poli(styren-py⁺)₂BTZ** i 0 V, -0,3 V oraz -0,8 V (B) **poli(styren-py⁺)₂BSeZ**.

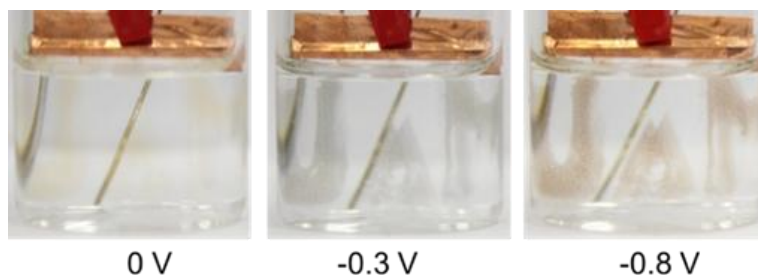
Cienkie warstwy poliwiologonów **poli(styren-py⁺)₂BTZ** i **poli(styren-py⁺)₂BSeZ** zostały uzyskane poprzez fotopolimeryzację odpowiednich monomerów (Rysunek 33). Roztwór odpowiedniego wiologenu i fotoinicjatora – 2,2-dimetyloksy-2-fenylacetofenonu (DMPA) w acetonitrylu został naniesiony metodą natryskową *spray-coatingu* na elektrodę ITO. Wytworzono elektrochromowy fotowzór poliwiologenu, który otrzymano po naświetleniu promieniowaniem UV ($\lambda = 365$ nm) przez 5 minut z wykorzystaniem fotoreaktora PhotoCube, a następnie poddano charakterystyce spektroelektrochemicznej. W fotoreaktorze, do przykrycia próbki od góry i od dołu zastosowano dwa identyczne wzory. Użycie jednocześnie czterech paneli LED o intensywności światła 100%, zapewniło optymalne naświetlenie. Otrzymane materiały przemyto acetonem i acetonitrylem w celu usunięcia nieprzereagowanych monomerów oraz oligomerów o małej masie cząsteczkowej. Wzór utworzył się bezpośrednio na powierzchni elektrody zgodnie z zastosowaną fotomaską. Zaobserwowano, że wzory polimerów zawierających w rdzeniu benzotiadiazol (Rysunek 34) jak i benzoselenadiazol (Rysunek 35) wykazują odwracalne zmiany koloru pod wpływem przyłożonego potencjału.



Rysunek 33. Schematyczny proces tworzenia fotowzorów poliwiologenów.



Rysunek 34. A) Zdjęcia przedstawiające polimer **poli(styren-py⁺)₂BTZ** ze wzorem na powierzchni ITO (po lewej) oraz fotomaskę używaną do fotopolimeryzacji (po prawej). (B) Zmiany kolorów **poli(styren-py⁺)₂BTZ** w różnych stanach redoks: forma dikationu (po lewej), kationorodnik otrzymany po przyłożeniu potencjału o wartości -0,3 V (w środku) oraz forma naturalna otrzymana po przyłożeniu potencjału o wartości -0,7 V.

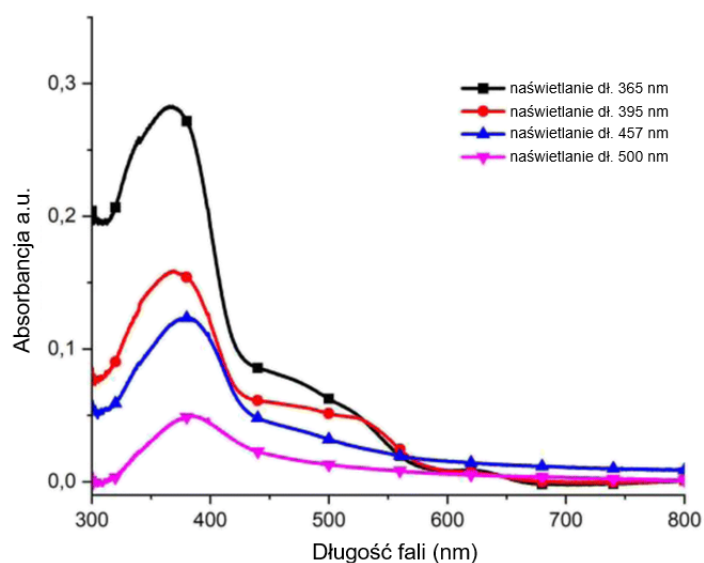


Rysunek 35. Zdjęcia przedstawiające zmiany kolorów **poli(styren-py⁺)₂BSeZ** w różnych stanach redoks: forma dikationu (po lewej), kationorodnik po przyłożeniu potencjału o wartości -0,3 V (środkowy) oraz forma naturalna po przyłożeniu potencjału o wartości -0,7 V.

Pod wpływem promieniowania fotoinicjator DMPA ulega fotolizie,[206] w wyniku której powstają rodniki zdolne do inicjacji reakcji polimeryzacji grup styrenowych. Zaobserwowano, że polimeryzacja zachodziła wyłącznie w miejscach poddanych naświetlaniu, natomiast obszary przykryte fotomaską nie zostały spolimeryzowane. Przedstawiony proces fotolitograficzny jest prosty i nie wymaga atmosfery gazu obojętnego do polimeryzacji grup styrenowych. Najprawdopodobniej, polimeryzacja przebiega zgodnie z typowym mechanizmem polimeryzacji wolnorodnikowej.[207] Po utworzeniu wzoru barwa warstwy polimeru była czerwona, jednak po zanurzeniu w roztworze elektrolitu podstawowego zmieniała się na żółtą. Czerwony kolor polimeru był prawdopodobnie spowodowany częściową degradacją anionów PF_6^- pod wpływem promieniowania UV i powstawaniem jonów F^- , które pozostawały w warstwie polimeru, równoważąc ładunek wiologenów.[208] Zanurzenie warstwy polimeru w roztworze elektrolitu prawdopodobnie wywołało wymianę jonów F^- na PF_6^- , co prowadziło do zmiany barwy materiału.

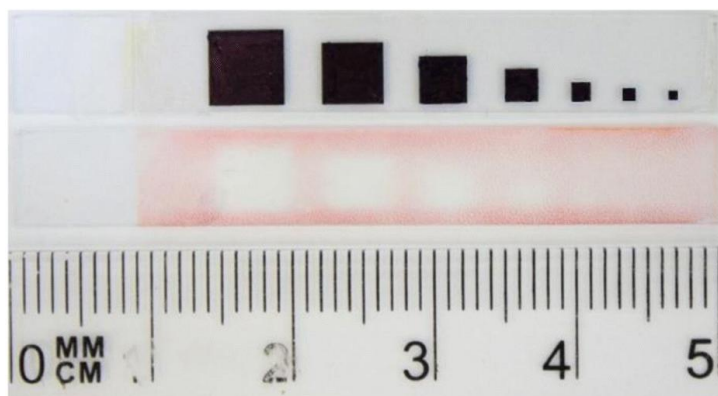
Przeprowadzono również badanie mające na celu sprawdzenie przy jakiej długości fali promieniowania proces fotopolimeryzacji pochodnych styrenu jest najbardziej wydajny. W tym celu fotopolimeryzację prowadzono przy oświetleniu światłem o różnych kolorach: UV (365 nm), fioletowym (395 nm), niebieskim (457 nm), cyjanowym (500 nm), zielonym (523 nm), bursztynowym (595 nm) oraz czerwonym (625 nm). Na podłoża nanoszono tę samą ilość monomeru metodą natryskową (ang. *spray-coatingu*), a następnie zbadano absorbancję naniesionych warstw monomerów, co potwierdziło, że ilość naniesionego monomeru była zbliżona. Próbkę z naniesionymi monomerami poddawano naświetlaniu światłem o różnych długościach fali przez 5 minut. W celu uzyskania jednorodnego oświetlenia użyto czterech paneli LED, przy czym intensywność światła była ustawiona na 100% w każdym przypadku.

Po przemyciu próbek i zanurzeniu ich na 10 minut w roztworze zawierającym aniony PF_6^- , zmierzono absorbancję powstałych polimerów. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem długości fali światła użytego do naświetlania, absorpcja polimeru na podłożu ulegała zmniejszeniu (Rysunek 36). Najwyższa wartość intensywności absorpcji uzyskano dla próbek naświetlanych światłem UV (365 nm), co wskazuje, że proces polimeryzacji przebiegał najefektywniej właśnie przy zastosowaniu tej długości promieniowania. Naświetlanie światłem o długości 395 nm, 457 nm, 500 nm prowadziło do częściowej polimeryzacji monomerów, natomiast w przypadku światła zielonego, bursztynowego i czerwonego polimeryzacja nie zachodziła w ogóle.



Rysunek 36. Widma UV-Vis polimerów **poli(styren-py⁺)₂BTZ** otrzymanych po naświetlaniu światłem o różnych długościach fali.

Przygotowano również szereg wzorów o różnej wielkości i przeprowadzono proces fotopolimeryzacji, aby sprawdzić przydatność procesu do otrzymywania wzorów o mniejszych rozmiarach. Rysunek 37 wskazuje, że możliwe było utworzenie wzoru w kształcie kwadratu o minimalnych wymiarach 3 mm × 3 mm, chociaż zaobserwowano częściowe zacienienie niektórych obszarów.



Rysunek 37. Fotomaski użyte do procesu fotopolimeryzacji (powyżej) oraz fotowzory fotolitograficznie utworzonych polimerów na podłożu ITO.

Tworzenie wzorów o mniejszych rozmiarach nie było możliwe, dlatego też zastosowana metoda polimeryzacji wydaje się być bardziej odpowiednia do tworzenia elektrochromowych urządzeń wielkoformatowych. Proces ten może być stosowany dla różnych cząsteczek zawierających ugrupowania styrenowe. Zbadane poliwiologeny zawierające w rdzeniu benzotiadiazol oraz benzoselenadiazol stanowią pierwszy przykład użycia pochodnych styrenu w procesie fotopolimeryzacji.

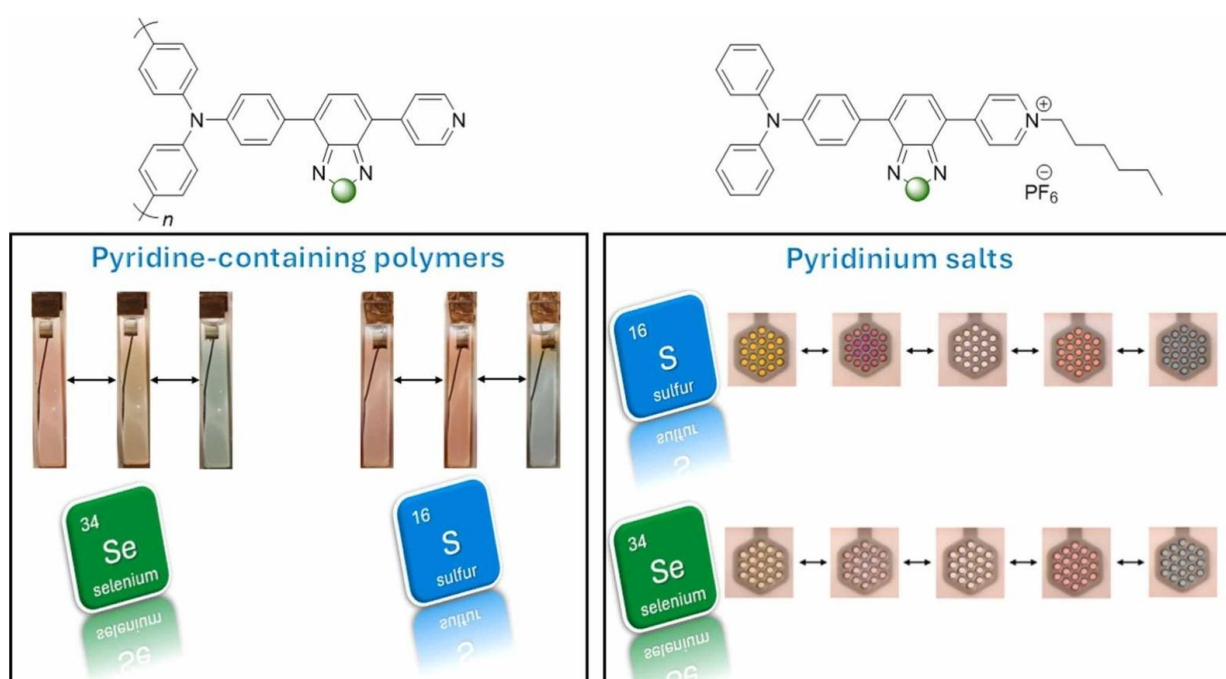
1.3 Publikacja P.3.

Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications

Synthetic Metals **2025**, 315, 117967

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

DOI: 10.1016/j.synthmet.2025.117967



Graphical abstract



kod QR do publikacji **P.3.**

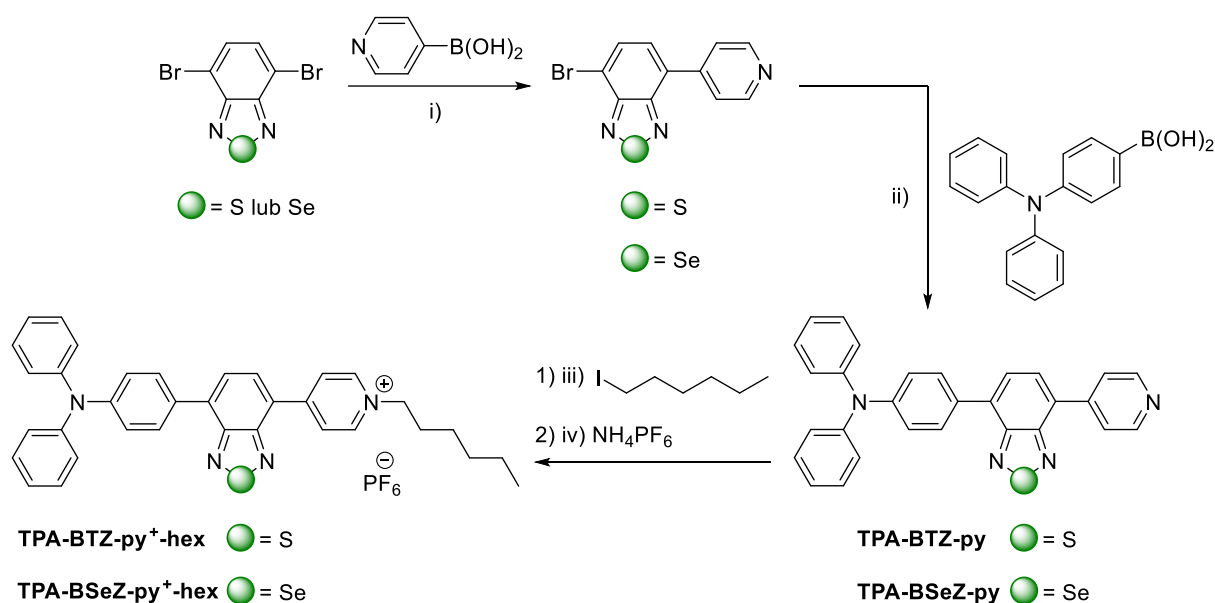
Publikacja **P.3**,[209] opisuje syntezę i charakterystykę nowych monopodstawionych soli pirydyniowych, pirydynowych pochodnych oraz ich polimerów zawierających w rdzeniu benzotiadiazol (BTZ) lub benzoselenadiazol (BSeZ) połączonych z grupą trifenylaminową oraz łańcuchem heksylowym, które stanowią przykład związków donorowo-akceptorowych.

W ostatnich latach układy typu donor–akceptor (D–A) przyciągają dużą uwagę ze względu na ich szerokie zastosowania, szczególnie w elektronice organicznej i inżynierii materiałowej.[210–212] Tego typu układy mogą być dodatkowo modyfikowane poprzez wprowadzenie fragmentów pirydynowych.[213,214] Aby zwiększyć na przykład kontrast optyczny i kontrolować procesy redoks materiałów powszechnie stosuje się strategię wprowadzania układów donor–akceptor (D–A).[215,216] Silne jednostki akceptorowe, takie jak benzotiadiazol i benzoselenadiazol, w połączeniu z donorami bogatymi w elektrony, np. trifenylaminą, są obecnie szeroko badane w dziedzinie elektroniki organicznej. [89,217,218] Układy mogą być modyfikowane poprzez włączenie pierścieni pirydynowych i tworzenie soli pirydyniowych, co otwiera możliwości różnych zastosowań na przykład, w cieczach jonowych,[219] fluorescencyjnych biosensorach,[136] czy urządzeniach elektronicznych [220].

Do tej pory żadne pochodne pirydyny ani sole pirydyniowe zawierające jednostki benzotiadiazolu połączone z trifenylaminą nie były badane pod kątem zastosowań elektrochromowych. Pochodne pirydyny z rdzeniami BTZ i BSeZ oraz sole pirydyniowe połączone z grupą TPA i prostym łańcuchem heksylowym nie zostały wcześniej opisane w literaturze. Istnieje jedynie kilka artykułów naukowych dotyczących soli pirydyniowych i ich pochodnych zawierających układ TPA–BTZ–pirydyna, które badano w kontekście oznaczania aktywności β -glukozydazy,[221] badań fotodynamicznych właściwości antybakteryjnych,[222] transportu leków,[223] ogniw fotowoltaicznych[224] czy terapii medycznej.[225]

W niniejszej pracy przedstawiono syntezę oraz właściwości elektrochromowe nowej grupy materiałów elektroaktywnych opartych na liniowych pochodnych pirydyny, ich polimerach oraz solach pirydyniowych. Zaprojektowane monopodstawione sole pirydynowe oraz pirydynowe pochodne zawierające w rdzeniu benzotiadiazol oraz benzoselenadiazol połączone z grupą trifenylaminową oraz łańcuchem heksylowym zostały otrzymane na drodze wieloetapowej syntezy (Rysunek 38).

W pierwszym etapie, w reakcji sprzęgania Suzuki–Miyaura, 4,7-dibromo pochodne benzotiadiazolu i benzoselenadiazolu zostały sprzężone z kwasem 4-pirydynoborowym, co doprowadziło do otrzymania odpowiednich pochodnych zawierających pierścienie pirydynowy połączony z jednostkami BTZ lub BSeZ. W kolejnym etapie, otrzymane monopochodne związki poddano reakcji sprzęgania z kwasem 4-(diphenyloamino)fenyloborowym otrzymując związki **TPA-BTZ-py** i **TPA-BSeZ-py**. [203,226] Nowe, niesymetryczne sole pirydyniowe **TPA-BTZ-py⁺-hex** oraz **TPA-BSeZ-py⁺-hex** zsyntezowano stosując mikrofalową reakcję alkilowania pomiędzy pochodnymi pirydyny **TPA-BTZ-py** lub **TPA-BSeZ-py** i 1-jodoheksanem. Została przeprowadzona wymiana anionów I⁻ na PF₆⁻. To zabezpieczenie ułatwiło interpretację wyników woltamperometrycznych i zapobiegało interferencjom związanych z elektrochemicznymi reakcjami anionów jodkowych. [227] Otrzymane produkty reakcji na poszczególnych etapach syntezy potwierdzono metodami spektroskopowymi – spektroskopią NMR oraz analizą HR-ESI-MS.

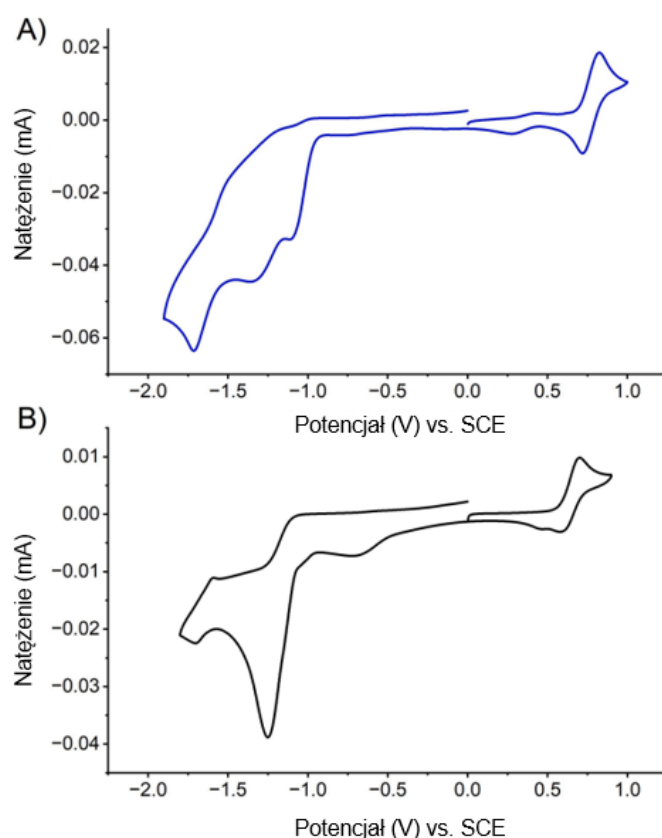


Rysunek 38. Schemat syntezy otrzymanych liniowych pochodnych **TPA-BTZ-py** i **TPA-BSeZ-py** oraz pirydyniowych soli **TPA-BTZ-py⁺-hex**, **TPA-BSeZ-py⁺-hex** zawierających BTZ i BSeZ w rdzeniu. Warunki prowadzonych reakcji: (i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, 1,4-dioxane/H₂O, 90 °C, 72 h; (ii) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF/H₂O, 1) (iii) acetonitryl/DMF, 135°C, 2 h, reaktor mikrofalowy; (2) (iv) NH₄PF_{6(aq)} 25 °C, 24 h, acetonitryl/H₂O.

Pomiary elektrochemiczne zarejestrowano w bezwodnym i odtlenionym 0,1 M dichlorometanowym roztworze heksafluorofosforanu tetrabutylamoniowego (TBAPF₆) jako elektrolicie podstawowym. Elektroda platynowa stanowiła elektrodę pracującą (średnica: $\varnothing = 3$

mm), elektrodę odniesienia Ag/Ag^+ oraz jako elektrodę pomocniczą wykorzystano drut platynowy. Ferrocen zastosowano jako standard zewnętrzny, a potencjały zostały skalibrowane względem pary Fc/Fc^+ ($E_{1/2 \text{ Fc}/\text{Fc}^+} = 0,46 \text{ V}$ względem SCE w 0,1 M TBAPF₆ w dichlorometanie lub $E_{1/2 \text{ Fc}/\text{Fc}^+} = 0,38 \text{ V}$ względem SCE w 0,1 M TBAPF₆ w węglanie propylenu).[205]

Sole pirydyniowe scharakteryzowano metodą cyklicznej woltamperometrii (CV) (Rysunek 39). Sole pirydyniowe, podobnie jak wiologeny, mogą łatwo ulegać elektroredukcji, prowadząc do powstawania rodnikowych form w zakresie ujemnych potencjałów.[154,228]

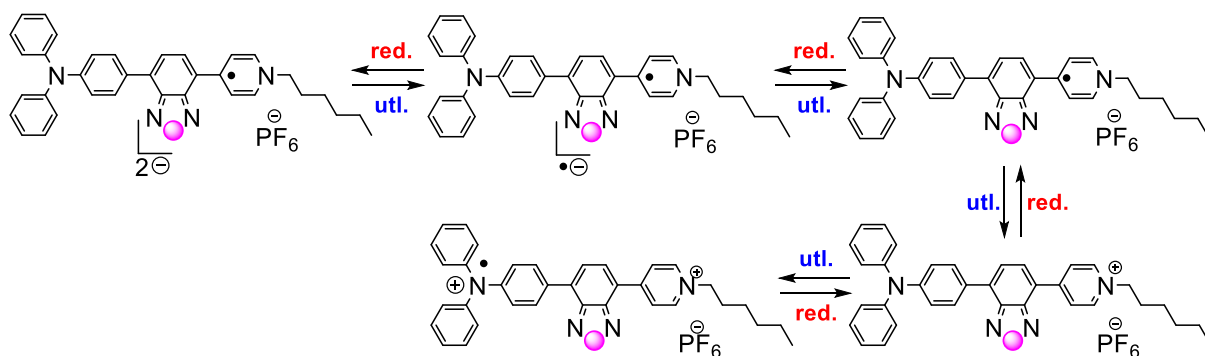


Rysunek 39. Woltamogramy cykliczne soli pirydyniowych A) **TPA-BTZ-py⁺-hex** i B) **TPA-BSeZ-py⁺-hex** zarejestrowane w bezwodnym i odgazowanym 0,1 M roztworze TBAPF₆ w węglanie propylenu jako elektrolicie podstawowym z szybkością zmiany potencjału 100 mV/s.

Sól pirydyniowa **TPA-BTZ-py⁺-hex** wykazała odwracalny pik utleniania/redukcji przy potencjale połówkowym $E_{1/2} = +0,78 \text{ V}$ względem SCE ($E_{\text{pa}} = +0,83 \text{ V}$, $E_{\text{pc}} = +0,72 \text{ V}$). Druga sól oznaczona jako **TPA-BSeZ-py⁺-hex** zawierająca w rdzeniu benzoselenadiazol ulega procesowi utleniania/redukcji przy potencjale połówkowym $E_{1/2} = +0,65 \text{ V}$. Proces utlenienia zachodzi przy $E_{\text{pa}} = +0,70 \text{ V}$ i wiąże się z powstawaniem kationorodnika na atomie azotu grupy

trifenylaminowej, natomiast proces redukcji obserwowany jest przy potencjale $E_{pc} = +0,59$ V i odpowiada odtworzeniu się formy obojętnej trifenylaminy. Niższy potencjał połówkowy soli benzoselenadiazolu w porównaniu z benzotiadiazolu jest prawdopodobnie wynikiem różnic w energiach poziomów orbitali HOMO. Selenowe pochodne są znane z mniejszej przerwy energetycznej (ang. *band gap*), co wynika prawdopodobnie z silniejszej hybrydyzacji poziomów energetycznych fragmentów donorowych i akceptorowych z większym atomem selenu.[229,230]

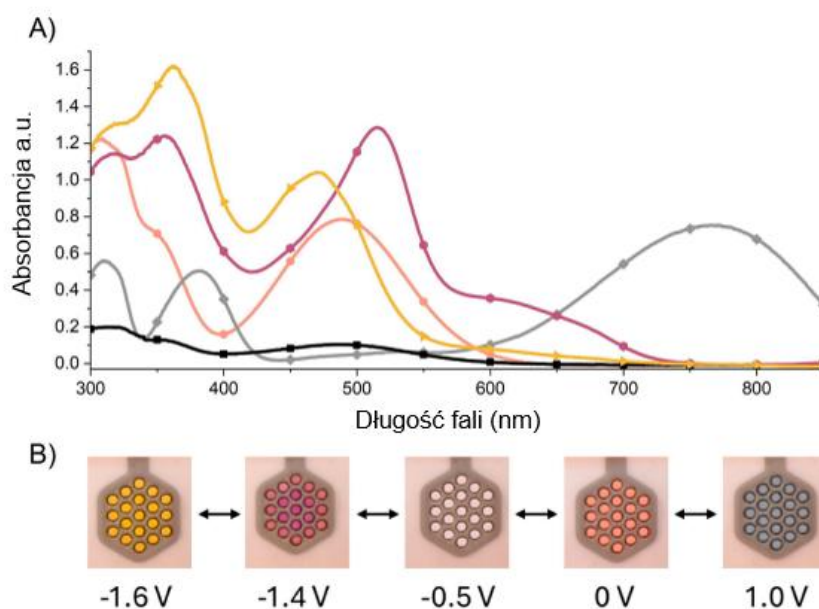
Obie sole pirydyniowe ulegają trzem procesom elektroredukcji. W przypadku **TPA-BTZ-py⁺-hex** pierwsza redukcja zachodzi przy $E_{pc1} = -1,10$ V, co odpowiada redukcji kationowej formy soli pirydyniowej do formy rodnikowej. Drugi proces redukcji przy $E_{pc2} = -1,34$ V związany jest z jednoelektronową, nieodwracalną redukcją jednostki akceptorowej (benzotiadiazolu) prowadzącą do powstania rodnikowego anionu.[231–233] Przy $E_{pc3} = -1,71$ V występuje trzeci proces elektroredukcji, który jest związany z wprowadzeniem dodatkowych centrów akceptorowych w strukturze cząsteczki i odpowiada utworzeniu formy dianionu zgodnie z zaproponowanym mechanizmem na Rysunku 40.[234] Sól **TPA-BSeZ-py⁺-hex** wykazuje podobne procesy redoks, ale potencjały redukcji i utlenienia są przesunięte w kierunku mniej ujemnych wartości, co jest zgodne z niższą przerwą energetyczną pochodnych selenowych w porównaniu z siarkowymi.



Rysunek 40. Mechanizm tworzenia się różnych stanów redoks soli pirydyniowych zawierających rdzeń benzotiadiazolowy oraz benzoselenadiazolowy (red. – redukcja, utl. – utlenianie).

Właściwości spektroelektrochemiczne zarejestrowano w bezwodnym i odgazowanym roztworze 0,1 M TBAPF₆ w węglanie propylenu, z wykorzystaniem elektrody o strukturze plastra miodu (ang. *honeycomb*). Związek **TPA-BTZ-py⁺-hex** w postaci kationu przy potencjale 0 V wykazywał dwa pasma absorpcji z maksimami przy 307 nm i 485 nm, a roztwór

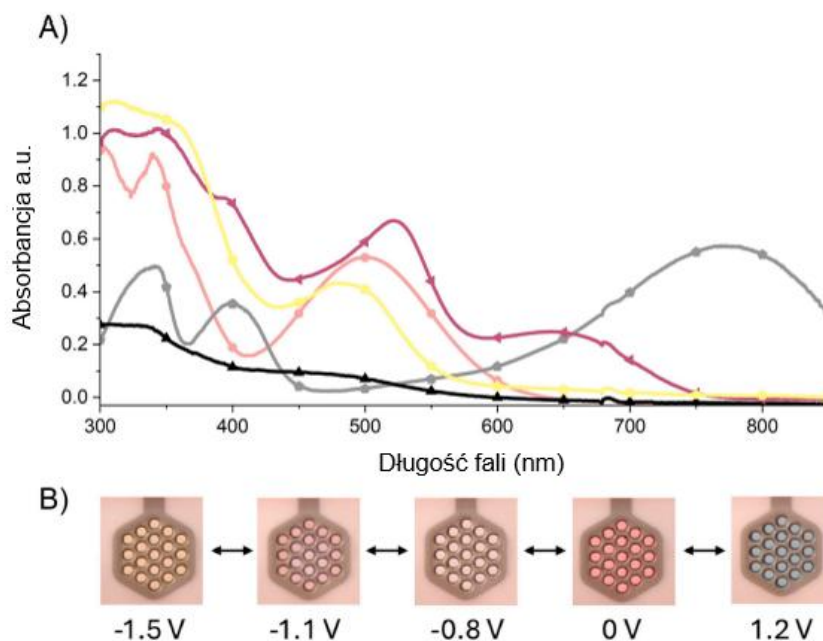
miął barwę pomarańczową. Podczas elektrootlenienia przy potencjale +1,0 V zaobserwowano zanik pasma przy 485 nm i pojawienie się nowego pasma absorpcji przy 765 nm, co wiązało się ze zmianą koloru z pomarańczowej na szarą. Natomiast po przyłożeniu potencjału ujemnego -0,5 V zaobserwowano odbarwienie roztworu, wynikające z zaniku pasm absorpcji w zakresie widzialnym. Przy ujemnych zakresach potencjału od -0,5 V do -1,4 V pojawiły się nowe pasma absorpcji z maksimami przy 513 nm i 355 nm, co według przedstawionego mechanizmu wskazuje na redukcję rdzenia BTZ i powstanie rodnikowego anionu BTZ. Procesowi temu towarzyszyła zmiana barwy z bezbarwnej na fioletową. Piąty kolor (żółty) został zaobserwowany w odpowiedzi na potencjał w zakresie od -1,4 V do -1,6 V, co przypisano powstawaniu dianionu formy BTZ (Rysunek 41).



Rysunek 41. Właściwości spektroelektrochemiczne soli pirydyniowej **TPA-BTZ-py⁺-hex** zmierzone w zależności od potencjału: 0 V (różowy), 1,0 V (szary), -0,5 V (czarny), -1,4 V (fioletowy), -1,6 V (żółty) oraz zdjęcia przedstawiające roztwór związku w różnych stanach redoks w zależności od przyłożonego potencjału.

W przypadku drugiej soli **TPA-BSeZ-py⁺-hex** spektroelektrochemię wykonano analogicznie do **TPA-BTZ-py⁺-hex** (Rysunek 42). Kation soli pirydyniowej w roztworze przy 0 V był pomarańczowy i charakteryzował się pasmami absorpcji z maksimami przy 340 nm i 500 nm. Po przyłożeniu dodatniego napięcia +1,2 V, nastąpiła zmiana koloru na szary, wynikająca z utworzenia kationorodnika na grupie TPA. Proces ten wiązał się z zanikiem pasma przy 500 nm i pojawieniem się nowego pasma przy 770 nm. Kolejną zmianę redoks związku **TPA-**

BSeZ-py⁺-hex zaobserwowano przy -1,1 V, co odpowiadało za utworzeniu rodnika anionu na rdzeniu benzoselenadiazolowym. Po przyłożeniu potencjału w zakresie od -1,1 V do -1,5 V obserwowano kolejną zmianę barwy z lekko różowej na żółtą, czemu towarzyszyło przesunięcie pasma absorpcji z 520 nm do 485 nm. Oba otrzymane związki typu soli pirydyniowych wykazywały zjawisko multielektrochromizmu. Zaobserwowano pięć wyraźnych i odwracalnych barw, które odpowiadają odpowiednim stanom redoks związków.

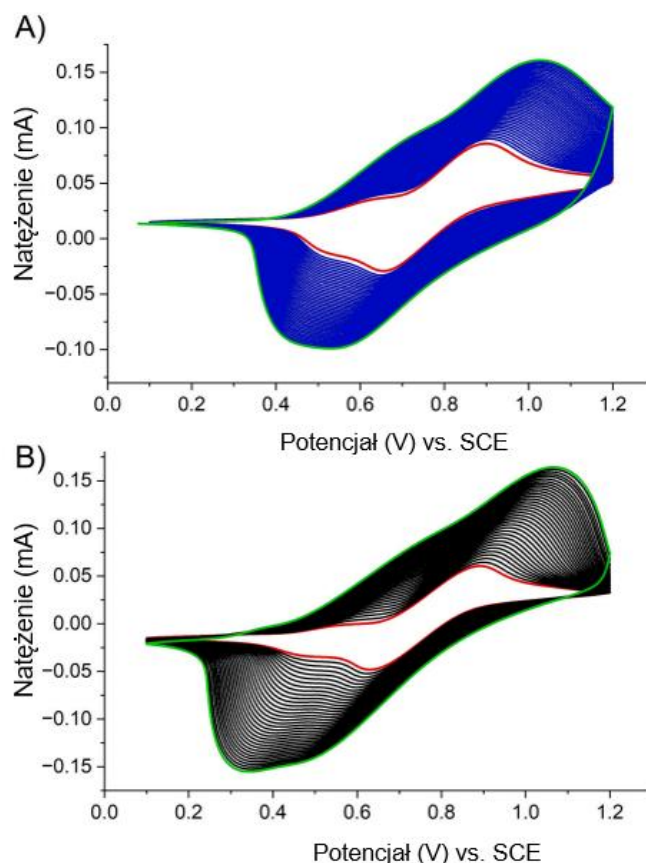


Rysunek 42. Właściwości spektroelektrochemiczne soli pirydyniowej **TPA-BSeZ-py⁺-hex** zmierzone w zależności od potencjału: 0 V (różowy), 1,2 V (szary), -0,8 V (czarny), -1,1 V (fioletowy), -1,5 V (żółty) oraz zdjęcia przedstawiające roztwór związku w różnych stanach redoks w zależności od przyłożonego potencjału.

Związki **TPA-BTZ-py** i **TPA-BSeZ-py** zbadano metodą woltamperometrii cyklicznej (Rysunek 43). Warunki prowadzenia pomiarów były identyczne jak dla soli pirydyniowych. Pochodna **TPA-BTZ-py** ulega utlenieniu przy potencjale +0,91 V vs SCE, natomiast utlenianie związku **TPA-BSeZ-py** zachodzi przy podobnym, lecz niższym dodatnim potencjale +0,89 V. Oba sygnały pochodzą od procesu utlenienia grupy trifenylaminowej (TPA) i powstawaniu kationorodnika.[85,90]

Zgodnie z mechanizmem utleniającej elektropolimeryzacji pochodnych zawierających grupę TPA, przyłożenie odpowiedniego potencjału powoduje jednoelektronowe utlenienie grupy trifenylaminowej prowadzące do powstania kationorodnika, który następnie dimeryzuje.

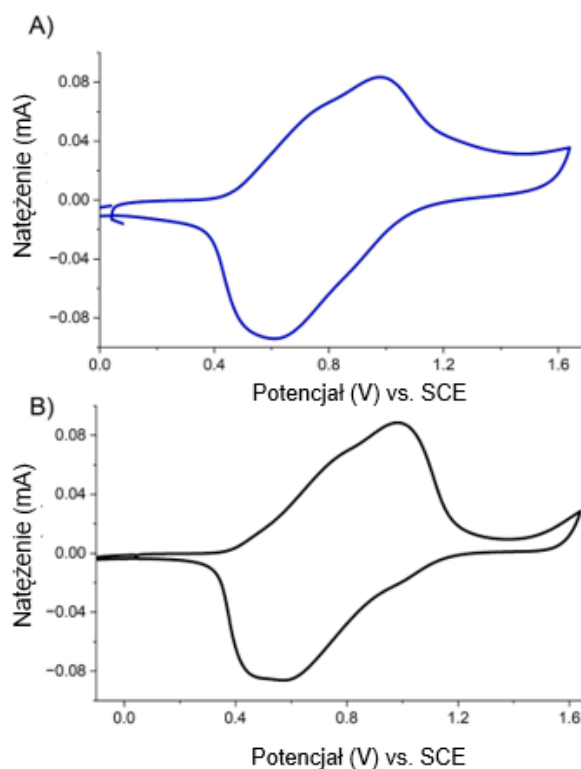
Dalsze utlenianie jednostek TPA umożliwia wydłużanie łańcucha głównego i tworzenie warstwy polimeru.[83,103] Proces utleniającej elektropolimeryzacji prowadzi do tworzenia cienkich, przewodzących warstw polimerowych na powierzchni elektrody, co stanowi podstawę do dalszych badań ich właściwości elektrochromowych.



Rysunek 43. Elektropolimeryzacja pochodnych pirydyny (A) **TPA-BTZ-py** i (B) **TPA-BSeZ-py** przeprowadzona na platynowej elektrodzie pracującej przez 35 cykli utleniania/redukcji i zarejestrowana w bezwodnym 0.1 M acetonitrylowym roztworze TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym na platynowej elektrodzie pracującej z szybkością zmiany potencjału elektrody pracującej 100 mV/s.

W wyniku procesu elektropolimeryzacji związków **TPA-BTZ-py** i **TPA-BSeZ-py** na powierzchni elektrody pracującej powstały cienkie warstwy polimerowe – **poli(TPA-BTZ-py)** oraz **poli(TPA-BSeZ-py)**. Po 35 cyklach utleniania/redukcji przy prędkości przemiatania 100 mV s⁻¹ otrzymano cienkie, nierozpuszczalne warstwy koloru brązowego **poli(TPA-BTZ-py)** oraz **poli(TPA-BSeZ-py)**. Właściwości elektrochemiczne obu polimerów z powodzeniem osadzonych na platynowej elektrodzie pracującej zbadano następnie w roztworze elektrolitu podstawowego metodą woltamperometrii cyklicznej (Rysunek 44). Zaobserwowano procesy

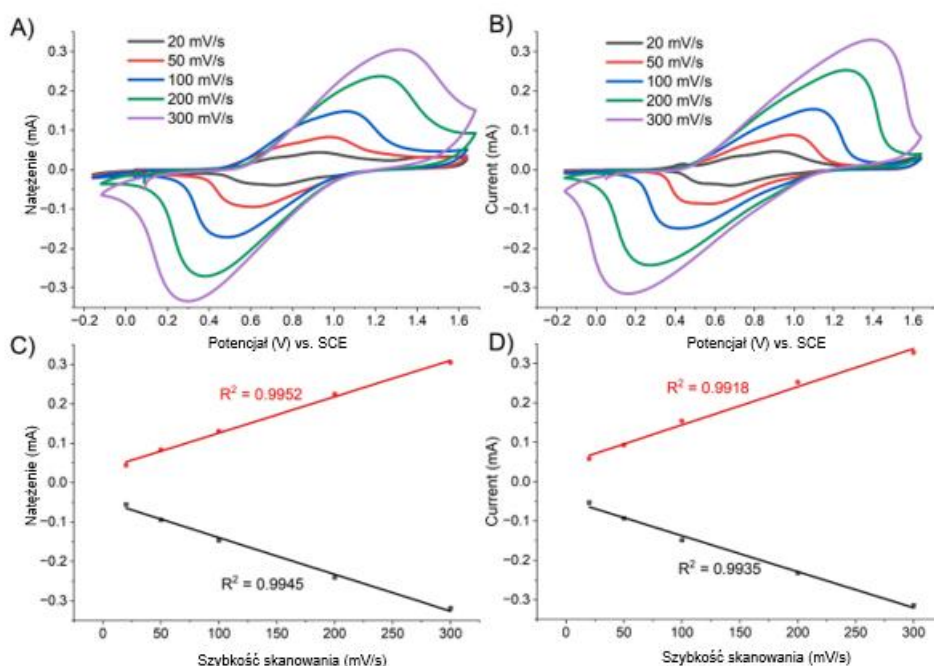
elektroutlenienia dla **poli(TPA-BTZ-py)** odpowiadające powstawaniu kationorodnika w grupie tetrafenylobenzydyny (TPB) przy potencjale około +0,77 V, które nakładają się z kolejnym procesem elektroutlenienia do dikationu TPB przy +0,97 V. W przypadku **poli(TPA-BSeZ-py)** jednoelektronowe utlenienie grupy TPA zachodzi przy potencjale około +0,75 V, również pokrywając się z sygnałem przypisanym do powstawania podwójnie dodatnio naładowanej jednostki tetrafenylobenzydyny (TPB).[235,236]



Rysunek 44. Woltamogramy cykliczne dla **poli(TPA-BTZ-py)** (A) i **poli(TPA-BSeZ-py)** (B) zarejestrowane w roztworze elektrolitu bez monomeru przy szybkości skanowania 50 mV/s.

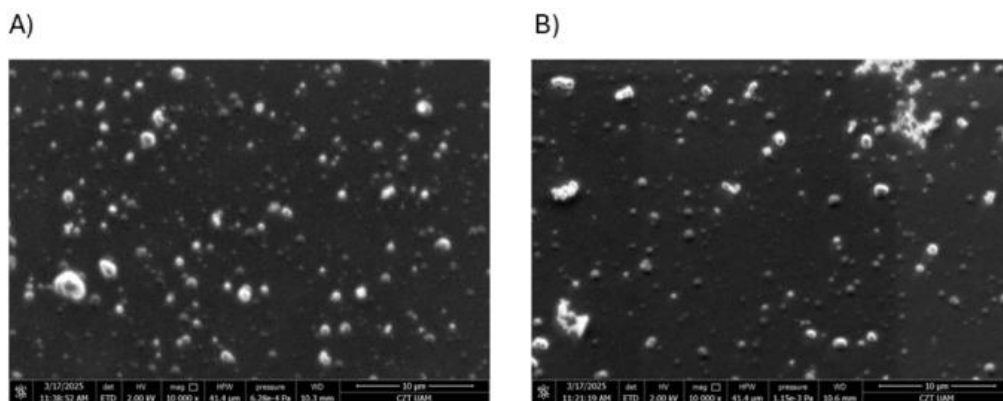
Zaobserwowano, że wraz wzrostem szybkości przemiatania pik anodowy przesunął się bardziej w kierunku dodatnich potencjałów, natomiast pik katodowy przesunął się w kierunku ujemnych potencjałów. Proces redoks można zatem określić jako quasi-odwracalny lub nieodwracalny.[237] Obliczono współczynniki regresji liniowej, które wynosiły: $R^2 = 0,9952$ dla procesu anodowego i $R^2 = 0,9945$ dla procesu katodowego w przypadku **poli(TPA-BTZ-py)**, natomiast $R^2 = 0,9918$ dla prądu piku anodowego (I_{pa}) i $R^2 = 0,9935$ dla prądu piku katodowego (I_{pc}) w przypadku **poli(TPA-BSeZ-py)** (Rysunek 45). Liniowe zależności pomiędzy wartościami I_{pa} i I_{pc} a szybkością skanowania wskazują, że procesy redoks zachodzą

na powierzchni elektrody, co potwierdza, że materiały zostały pomyślnie spolimeryzowane na powierzchni elektrody pracującej.



Rysunek 45. Cykliczne woltamogramy A) **poli(TPA-BTZ-py)** i B) **poli(TPA-BSeZ-py)** przy różnej szybkości zmiany potencjału elektrody platynowej (20-300 mV/s). Zależność natężenia prądu (mA) od szybkości przemiatania (mV/s) dla C) **poli(TPA-BTZ-py)** D) **poli(TPA-BSeZ-py)**.

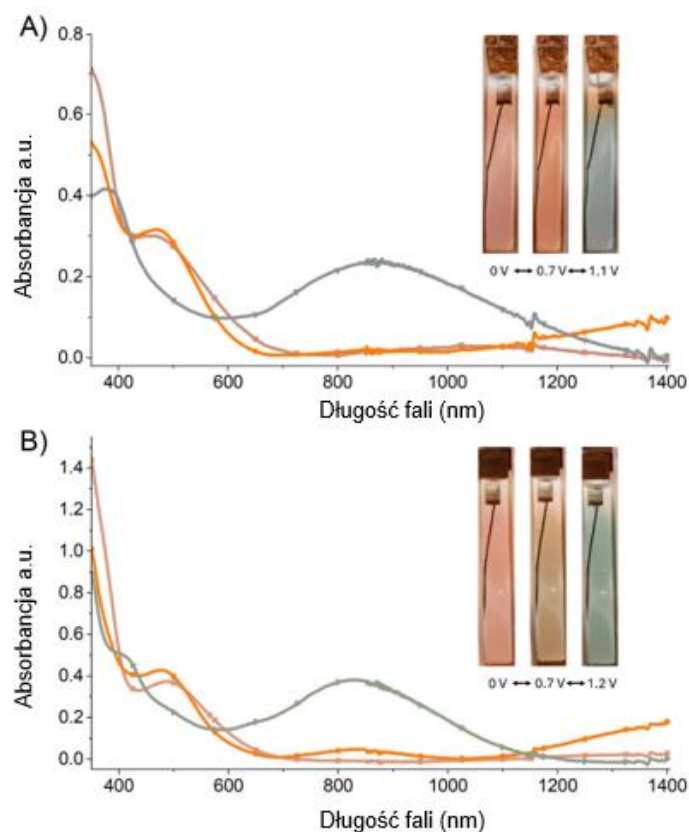
Poli(TPA-BTZ-py) i **poli(TPA-BSeZ-py)** zostały zaadsorbowane na powierzchni na elektrody ITO w wyniku 35 cykli redoks. W celu zbadania morfologii cienkiej warstwy polimerów przeprowadzono analizę SEM i AFM, które wykazały, że utworzone warstwy polimerów są gładkie i pozbawione pęknięć i mają grubość ok. 770 nm dla **poli(TPA-BTZ-py)** i 650 nm dla **poli(TPA-BSeZ-py)**. Chropowatość RMS wyniosła 60 nm dla **poli(TPA-BTZ-py)** i 31 nm dla **poli(TPA-BSeZ-py)**, co wskazuje, że **poli(TPA-BTZ-py)** ma bardziej chropowatą powierzchnię, a **poli(TPA-BSeZ-py)** jest gładki i bardziej jednorodny (Rysunek 46.)



Rysunek 46. Obrazy SEM A) **poly(TPA-BTZ-py)** i B) **poly(TPA-BSeZ-py)** z powiększeniem x10 000.

W celu oceny przydatności polimerów jako potencjalnych materiałów elektrochromowych przeprowadzono pomiary spektroelektrochemiczne. Dla **poly(TPA-BTZ-py)** w stanie neutralnym przy potencjale 0 V zaobserwowano beżowy kolor i pasmo ICT przy 464 nm, pochodzące z transferu ładunku między grupami donor–akceptor. Podczas elektroutlenienia do wartości +0,7 V pojawiło się szerokie pasmo w zakresie NIR (~1400 nm) związane z przejściem IVCT, a kolor zmienił się z beżowego na pomarańczowy. Dalsze utlenianie do +1,1 V prowadziło do powstania pasma przy 840 nm (forma dwukationowa TPB) i kolejnej zmiany barwy na zielonoszarą.

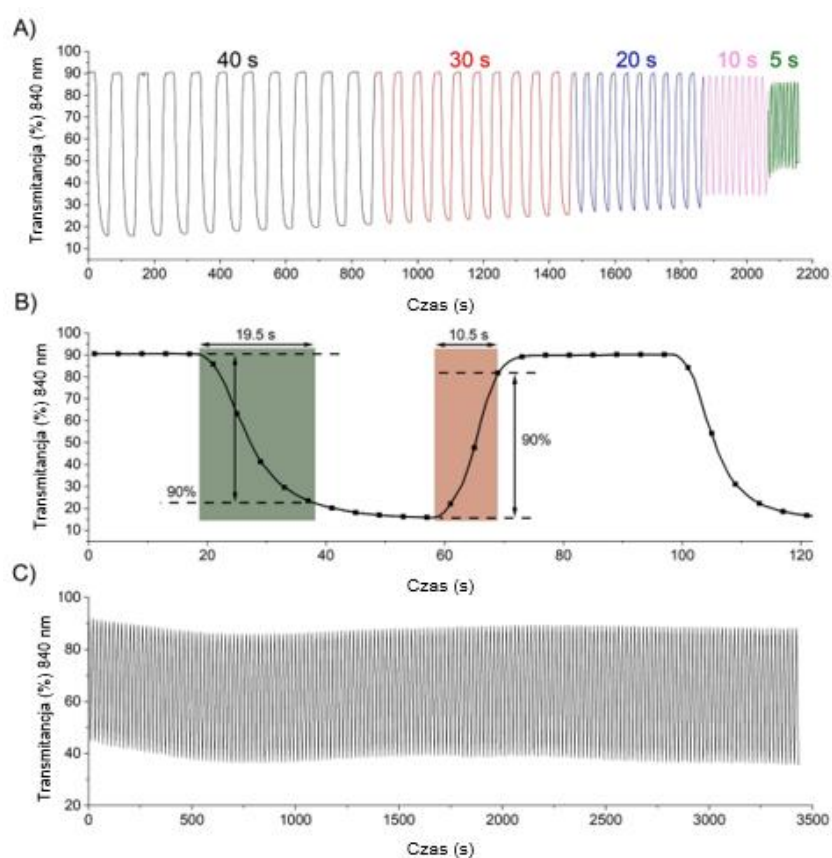
Drugi polimer **poly(TPA-BSeZ-py)** w stanie neutralnym wykazywał maksimum absorpcji pasma ICT, które było przesunięte do 490 nm (silniejszy transfer ładunku dzięki obecności selenu w rdzeniu polimeru). Stopniowe zwiększanie potencjału powodowało pojawienie się pasma w zakresie bliskiej podczerwieni oraz przy 830 nm. Przyłożenie napięcia +1,2 V spowodowało zanik pasma w zakresie 470–480 nm, a pojawienie się nowego przy 826 nm, odpowiadające formie dikationu TPB. Odwracalne zmiany barwy obserwowano od beżowej, przez pomarańczową, do zielonej (Rysunek 47).



Rysunek 47. Właściwości spektroeletrochemiczne polimerów A) **poli(TPA-BTZ-py)** i B) **poli(TPA-BSeZ-py)** utworzonych na elektrodzie ITO, zmierzone w dichlorometanowym bezwodnym i odtlenionym 0,1 M roztworze TBAPF₆ po przyłożeniu potencjału o wartości: 0 V (beżowy), +0,7 V (pomarańczowy) +1,1 V lub +1,2 V (szarozielony) względem elektrody odniesienia Ag/Ag⁺ (przez 30 sekund na potencjał). oraz zdjęcia przedstawiające związek w różnych stanach redoks w zależności od przyłożonego potencjału. Zdjęcie A) **poli(TPA-BTZ-py)** i B) **poli(TPA-BSeZ-py)** w różnych stanach utlenienia – w stanie neutralnym (0 V, po lewej), kationorodnika (+0,7 V, środek) oraz dikationu A) +1,1 V lub B) +1,2 V (po prawej).

Parametrami oceny polimerów do zastosowań elektrochromowych jest elektrochromowa stabilność oraz czasy przełączania, które zostały zbadane metodą chronoamperometrii skokowej połączonej ze spektroskopią UV-Vis-NIR. Trwałość warstw pochodnych pirydyny monitorowano poprzez rejestrowanie zmian transmitancji stanu neutralnego i utlenionego materiału w funkcji czasu przy długości fali 840 nm dla **poli(TPA-BTZ-py)** (Rysunek 48) i 826 nm dla **poli(TPA-BSeZ-py)** (Rysunek 49). Badania prowadzono w środowisku bezwodnym i odgazowanym, w 0,1 M roztworze TBAClO₄ w mieszaninie toluen/dichlorometan (1:1, v/v), w zakresie potencjałów od 0 V do +1,1 V dla **poli(TPA-BTZ-**

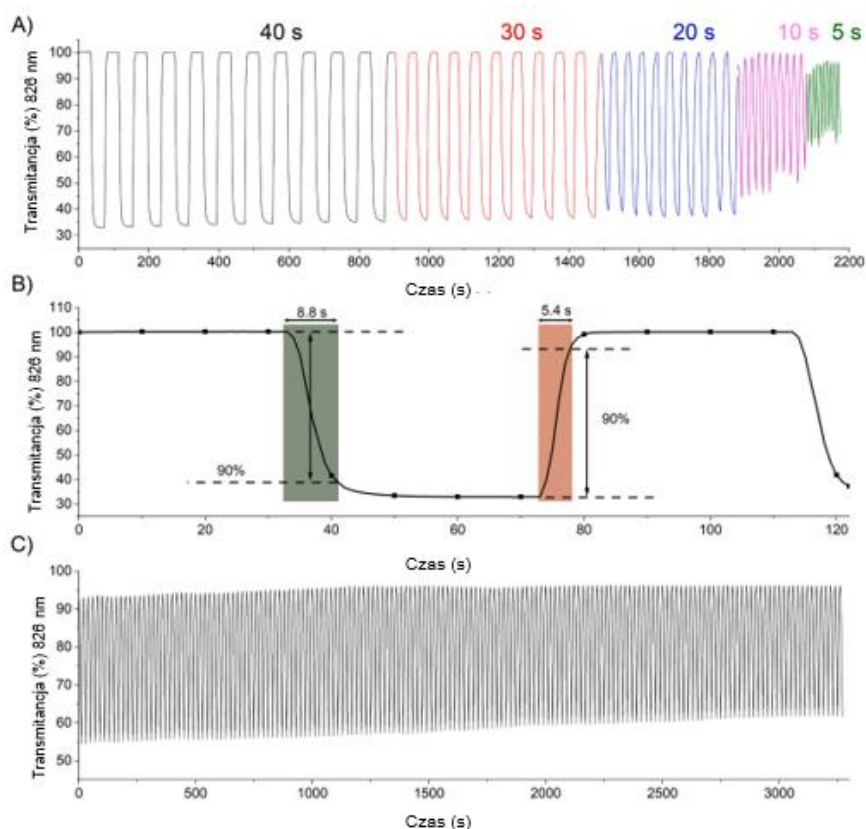
py) oraz od 0 V do +1,2 V dla **poli(TPA-BSeZ-py)**, przy zmianie impulsów co 40, 30, 20, 10 i 5 s.



Rysunek 48. A) Zmiany transmitancji polimeru **poli(TPA-BTZ-py)** podczas wielokrotnych cykli utleniania/redukcji między stanem neutralnym (0 V) a utlenionym (+1,1 V) przy zmianie przyłożonego potencjału co 40, 30, 20, 10 i 5 s. B) Czasy przełączania **poli(TPA-BTZ-py)** między kolorem beżowym a zielonym. C) Zmiana transmitancji **poli(TPA-BTZ-py)** mierzona w bezwodnym i odgazowanym 0,1 M roztworze TBAClO₄ w mieszaninie toluen/dichlorometan (1:1 v/v) przy zmianie przyłożonego potencjału co 10 s, monitorowana przy długości fali 840 nm.

Początkowo, kontrast elektrochromowy ($\Delta T\%$) dla **poli(TPA-BTZ-py)** wynosił 74,9%, gdy potencjał zmieniano co 40 s. Następnie kontrast optyczny zmniejszał się do wartości 65,1%, 61%, 50,45% i 36,1%, gdy długość impulsu skrócono odpowiednio do 30, 20, 10 i 5 s (Rysunek 48A). Dla **poli(TPA-BSeZ-py)** wartość zmiany transmitancji między stanem neutralnym i utlenionym przy impulsach co 40 s wynosiła 64,4%, a przy krótszych impulsach spadała do 62,1%, 60%, 42,1% i 25,9% (Rysunek 49A).

Podobne zachowanie zaobserwowano dla innych polimerów elektrochromowych zawierających grupy TPA i BTZ opisywanych w literaturze. Polimery donor–akceptorowe z grupą TPA osiągają wartości $\Delta T\%$ w zakresie $\sim 20\text{--}90\%$ przy różnych czasach przełączania.[232,236,238] Dla polimerów zawierających jednostki benzotiazadiazolowe (BTZ) obserwowano spadek kontrastu optycznego z $\sim 77\%$ do 20% , gdy czas impulsu skrócono z 10 s do 1 s.[239] W przypadku polimerów typu donor– π –mostek–donor–akceptor z grupami BTZ uzyskano kontrasty optyczne w zakresie $17\text{--}65\%$, w zależności od długości impulsu.[240] Polimery zawierające w rdzeniu benzoselenadiazol (BSeZ) $\Delta T\%$ wynosił $11,65\text{--}45,89\%$.[241] Polimer z jednostką 2,5-bis(ditienylo)-1H-pirolową połączoną z rdzeniem BSeZ wykazywał porównywalny kontrast $\Delta T\% = 51\%$, podobny do **poli(TPA-BSeZ-py)**.[242]



Rysunek 49. A) Zmiany transmitancji polimeru **poli(TPA-BSeZ-py)** podczas wielokrotnych cykli utleniania/redukcji między stanem neutralnym (0 V) a utlenionym (+1,2 V) przy zmianie przyłożonego potencjału co 40, 30, 20, 10 i 5 s. B) Czasy przełączania **poli(TPA-BSeZ-py)** między kolorem beżowym a zielonym. C) Zmiana transmitancji **poli(TPA-BSeZ-py)** mierzona w bezwodnym i odgazowanym roztworze 0,1 M TBAClO₄ w mieszaninie toluen/dichlorometan (1:1 v/v) przy zmianie przyłożonego potencjału co 10 s, monitorowana przy długości fali 826 nm.

Trwałość polimeru wyrażona na podstawie zmian transmitancji, które utrzymywały się w zakresie ~52,1–47,4%, została zachowana dla polimeru z rdzeniem benzotiadiazolu **poly(TPA-BTZ-py)** przez około 170 cykli przełączania w przy zmianie potencjału co 10 sekund (Rysunek 48C). Z kolei **poli(TPA-BSeZ-py)** mógł ulegać wielokrotnym procesom redoks przez 160 cykli, przy bez wyraźniej degradacji warstwy polimeru z 39,1% do 34,3% (Rysunek 49C). Dla porównania, polimer poly-[TPA-(BTZ)₃-TPA] wykazywał kontrast optyczny 35% z zachowaniem stabilności przez około 180 cykli.[68] Polimer zawierający grupę TPA połączoną z jednostką fluorenu wykazywał kontrast 60%, przy spadku $\Delta T\%$ o 17% po 1000 cyklach.[243] Inne polimery oparte na benzotiadiazolu, heksylotiofenie i alkoksybenzenie wykazywały kontrasty optyczne rzędu 25%, 28% i 45%, jednak ich zdolność przełączania znacznie malała przy zwiększaniu szybkości przełączania.[240]

Czasy barwienia (ang. *coloration time*) i odbarwiania (ang. *bleaching time*), zdefiniowane jako czas potrzebny do uzyskania 90% całkowitej zmiany transmitancji, wynosiły odpowiednio 19,5 s i 10,5 s dla **poli(TPA-BTZ-py)** (Rys. 48B). Dla **poli(TPA-BSeZ-py)** czasy reakcji były krótsze – 8,8 s i 5,4 s (Rys. 49B).

Otrzymane czasy przełączania są porównywalne lub nieco dłuższe niż w przypadku niektórych systemów opisywanych w literaturze, lecz nadal mieszczą się w akceptowalnym zakresie dla zastosowań elektrochromowych. Dla przykładu, polimer poly-[TPA-(BTZ)₃-TPA] wykazywał czasy barwienia i odbarwiania odpowiednio 8,0 s i 2,8 s.[68] Polimery oparte na TPA z jednostką cyklopentaditiofenową lub fluorenową charakteryzowały się czasami reakcji 3,2–3,7 s,[243] a polimer DATPFMA z jednostką TPA miał czasy barwienia i odbarwiania 4,1 s i 11,0 s.[244]

W pracy otrzymano i zbadano właściwości dwóch liniowych pochodnych pirydyny i ich polimerów z rdzeniami benzotiadiazolu oraz benzoselenadiazolu, a także soli pirydyniowych połączonych z grupą trifeniloaminową i łańcuchem heksylowym. Podstawienie pierścienia pirydynowego w solach pirydyniowych przez łańcuch heksylowy spowodowało wykazanie większej liczby procesów utleniania/redukcji w porównaniu do pochodnych pirydyny. Obie sole wykazały właściwości multielektrochromowe. Zaobserwowano pięć odwracalnych zmian koloru: żółty ↔ fioletowy lub lekko różowy ↔ bezbarwny ↔ pomarańczowy ↔ szary, co wynikało z powstania pięciu różnych stanów redoks. Jest to pierwszy opisany przykład liniowych soli pirydyniowych wykazujących tak dużą liczbę zmian kolorów.

Wprowadzenie grupy TPA do struktury pochodnych pirydyny z rdzeniem BTZ i BSeZ umożliwiło elektropolimeryzację na powierzchni elektrody pracującej, prowadząc do powstania cienkich warstw polimerowych. Obie warstwy polimerowe wykazały trzy odwracalne zmiany koloru: beżowy $\leftrightarrow$ pomarańczowy $\leftrightarrow$ zielono-szary. Choć kolory te nie odpowiadają podstawowym barwom stosowanym w wyświetlaczach elektrochromowych, to mogą znaleźć one zastosowanie w urządzeniach wymagających efektów wizualnych i różnorodności kolorów, np. w dynamicznych wyświetlaczach lub urządzeniach elektroniki ubieralnej.

Polimery mogły być przełączane między stanem neutralnym i utlenionym przez 160–170 cykli, osiągając kontrast optyczny około 50 % dla polimeru z BTZ i ~37 % dla polimeru z rdzeniem BSeZ. Czas reakcji polimerów wynosił od kilku do kilkunastu sekund, co czyni je odpowiednimi do zastosowań, w których zmiany stanów występują rzadziej, takich jak billboardy cyfrowe, papier elektroniczny czy magazynowanie informacji.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W ramach realizacji projektu podczas studiów doktoranckich opracowano i scharakteryzowano serię nowych wiologenów zawierających różne grupy jako jednostki mostkujące *N*-podstawione pierścienie pirydynowe oraz zbadano ich właściwości elektrochromowe. Ze względu na obiecujące właściwości uzyskanych związków wiologenowych oraz polimerów, materiały te mają duży potencjał aplikacyjny w zakresie zjawiska elektrochromizmu. Otrzymane wyniki dotyczące wiologenów wpisują się w aktualny trend badań nad materiałami do zastosowań w elektronice.

Pierwszy etap badań dotyczył syntezy dipirydylowych pochodnych zawierających m.in. benzotiadiazol i benzoselenadiazol, które następnie zostały przekształcone w odpowiednie liniowe wiologeny. Związki liniowe ze względu na obecność grup styrenowych zostały zaprojektowane w taki sposób, aby umożliwić tworzenie cienkich, stabilnych warstw polimerowych. Właściwości elektrochemiczne otrzymanych monomerów liniowych zawierających rdzeń benzotiadiazolu, jak i benzoselenadiazolu zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej. W celu sprawdzenia zmian optycznych otrzymanych materiałów zbadano również ich właściwości spektroelektrochemiczne. Poprzez połączenie metody elektrochemicznej i spektroskopowej badano zmiany stanów redoks wiologenów liniowych. Zarówno dla monomerów zawierających rdzeń benzotiadiazolu, jak i benzoselenadiazolu zaobserwowano wyraźne zmiany barwne oraz pasma absorpcji po przyłożeniu odpowiedniego potencjału, które zostały zarejestrowane na zdjęciach oraz widmach UV-vis-NIR. Opracowano prostą metodę tworzenia wzorów elektrochromowych bazując na nowo otrzymanych liniowych wiologenach zawierających grupy styrenowe, umożliwiającą ich fotopolimeryzację. Otrzymano cienkie filmy poliwiologenów zawierających w rdzeniu benzotiadiazolu, jak i benzoselenadiazolu, które mogą być wykorzystane w tworzeniu prototypowych segmentowych wyświetlaczach elektrochromowych. Zbadane poliwiologeny zawierające w rdzeniu benzotiadiazol oraz benzoselenadiazol stanowią pierwszy przykład użycia pochodnych styrenu w fotopolimeryzacji materiałów elektrochromowych.

Kolejny etap badań dotyczył otrzymania tripirydylowych pochodnych zawierających 1,3,5-fenyl oraz trifenyloaminę w rdzeniu, które zostały przekształcone w odpowiednie rozgałęzione wiologeny typu *star-shaped*. Zmiany stanów redoks otrzymanych materiałów zostały zbadane metodami elektrochemicznymi i spektroelektrochemicznymi. Wiologen zawierający grupę 1,3,5-fenyli wykazywał większą liczbę procesów utleniania/redukcji w porównaniu do wiologenów o strukturze liniowej, co spowodowało większą liczbę kolorów

podczas elektrochemicznego utleniania/redukcji. Wiologen ten wykazywał trzy odwracalne zmiany barwy w wyniku czego powstały cztery różne stany redoks. Wiologen zawierający jednostkę trifenyloaminy wykazywał dwie odwracalne zmiany barwy. Zbadano również właściwości luminescencyjne jednego z wiologenów w celu określenia wpływu rdzenia na właściwości emisyjne związków. Stwierdzono, że wiologen zawierający trifenyloaminę wykazuje emisję zarówno w roztworze, jak i w stanie stałym, dzięki czemu może być stosowany jako materiał emitujący światło. Oba wiologeny ze względu na obiecujące właściwości optyczne można wykorzystać jako materiały aktywne w zastosowaniach elektrochromowych.

Kolejną grupą badanych związków były dwie liniowe pochodne pirydyny z rdzeniem benzotiadiazolu i benzoselenadiazolu oraz dwie sole pirydyniowe połączone z grupą trifenyloaminową i łańcuchem heksylowym. Wprowadzenie grupy TPA do struktury pochodnych pirydyny z rdzeniem BTZ i BSeZ umożliwiło skuteczną elektropolimeryzację na powierzchni elektrody pracującej, prowadząc do powstania cienkich warstw polimerów pochodnych pirydynowych. Oba otrzymane polimery wykazywały stabilne, odwracalne zmiany koloru z: beżowy $\leftrightarrow$ pomarańczowy $\leftrightarrow$ zielono-szary. Polimery były przełączane między stanem neutralnym a utlenionym przez blisko 200 cykli bez wyraźnej degradacji polimeru, gdzie czas przełączania wynosił średnio od kilku do kilkunastu sekund. W przypadku soli pirydyniowych wykazano, że mają one multielektrochromowe właściwości, ponieważ zaobserwowano aż pięć odwracalnych zmian koloru, co czyni je pierwszym opisanym przykładem liniowych soli pirydyniowych wykazujących tak dużą liczbę kolorów. Zmiany kolorów soli jak i polimerowych pochodnych mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach wymagających efektów wizualnych i różnorodności kolorów na przykład w wyświetlaczach segmentowych, elektronice ubieralnej, billboardach cyfrowych czy papierze elektronicznym.

LITERATURA

- [1] Forrest SR. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* 2004;428:911–8. <https://doi.org/10.1038/nature02498>.
- [2] Prosa M, Bolognesi M, Fornasari L, Grasso G, Lopez-Sanchez L, Marabelli F, et al. Nanostructured Organic/Hybrid Materials and Components in Miniaturized Optical and Chemical Sensors. *Nanomaterials* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/nano10030480>.
- [3] Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J Chem Soc Chem Commun* 1977:578–80. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- [4] Tang CW, VanSlyke SA. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett* 1987;51:913–5. <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
- [5] Tang CW. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl Phys Lett* 1986;48:183–5. <https://doi.org/10.1063/1.96937>.
- [6] Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl Phys Lett* 1986;49:1210–2. <https://doi.org/10.1063/1.97417>.
- [7] Sun Y, Xu S, Hang H, Xi J, Dong H, Jiao B, et al. The third strategy: modulating emission colors of organic light-emitting diodes with UV light during the device fabrication process. *Chem Sci* 2024;15:8506–13. <https://doi.org/10.1039/D4SC01812E>.
- [8] Yu F, Liu W, Ke S-W, Kurmoo M, Zuo J-L, Zhang Q. Electrochromic two-dimensional covalent organic framework with a reversible dark-to-transparent switch. *Nat Commun* 2020;11:5534. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19315-6>.
- [9] Brabec CJ, Sariciftci NS, Hummelen JC. Plastic Solar Cells. *Adv Funct Mater* 2001;11:15–26. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200102\)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1616-3028(200102)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A).
- [10] Feast WJ, Cacialli F, Koch ATH, Daik R, Lartigau C, Friend RH, et al. Control of luminescence in conjugated polymers through control of chain microstructure. *J Mater Chem* 2007;17:907–12. <https://doi.org/10.1039/B615408P>.
- [11] Mukherjee M, Srivastava A, Singh AK. Recent advances in designing thermoelectric materials. *J Mater Chem C Mater* 2022;10:12524–55. <https://doi.org/10.1039/D2TC02448A>.
- [12] Dong YZ, Seo Y, Choi HJ. Recent development of electro-responsive smart electrorheological fluids. *Soft Matter* 2019;15:3473–86. <https://doi.org/10.1039/C9SM00210C>.
- [13] Wang S, Urban MW. Self-healing polymers. *Nat Rev Mater* 2020;5:562–83. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0202-4>.
- [14] Crawley EF, de Luis J. Use of piezoelectric actuators as elements of intelligent structures. *AIAA Journal* 1987;25:1373–85. <https://doi.org/10.2514/3.9792>.
- [15] Crano JC, Guglielmetti RJ. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, 2002.

- [16] Mortimer RJ. Electrochromic materials. *Chem Soc Rev* 1997;26:147–56. <https://doi.org/10.1039/CS9972600147>.
- [17] Baldo MA, O'Brien DF, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson ME, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* 1998;395:151–4. <https://doi.org/10.1038/25954>.
- [18] Introduction. *Molecular Fluorescence*, 2001, p. 3–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/3527600248.ch1>.
- [19] Huang WM, Ding Z, Wang CC, Wei J, Zhao Y, Purnawali H. Shape memory materials. *Materials Today* 2010;13:54–61. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70128-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70128-0).
- [20] Shi X-L, Zou J, Chen Z-G. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices. *Chem Rev* 2020;120:7399–515. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>.
- [21] López-Ríos de Castro R, Ziolk RM, Lorenz CD. Topology-controlled self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Nanoscale* 2023;15:15230–7. <https://doi.org/10.1039/D3NR01204B>.
- [22] Tan YJ, Wu J, Li H, Tee BCK. Self-Healing Electronic Materials for a Smart and Sustainable Future. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10:15331–45. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19511>.
- [23] Morillas JR, de Vicente J. Magnetorheology: a review. *Soft Matter* 2020;16:9614–42. <https://doi.org/10.1039/D0SM01082K>.
- [24] Ferrara M, Bengisu M. Materials that Change Color. In: Ferrara M, Bengisu M, editors. *Materials that Change Color: Smart Materials, Intelligent Design*, Cham: Springer International Publishing; 2014, p. 9–60. https://doi.org/10.1007/978-3-319-00290-3_2.
- [25] Chen S, Liu J, Zhang S, Zhao E, Yu CYY, Hushiarian R, et al. Biochromic silole derivatives: a single dye for differentiation, quantitation and imaging of live/dead cells. *Mater Horiz* 2018;5:969–78. <https://doi.org/10.1039/C8MH00799C>.
- [26] Zhou X, Li Y, Li X, Du S, Yang Y, Xiong K, et al. A Multifunctional Coordination Polymer Constructed by Viologen Derivatives: Photochromism, Chemochromism, and MnO₄[–] Sensing. *Inorg Chem* 2022;61:11687–94. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01273>.
- [27] Mortimer RJ. Organic electrochromic materials. *Electrochim Acta* 1999;44:2971–81. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00046-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00046-8).
- [28] Durasevic V, Parac-Osterman D, Sutlovic A. From Murex Purpura to Sensory Photochromic Textiles. In: Hauser P, editor. *Textile Dyeing*, London: IntechOpen; 2011. <https://doi.org/10.5772/21335>.
- [29] Hu W, Zhao H, Shan L, Song L, Cao H, Yang Z, et al. Magnetite nanoparticles/chiral nematic liquid crystal composites with magnetically addressable and magnetically erasable characteristics. *Liq Cryst* 2010;37:563–9. <https://doi.org/10.1080/02678291003710441>.

- [30] Chen F, Zhang J, Wan X. Design and Synthesis of Piezochromic Materials Based on Push–Pull Chromophores: A Mechanistic Perspective. *Chemistry – A European Journal* 2012;18:4558–67. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201102929>.
- [31] Seeboth A, Ruhmann R, Mühling O. Thermotropic and Thermochromic Polymer Based Materials for Adaptive Solar Control. *Materials* 2010;3:5143–68. <https://doi.org/10.3390/ma3125143>.
- [32] Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky D. Electrochromism and Electrochromic Devices. *Electrochromism and Electrochromic Devices* 2007:1–488. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511550959>.
- [33] Deb SK. A Novel Electrophotographic System. *Appl Opt* 1969;8:192–5. <https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192>.
- [34] Deb SK. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 1973;27:801–22. <https://doi.org/10.1080/14786437308227562>.
- [35] Loew LM, Scully S, Simpson L, Waggoner AS. Evidence for a charge-shift electrochromic mechanism in a probe of membrane potential. *Nature* 1979;281:497–9. <https://doi.org/10.1038/281497a0>.
- [36] Chaudhary A, Pathak DK, Ghosh T, Kandpal S, Tanwar M, Rani C, et al. Prussian Blue-Cobalt Oxide Double Layer for Efficient All-Inorganic Multicolor Electrochromic Device. *ACS Appl Electron Mater* 2020;2:1768–73. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00342>.
- [37] Maho A, Nayak S, Gillissen F, Cloots R, Rougier A. Film Deposition of Electrochromic Metal Oxides through Spray Coating: A Descriptive Review. *Coatings* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/coatings13111879>.
- [38] Gillaspie DT, Tenent RC, Dillon AC. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. *J Mater Chem* 2010;20:9585–92. <https://doi.org/10.1039/C0JM00604A>.
- [39] Hyodo K. Electrochromism of conducting polymers. *Electrochim Acta* 1994;39:265–72. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80062-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80062-6).
- [40] Wałęsa-Chorab M, Banasz R, Kubicki M, Patroniak V. Dipyrromethane functionalized monomers as precursors of electrochromic polymers. *Electrochim Acta* 2017;258:571–81. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.100>.
- [41] Yasuda Y, Kamiyama T, Shirota Y. Ionic conductivities of low molecular-weight organic gels and their application as electrochromic materials. *Electrochim Acta* 2000;45:1537–41. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00371-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00371-0).
- [42] Niu J, Zhang J, Wang Y, Hu L, Tang S, Wan Z, et al. A light-weight, thin-thickness, flexible multifunctional electrochromic device integrated with variable optical, thermal management and

- energy storage. *Electrochim Acta* 2022;435:141274. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141274>.
- [43] Zhong Y-W. Electrochromism within Transition-Metal Coordination Complexes and Polymers. *Electrochromic Materials and Devices*, 2013, p. 185–210. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527679850.ch6>.
- [44] Banasz R, Wałęsa-Chorab M. Polymeric complexes of transition metal ions as electrochromic materials: Synthesis and properties. *Coord Chem Rev* 2019;389:1–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.009>.
- [45] Wałęsa-Chorab M, Banasz R, Marcinkowski D, Kubicki M, Patroniak V. Electrochromism and electrochemical properties of complexes of transition metal ions with benzimidazole-based ligand. *RSC Adv* 2017;7:50858–67. <https://doi.org/10.1039/C7RA10451K>.
- [46] Takagi S, Makuta S, Veamatahau A, Otsuka Y, Tachibana Y. Organic/inorganic hybrid electrochromic devices based on photoelectrochemically formed polypyrrole/TiO₂ nanohybrid films. *J Mater Chem* 2012;22:22181–9. <https://doi.org/10.1039/C2JM33135G>.
- [47] Wang S, Cai S, Cai W, Niu H, Wang C, Bai X, et al. Organic-inorganic hybrid electrochromic materials, polysilsesquioxanes containing triarylamine, changing color from colorless to blue. *Sci Rep* 2017;7:14627. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15337-1>.
- [48] Richardson TJ. New electrochromic mirror systems. *Solid State Ion* 2003;165:305–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.047>.
- [49] Song R, Li G, Zhang Y, Rao B, Xiong S, He G. Novel electrochromic materials based on chalcogenoviologens for smart windows, E-price tag and flexible display with improved reversibility and stability. *Chemical Engineering Journal* 2021;422:130057. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130057>.
- [50] Wang Z, Zhu H, Zhuang J, Lu Y, Chen Z, Guo W. Recent Advance in Electrochromic Materials and Devices for Display Applications. *Chempluschem* 2024;89:e202300770. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cplu.202300770>.
- [51] Xu L, Li Y, Ji Y, Zhang J, Shao L, Zhang D, et al. Low-power, fast response simplified electrochromic device based on functionalized gel electrolyte. *Chemical Engineering Journal* 2023;467:143400. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143400>.
- [52] Kondo Y, Tanabe H, Kudo H, Nakano K, Otake T. Electrochromic Type E-Paper Using Poly(1H-Thieno[3,4-d]Imidazol-2(3H)-One) Derivatives by a Novel Printing Fabrication Process. *Materials* 2011;4:2171–82. <https://doi.org/10.3390/ma4122171>.
- [53] Noh CH, Jeon SJ, Das RR, Chung DS, Jin YW, Son SU. New Electrochromic Systems for the Color E-Paper. *ECS Trans* 2010;28:129. <https://doi.org/10.1149/1.3367218>.
- [54] Zhu M, Xu B, He T, Elezzabi AY, Zhang W, Yu WW, et al. Smart Electrochromic Devices for Wearables. *Adv Mater Technol* 2025;n/a:e01015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admt.202501015>.

- [55] Fan Q, Bai Z, Bao B, Hou C, Li Y, Zhang Q, et al. Flexible electrochromic devices for wearable electronics. *Wearable Electronics* 2025;2:171–214. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wees.2025.05.001>.
- [56] Zhang L, Wang J, Wu Q, Xie W, Yang T, Zhan W, et al. Reflective yellow-to-green switching electrochromic adaptive camouflage devices with high stability based on new triazatruxene polymers. *Chemical Engineering Journal* 2025;519:165338. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165338>.
- [57] Wang J, Zhang L, Zhan W, Dong J, Ma Y, Li J, et al. Dual polymer electrochromic adaptive camouflage devices for multiple environments based on quaterthiophene polymer and optional ion storage layers. *Chemical Engineering Journal* 2024;483:149078. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149078>.
- [58] Faceira B, Teulé-Gay L, Le Hébel J, Labrugère-Sarroste C, Ibalot F, Huang H-Y, et al. Origin of the Memory Effect in Electrochromic Sputtered WO₃ Films: Composition, Structure, or Morphology? *Adv Mater Interfaces* 2023;10:2300549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admi.202300549>.
- [59] Xie Y, Zhang W, Gao J, Yao Z, Yan Y, Zou X, et al. A single-layer electrochromic device with long memory effect and ion conduction regulation based on all liquid crystal components. *Chemical Engineering Journal* 2025;504:158818. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158818>.
- [60] Azens A. Research conducted on electrochromism in Prof. Granqvist's laboratory between 1992 and 2003 and lessons learned. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2024;273:112920. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112920>.
- [61] Limaye M V, Chen JS, Singh SB, Shao YC, Wang YF, Pao CW, et al. Correlation between electrochromism and electronic structures of tungsten oxide films. *RSC Adv* 2014;4:5036–45. <https://doi.org/10.1039/C3RA45421E>.
- [62] Ribeiro AS, Mortimer RJ. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. In: Banks C, Mortimer R, McIntosh S, editors. *Electrochemistry: Volume 13*, vol. 13, The Royal Society of Chemistry; 2015, p. 0. <https://doi.org/10.1039/9781782620273-00021>.
- [63] Zhang M, Zhou W, Zhuang B, Zheng Z, Zhang Q, Wang H. Theoretical investigation of electrochromic mechanism in D–A conjugated polymers in visible and infrared bands. *RSC Adv* 2023;13:11337–45. <https://doi.org/10.1039/D3RA01600E>.
- [64] Chen J, Song G, Cong S, Zhao Z. Resonant-Cavity-Enhanced Electrochromic Materials and Devices. *Advanced Materials* 2023;35:2300179. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202300179>.
- [65] Kraft A. Electrochromism: a fascinating branch of electrochemistry. *ChemTexts* 2018;5:1. <https://doi.org/10.1007/s40828-018-0076-x>.

- [66] Li B, Dang J, Zhuang Q, Lv Z. Recent Advances in Inorganic Electrochromic Materials from Synthesis to Applications: Critical Review on Functional Chemistry and Structure Engineering. *Chem Asian J* 2022;17:e202200022. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/asia.202200022>.
- [67] Liu H-S, Chang W-C, Chou C-Y, Pan B-C, Chou Y-S, Liou G-S, et al. Controllable Electrochromic Polyamide Film and Device Produced by Facile Ultrasonic Spray-coating. *Sci Rep* 2017;7:11982. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11862-1>.
- [68] Roszyk M, Wałęsa-Chorab M. Electrochemical and Optical Properties of D-A-A-A-D Azomethine Triad and Its NIR-Active Polymer. *Molecules* 2024;29. <https://doi.org/10.3390/molecules29184470>.
- [69] Pereira S, Gonçalves A, Correia N, Pinto J, Pereira L, Martins R, et al. Electrochromic behavior of NiO thin films deposited by e-beam evaporation at room temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2014;120:109–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.024>.
- [70] Najafi-Ashtiani H, Vatankhahan A. Silver-doped vanadium oxide electrochromic device by high-power impulse magnetron sputtering. *Mater Today Commun* 2026;50:114260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.114260>.
- [71] Campus F, Bonhôte P, Grätzel M, Heinen S, Walder L. Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO₂ thin-film electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1999;56:281–97. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00138-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00138-X).
- [72] Assis LMN, Leones R, Kanicki J, Pawlicka A, Silva MM. Prussian blue for electrochromic devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2016;777:33–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.007>.
- [73] Kim C, Lokhande V, Youn D, Ji T. Electrochromism in Hf-doped WO₃. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2022;26:1557–66. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05187-x>.
- [74] He Y, Li T, Zhong X, Zhou M, Dong G, Diao X. Lattice and electronic structure variations in critical lithium doped nickel oxide thin film for superior anode electrochromism. *Electrochim Acta* 2019;316:143–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.112>.
- [75] Rauh RD, Wang F, Reynolds JR, Meeker DL. High coloration efficiency electrochromics and their application to multi-color devices. *Electrochim Acta* 2001;46:2023–9. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00419-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00419-4).
- [76] Jelle BP, Hagen G, Ødegård R. Transmission spectra of an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte. *Electrochim Acta* 1992;37:1377–80. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87010-W](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87010-W).
- [77] Argun AA, Aubert P-H, Thompson BC, Schwendeman I, Gaupp CL, Hwang J, et al. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials* 2004;16:4401–12. <https://doi.org/10.1021/cm049669l>.
- [78] Zhang C, Lv X, Li W, Ouyang M. Donor–Acceptor Electrochromic Conjugated Polymers with Different Structures. In: Xu JW, Chua MH, Shah KW, editors. *Electrochromic Smart Materials:*

- Fabrication and Applications, The Royal Society of Chemistry; 2019, p. 0. <https://doi.org/10.1039/9781788016667-00218>.
- [79] Christiansen DT, Ohtani S, Chujo Y, Tomlinson AL, Reynolds JR. All Donor Electrochromic Polymers Tunable across the Visible Spectrum via Random Copolymerization. *Chemistry of Materials* 2019;31:6841–9. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01293>.
- [80] Liu X, Kong L, Zhang Y, Ju X, Zhao J, Li Y. Novel Donor-acceptor Type Electrochromic Polymers based on [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c] pyridine as the acceptor unit. *Int J Electrochem Sci* 2016;11:343–58. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15848-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15848-2).
- [81] Mermela A, Wałęsa-Chorab M, Ludwiczak M, Żak P. New EDOT–SQ systems for electrochromic applications. *Inorg Chem Front* 2024;11:4815–25. <https://doi.org/10.1039/D4QI01199F>.
- [82] Wu P, Zhang S, Wu Y, Zhang W, Song W. Carbazole-Based Dual-Band Electrochromic Polymers: The Effect of Linkage Sites on Electrochromic Performance. *ACS Appl Mater Interfaces* 2024;16:58952–60. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c12129>.
- [83] Sun T-G, Li Z-J, Shao J-Y, Zhong Y-W. Electrochromism in Electropolymerized Films of Pyrene-Triphenylamine Derivatives. *Polymers (Basel)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/polym11010073>.
- [84] Chen W, Ning J, Sun Y, Zhou G, Murtaza I, Shuja A, et al. Thiophene-2,5-diester as electrochromic materials: The effect of ester groups on the device performance and stability. *Org Electron* 2021;96:106188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106188>.
- [85] Muras K, Rybak P, Napierała S, Hoffmann M, Kubicki M, Wałęsa-Chorab M. Bis(triphenylamine) derivatives: Structure-dependent photophysical properties and electropolymerization ability. *Dyes and Pigments* 2025;240:112811. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.112811>.
- [86] Deibel C, Strobel T, Dyakonov V. Role of the Charge Transfer State in Organic Donor–Acceptor Solar Cells. *Advanced Materials* 2010;22:4097–111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201000376>.
- [87] Steckler TT, Henriksson P, Mollinger S, Lundin A, Salleo A, Andersson MR. Very Low Band Gap Thiadiazoloquinoxaline Donor–Acceptor Polymers as Multi-tool Conjugated Polymers. *J Am Chem Soc* 2014;136:1190–3. <https://doi.org/10.1021/ja410527n>.
- [88] Wałęsa-Chorab M, Tremblay M-H, Ettaoussi M, Skene WG. Photophysical, electrochemical, and spectroelectrochemical investigation of electronic push–pull benzothiadiazole fluorophores 2015;87:649–61. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2015-0404>.
- [89] Wałęsa-Chorab M, Yao C, Tuner G, Skene WG. Electrochemical and Solvent-Mediated Visible-to-Near-Infrared Spectroscopic Switching of Benzoselenadiazole Fluorophores. *Chemistry – A European Journal* 2020;26:17416–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201903291>.

- [90] Muras K, Kubicki M, Wałęsa-Chorab M. Benzochalcodiazole-based donor-acceptor-donor non-symmetric small molecules as dual-functioning electrochromic and electrofluorochromic materials. *Dyes and Pigments* 2023;212:111098. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111098>.
- [91] Cansu-Ergun EG, Önal AM, Cihaner A. Propylenedioxy and Benzimidazole Based Electrochromic Polymers. *J Electrochem Soc* 2016;163:G53. <https://doi.org/10.1149/2.0161606jes>.
- [92] Yigitsoy B, Karim SMA, Balan A, Baran D, Toppare L. Benzyl substituted benzotriazole containing conjugated polymers: Effect of position of the substituent on electrochromic properties. *Synth Met* 2010;160:2534–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.001>.
- [93] Li C, Zhang H, Lang F, Liu Y, Xu L, Xi X-J, et al. Efficiently regulating the electrochromic behavior of naphthalene-diimide-based zirconium-organic frameworks through linker installation. *Nat Commun* 2025;16:1405. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-55473-7>.
- [94] Kirchmeyer S, Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J Mater Chem* 2005;15:2077–88. <https://doi.org/10.1039/B417803N>.
- [95] Koo J, Amoli V, Kim SY, Lee C, Kim J, Park S-M, et al. Low-power, deformable, dynamic multicolor electrochromic skin. *Nano Energy* 2020;78:105199. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105199>.
- [96] Hsiao S-H, Chen Y-Z. Electroactive and ambipolar electrochromic polyimides from arylene diimides with triphenylamine N-substituents. *Dyes and Pigments* 2017;144:173–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.05.031>.
- [97] Chandra Santra D, Mondal S, Malik S. Design of triphenylamine appended anthracene derivatives: electro-polymerization and their electro-chromic behaviour. *RSC Adv* 2016;6:81597–606. <https://doi.org/10.1039/C6RA14926J>.
- [98] Banasz R, Kubicki M, Wałęsa-Chorab M. Yellow-to-brown and yellow-to-green electrochromic devices based on complexes of transition metal ions with a triphenylamine-based ligand. *Dalton Transactions* 2020;49:15041–53. <https://doi.org/10.1039/D0DT03232H>.
- [99] Ward MD. Near-infrared electrochromic materials for optical attenuation based on transition-metal coordination complexes. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2005;9:778–87. <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0668-4>.
- [100] Puodziukynaite E, Oberst JL, Dyer AL, Reynolds JR. Establishing Dual Electrogenenerated Chemiluminescence and Multicolor Electrochromism in Functional Ionic Transition-Metal Complexes. *J Am Chem Soc* 2012;134:968–78. <https://doi.org/10.1021/ja2065297>.
- [101] Hu C-W, Sato T, Zhang J, Moriyama S, Higuchi M. Multi-colour electrochromic properties of Fe/Ru-based bimetallo-supramolecular polymers. *J Mater Chem C Mater* 2013;1:3408–13. <https://doi.org/10.1039/C3TC30440J>.

- [102] Napierała S, Kubicki M, Wałęsa-Chorab M. Toward Electrochromic Metallopolymers: Synthesis and Properties of Polyazomethines Based on Complexes of Transition-Metal Ions. *Inorg Chem* 2021;60:14011–21. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01249>.
- [103] Banasz R, Kubicki M, Wałęsa-Chorab M. Electrochemistry and Electrochromic Performance of a Metallopolymer Formed by Electropolymerization of a Fe(II) Complex with a Triphenylamine-Hydrazone Ligand. *ChemPhysChem* 2022;23:e202100780. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.202100780>.
- [104] Liu Y-B, Deng H-T, Zhang L-Y, Wei J-H, Dai F-R, Chen Z-N. Continuous In-Situ Polymerization of Complex-Based Films for High-Performance Electrochromic Devices. *Molecules* 2025;30. <https://doi.org/10.3390/molecules30051099>.
- [105] Mortimer RJ. Organic electrochromic materials. *Electrochim Acta* 1999;44:2971–81. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00046-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00046-8).
- [106] Furutsuki S, Chung S-C, Nishimura S, Kudo Y, Yamashita K, Yamada A. Electrochromism of LiFePO_4 Induced by Intervalence Charge Transfer Transition. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012;116:15259–64. <https://doi.org/10.1021/jp304221z>.
- [107] Han Y, Cheng X, Zhong Y-W, Cui B-B. Near-Infrared Electrochromism Based on Intervalence Charge Transfer. Mixed-Valence Systems, 2023, p. 431–62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527835287.ch14>.
- [108] Napierała S, Wałęsa-Chorab M. On-substrate postsynthetic metal ion exchange as a tool for tuning electrochromic properties of materials. *Eur Polym J* 2020;140:110052. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110052>.
- [109] Laschuk NO, Ebraldidze II, Easton EB, Zenkina O V. Post-Synthetic Color Tuning of the Ultra-Effective and Highly Stable Surface-Confined Electrochromic Monolayer: Shades of Green for Camouflage Materials. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:39573–83. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09863>.
- [110] Wu Y, Cong B, Yuan J, Chao D, Lv Y, Zhao X, et al. Multicolored electrochromic metallopolymers based on triphenylamine-substituted terpyridine coordination with transition metal ions. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2025;290:113736. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2025.113736>.
- [111] Michaelis L, Hill ES. THE VIOLOGEN INDICATORS. *Journal of General Physiology* 1933;16:859–73. <https://doi.org/10.1085/jgp.16.6.859>.
- [112] Bus JS, Gibson JE. Paraquat: model for oxidant-initiated toxicity. *Environ Health Perspect* 1984;55:37–46. <https://doi.org/10.1289/ehp.845537>.
- [113] Monk PMS, Rosseinsky DR, Mortimer RJ. Electrochromic Materials and Devices Based on Viologens. *Electrochromic Materials and Devices*, 2013, p. 57–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527679850.ch3>.

- [114] Mortimer RJ. Electrochromic Materials. *Annu Rev Mater Res* 2011;41:241–68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>.
- [115] Monk PMS. The viologens : physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine. Chichester: Wiley; 1998.
- [116] Striepe L, Baumgartner T. Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chemistry - A European Journal* 2017;23. <https://doi.org/10.1002/chem.201703348>.
- [117] Rosseinsky D, Monk P, Mortimer R, editors. The viologens. *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge: Cambridge University Press; 2007, p. 341–73. <https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9780511550959.013>.
- [118] Ho K-C, Lu H-C, Yu H-F. Viologens-based Electrochromic Materials and Devices. In: Xu JW, Chua MH, Shah KW, editors. *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*, The Royal Society of Chemistry; 2019, p. 0. <https://doi.org/10.1039/9781788016667-00372>.
- [119] Papadakis R, Deligkiozi I, Tsolomitis A. Synthesis and characterization of a group of new medium responsive non-symmetric viologens. Chromotropism and structural effects. *Dyes and Pigments* 2012;95:478–84. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.06.013>.
- [120] Zhan T-G, Zhou T-Y, Lin F, Zhang L, Zhou C, Qi Q-Y, et al. Supramolecular radical polymers self-assembled from the stacking of radical cations of rod-like viologen di- and trimers. *Organic Chemistry Frontiers* 2016;3:1635–45. <https://doi.org/10.1039/C6QO00298F>.
- [121] Porter WW, Vaid TP, Rheingold AL. Synthesis and Characterization of a Highly Reducing Neutral “Extended Viologen” and the Isostructural Hydrocarbon 4,4'-bis-(4'-Di-n-octyl-p-quaterphenyl). *J Am Chem Soc* 2005;127:16559–66. <https://doi.org/10.1021/ja053084q>.
- [122] Chen L, Lim KJC, Babra TS, Taylor JO, Pižl M, Evans R, et al. A macrocyclic receptor containing two viologen species connected by conjugated terphenyl groups. *Org Biomol Chem* 2018;16:5006–15. <https://doi.org/10.1039/C8OB00919H>.
- [123] Olesińska M, Wu G, Gómez-Coca S, Antón-García D, Szabó I, Rosta E, et al. Modular supramolecular dimerization of optically tunable extended aryl viologens. *Chem Sci* 2019;10:8806–11. <https://doi.org/10.1039/C9SC03057C>.
- [124] Kole GK, Koščak M, Amar A, Majhen D, Božinović K, Brkljaca Z, et al. Methyl Viologens of Bis-(4'-Pyridylethynyl)Arenes – Structures, Photophysical and Electrochemical Studies, and their Potential Application in Biology. *Chemistry – A European Journal* 2022;28:e202200753. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.202200753>.
- [125] Cho Y, Kye H, Kim B-G, Kwon JE. Redox active viologen derivatives for aqueous and non-aqueous organic redox flow batteries applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2024;136:73–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.02.037>.
- [126] Madasamy K, Velayutham D, Suryanarayanan V, Kathiresan M, Ho K-C. Viologen-based electrochromic materials and devices. *J Mater Chem C Mater* 2019;7:4622–37. <https://doi.org/10.1039/C9TC00416E>.

- [127] Wang G, Fu X, Huang J, Wu C, Wu L, Du Q. Synthesis of a new star-shaped 4,4'-bipyridine derivative and its multicolor solid electrochromic devices. *Organic Electronics - ORG ELECTRON* 2011;12:1216–22. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.03.040>.
- [128] Yan N, Zhang S, Li G, Rao B, Wei J, Wei Z, et al. Star-shaped thienoviologens for electrochromism and detection of picric acid in aqueous medium. *Dyes and Pigments* 2020;178:108338. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108338>.
- [129] Bhaskar A, Ramakrishna G, Twieg RJ, Goodson T. Zinc Sensing via Enhancement of Two-Photon Excited Fluorescence. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:14607–11. <https://doi.org/10.1021/jp076208p>.
- [130] Natali M, Luisa A, Iengo E, Scandola F. Efficient photocatalytic hydrogen generation from water by a cationic cobalt(ii) porphyrin. *Chemical Communications* 2014;50:1842–4. <https://doi.org/10.1039/C3CC48882A>.
- [131] Striepe L, Vespa M, Baumgartner T. Synthesis and properties of electron accepting star-shaped phosphaviologen oligomers. *Organic Chemistry Frontiers* 2017;4:717–23. <https://doi.org/10.1039/C6QO00872K>.
- [132] Bar G, Larina N, Grinis L, Lokshin V, Gvishi R, Kiryushev I, et al. RGB organic electrochromic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012;99:123–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.06.016>.
- [133] Bivaud S, Balandier J-Y, Chas M, Allain M, Goeb S, Sallé M. A Metal-Directed Self-Assembled Electroactive Cage with Bis(pyrrolo)tetrathiafulvalene (BPTTF) Side Walls. *J Am Chem Soc* 2012;134:11968–70. <https://doi.org/10.1021/ja305451v>.
- [134] Hagiwara S, Ishida Y, Masui D, Shimada T, Takagi S. Unique photochemical behavior of novel tetracationic pyrene derivative on the clay surface. *Tetrahedron Lett* 2012;53:5800–2. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.08.079>.
- [135] Hoffmann M, Kärnbratt J, Chang M-H, Herz LM, Albinsson B, Anderson HL. Enhanced π Conjugation around a Porphyrin[6] Nanoring. *Angewandte Chemie International Edition* 2008;47:4993–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200801188>.
- [136] Ding J, Zheng C, Wang L, Lu C, Zhang B, Chen Y, et al. Viologen-inspired functional materials: synthetic strategies and applications. *J Mater Chem A Mater* 2019;7:23337–60. <https://doi.org/10.1039/C9TA01724K>.
- [137] Simon MS, Moore PT. Novel polyviologens: Photochromic redox polymers with film-forming properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1975;13:1–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1975.170130101>.
- [138] Heinen S, Walder L. Generation-Dependent Intramolecular CT Complexation in a Dendrimer Electron Sponge Consisting of a Viologen Skeleton. *Angewandte Chemie International Edition* 2000;39:806–9. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000218\)39:4<806::AID-ANIE806>3.0.CO;2-I](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000218)39:4<806::AID-ANIE806>3.0.CO;2-I).

- [139] Porter WW, Vaid TP, Rheingold AL. Synthesis and Characterization of a Highly Reducing Neutral “Extended Viologen” and the Isostructural Hydrocarbon 4,4′-““-Di-n-octyl-p-quaterphenyl. *J Am Chem Soc* 2005;127:16559–66. <https://doi.org/10.1021/ja053084q>.
- [140] Barbier D, Marazano C, Das BC, Potier P. New Chiral Isoquinolinium Salt Derivatives from Chiral Primary Amines via Zincke Reaction. *J Org Chem* 1996;61:9596–8. <https://doi.org/10.1021/jo961539b>.
- [141] Cheng W-C, Kurth MJ. THE ZINCKE REACTION. A REVIEW. *Org Prep Proced Int* 2002;34:585–608. <https://doi.org/10.1080/00304940209355784>.
- [142] Bhowmik PK, Xu W, Han H. Thermotropic liquid crystalline main-chain viologen polymers: Homopolymer-of 4,4′-bipyridyl with ditosylate of trans-1,4-cyclohexanedimethanol and its copolymers with ditosylate of 1,8-octanediol. *J Polym Sci A Polym Chem* 1994;32:3205–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.1994.080321624>.
- [143] Bhowmik PK, Han H, Nedeltchev IK. Main-chain viologen polymers with triflimide counterion exhibiting lyotropic liquid-crystalline properties in polar organic solvents. *J Polym Sci A Polym Chem* 2002;40:2015–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.10298>.
- [144] Valášek M, Pecka J, Jindřich, Calleja G, Craig PR, Michl J. Oligomers of “Extended Viologen”, p-Phenylene-bis-4,4′-(1-aryl-2,6-diphenylpyridinium), as Candidates for Electron-Dopable Molecular Wires. *J Org Chem* 2005;70:405–12. <https://doi.org/10.1021/jo049142s>.
- [145] Yamaguchi I, Asano T. Uncatalyzed synthesis of polypyrrole with viologen side groups and its chemical properties. *J Mater Sci* 2011;46:4582–7. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5357-3>.
- [146] Kamata K, Kawai T, Iyoda T. Anion-Controlled Redox Process in a Cross-linked Polyviologen Film toward Electrochemical Anion Recognition. *Langmuir* 2001;17:155–63. <https://doi.org/10.1021/la001145m>.
- [147] Kathiresan M, Ambrose B, Angulakshmi N, Mathew DE, Sujatha D, Stephan AM. Viologens: a versatile organic molecule for energy storage applications. *J Mater Chem A Mater* 2021;9:27215–33. <https://doi.org/10.1039/D1TA07201C>.
- [148] Resendez A, Wessling RA, Singaram B. Boronic Acid Functionalized Viologens as Saccharide Sensors. In: Li M, Fossey JS, James TD, editors. *Boron: Sensing, Synthesis and Supramolecular Self-Assembly*, The Royal Society of Chemistry; 2015, p. 0. <https://doi.org/10.1039/9781782622123-00128>.
- [149] Li P-X, Guo X-D, Sun Y-H, Guo G-C. Visualization of Light-Induced Rotational Movement in Crystal: Exploring the Mechanism of Viologen-Containing Molecular Machines. *Small* 2025;21:2409285. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.202409285>.
- [150] Wu W, Guo S, Bian J, He X, Li H, Li J. Viologen-based flexible electrochromic devices. *Journal of Energy Chemistry* 2024;93:453–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.027>.

- [151] Bockman TM, Kochi JK. Isolation and oxidation-reduction of methylviologen cation radicals. Novel disproportionation in charge-transfer salts by x-ray crystallography. *J Org Chem* 1990;55:4127–35. <https://doi.org/10.1021/jo00300a033>.
- [152] Shah KW, Wang S-X, Soo DX, Xu J. Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications. *Polymers (Basel)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/polym11111839>.
- [153] Gélinas B, Das D, Rochefort D. Air-Stable, Self-Bleaching Electrochromic Device Based on Viologen- and Ferrocene-Containing Triflimide Redox Ionic Liquids. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:28726–36. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04427>.
- [154] Reus C, Stolar M, Vanderkley J, Nebauer J, Baumgartner T. A Convenient N-Arylation Route for Electron-Deficient Pyridines: The Case of π -Extended Electrochromic Phosphaviologens. *J Am Chem Soc* 2015;137:11710–7. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06413>.
- [155] Ling H, Wu X, Li K, Su F, Tian Y, Luo D, et al. Air-stable, high contrast solution-phase electrochromic device based on an A-D-A viologen derivative. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2019;851:113447. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113447>.
- [156] Kim K-W, Lee JK, Tang X, Lee Y, Yeo J, Moon HC, et al. Novel triphenylamine containing poly-viologen for voltage-tunable multi-color electrochromic device. *Dyes and Pigments* 2021;190:109321. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109321>.
- [157] Cheng L, Luo W, Liu Y, Zeng X, Yu X, Zhang Y. Electrochromism and Bistable Electrochromic Devices of Five-Membered-Heterocycle Bridged Viologen Polymers. *ACS Appl Polym Mater* 2024;6:8191–9. <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c01077>.
- [158] Reichardt C, Che D, Heckenkemper G, Schäfer G. Syntheses and UV/Vis-Spectroscopic Properties of Hydrophilic 2-, 3-, and 4-Pyridyl-Substituted Solvatochromic and Halochromic Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes as New Empirical Solvent Polarity Indicators. *European J Org Chem* 2001;2001:2343–61. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200106\)2001:12<2343::AID-EJOC2343>3.0.CO;2-I](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1099-0690(200106)2001:12<2343::AID-EJOC2343>3.0.CO;2-I).
- [159] Chen W, Elfeky SA, Nonne Y, Male L, Ahmed K, Amiable C, et al. A pyridinium cation– π interaction sensor for the fluorescent detection of alkyl halides. *Chemical Communications* 2011;47:253–5. <https://doi.org/10.1039/C0CC01420F>.
- [160] Chigwada G, Wang D, Wilkie CA. Polystyrene nanocomposites based on quolinium and pyridinium surfactants. *Polym Degrad Stab* 2006;91:848–55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.016>.
- [161] Guo L, Lamb KJ, North M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates. *Green Chemistry* 2021;23:77–118. <https://doi.org/10.1039/D0GC03465G>.
- [162] Gundersen L-L, Charnock C, Negussie AH, Rise F, Teklu S. Synthesis of indolizine derivatives with selective antibacterial activity against *Mycobacterium tuberculosis*. *European Journal of*

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejps.2006.09.006>.

- [163] Liu S, Huang Z, Li F, Zhang W, Zhu C, Gong C, et al. Star-shaped monosubstituted 2,6-diphenyl-4,4'-bipyridinium salts with good electrochromic switching stability. *Synth Met* 2020;262:116330. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116330>.
- [164] Pan M, Zhou Q, Liu J, He Q, Gong C, Tang Q, et al. Electrochromic materials containing pyridinium salt and benzoate moieties with dual-colored and long-life performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2022;240:111712. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111712>.
- [165] Banasz R, Wałęsa-Chorab M. Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications. *Molecules* 2024;29. <https://doi.org/10.3390/molecules29092006>.
- [166] Ma H, Yang M, Zhang C, Ma Y, Qin Y, Lei Z, et al. Aggregation-induced emission (AIE)-active fluorescent probes with multiple binding sites toward ATP sensing and live cell imaging. *J Mater Chem B* 2017;5:8525–31. <https://doi.org/10.1039/C7TB02399E>.
- [167] Yu J, Wang H, Dai X-Y, Niu J, Liu Y. Polymerization boosting cascade energy transfer based on opened glucopyranosyl β -cyclodextrin. *Chemical Communications* 2023;59:1457–60. <https://doi.org/10.1039/D2CC06908C>.
- [168] Yin P, Wang T, Yang Y, Yin W, Zhang S, Yang Z, et al. Positive charge-dependent cell targeted staining and DNA detection. *New Journal of Chemistry* 2019;43:18251–8. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03993G>.
- [169] Guo M-Y, Li G, Yang S-L, Bu R, Piao X-Q, Gao E-Q. Metal-Organic Frameworks with Novel Catenane-like Interlocking: Metal-Determined Photoresponse and Uranyl Sensing. *Chemistry – A European Journal* 2021;27:16415–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.202102413>.
- [170] Madasamy K, Shanmugam VM, Velayutham D, Kathiresan M. Reversible 2D Supramolecular Organic Frameworks encompassing Viologen Cation Radicals and CB[8]. *Sci Rep* 2018;8:1354. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19739-7>.
- [171] Wang F, Cai W, Tan L, Li J, Wu D, Kong Y. A Liquid–Liquid Interfacial Strategy for Construction of Electroactive Chiral Covalent–Organic Frameworks with the Aim to Enlarge the Testing Scope of Chiral Electroanalysis. *Anal Chem* 2024;96:3200–7. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c05744>.
- [172] Hua C, Turner P, D'Alessandro DM. Electrochemical and optical properties of a redox-active Cu(ii) coordination framework incorporating the tris(4-(pyridin-4-yl)phenyl)amine ligand. *Dalton Transactions* 2013;42:6310–3. <https://doi.org/10.1039/C3DT50377A>.

- [173] Zheng T, Li L. {[Ru(bda)]xLy}_n cross-linked coordination polymers: toward efficient heterogeneous catalysis for water oxidation in an organic solvent-free system. *New Journal of Chemistry* 2018;42:2526–36. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04330A>.
- [174] Tang S, Li W, Shen F, Liu D, Yang B, Ma Y. Highly efficient deep-blue electroluminescence based on the triphenylamine-cored and peripheral blue emitters with segregative HOMO–LUMO characteristics. *J Mater Chem* 2012;22:4401–8. <https://doi.org/10.1039/C1JM14639D>.
- [175] Sullivan PT, Liu H, Lv X-L, Jin S, Li W, Feng D. Viologen Hydrothermal Synthesis and Structure–Property Relationships for Redox Flow Battery Optimization. *Adv Energy Mater* 2023;13:2203919. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.202203919>.
- [176] Tang Y, Pan X, Zhang C, Dai S, Kong F, Hu L, et al. Influence of Different Electrolytes on the Reaction Mechanism of a Triiodide/Iodide Redox Couple on the Platinized FTO Glass Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010;114:4160–7. <https://doi.org/10.1021/jp910055c>.
- [177] Samanta S, Mukhopadhyay N, Chaudhuri D. Rapid and Efficient Electrochemical Actuation in a Flexible Perylene Bisimide Dimer. *Chemistry of Materials* 2019;31:899–903. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04077>.
- [178] Wałęsa-Chorab M, Skene WG. Leveraging reversible bonds for property modification of electrochromes and their immobilization by dual modes: Thermal and electrochemical polymerization. *Prog Org Coat* 2024;187:108113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108113>.
- [179] Raveendran A V, P. CAS. Fine-tuning the acceptor–donor ability of star shaped triarylborane–triphenylamine conjugates: synthesis, characterization and anion binding studies. *New Journal of Chemistry* 2022;46:20299–310. <https://doi.org/10.1039/D2NJ04439K>.
- [180] Clennan EL. Viologen embedded zeolites. *Coord Chem Rev* 2004;248:477–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.01.001>.
- [181] Freitag M, Gundlach L, Piotrowiak P, Galoppini E. Fluorescence Enhancement of Di-p-tolyl Viologen by Complexation in Cucurbit[7]uril. *J Am Chem Soc* 2012;134:3358–66. <https://doi.org/10.1021/ja206833z>.
- [182] Banasz R, Wałęsa-Chorab M. Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups. *RSC Adv* 2023;13:16206–10. <https://doi.org/10.1039/D3RA02287K>.
- [183] Vlachopoulos N, Nissfolk J, Möller M, Briançon A, Corr D, Grave C, et al. Electrochemical aspects of display technology based on nanostructured titanium dioxide with attached viologen chromophores. *Electrochim Acta* 2008;53:4065–71. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.011>.
- [184] Kim J-W, Myoung J-M. Flexible and Transparent Electrochromic Displays with Simultaneously Implementable Subpixelated Ion Gel-Based Viologens by Multiple Patterning. *Adv Funct Mater* 2019;29:1808911. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201808911>.

- [185] Fang H, Zheng P, Ma R, Xu C, Yang G, Wang Q, et al. Multifunctional hydrogel enables extremely simplified electrochromic devices for smart windows and ionic writing boards. *Mater Horiz* 2018;5:1000–7. <https://doi.org/10.1039/C8MH00856F>.
- [186] Gu C, Jia A-B, Zhang Y-M, Zhang SX-A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chem Rev* 2022;122:14679–721. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>.
- [187] DeFranco JA, Schmidt BS, Lipson M, Malliaras GG. Photolithographic patterning of organic electronic materials. *Org Electron* 2006;7:22–8. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.10.002>.
- [188] Ito T, Okazaki S. Pushing the limits of lithography. *Nature* 2000;406:1027–31. <https://doi.org/10.1038/35023233>.
- [189] Jensen J, Hösel M, Dyer AL, Krebs FC. Development and Manufacture of Polymer-Based Electrochromic Devices. *Adv Funct Mater* 2015;25:2073–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201403765>.
- [190] Joo S, Kim J-H, Seo S. Direct fabrication of electrochromic devices with complex patterns on three-dimensional substrates using polymeric stencil films. *RSC Adv* 2017;7:43283–8. <https://doi.org/10.1039/C7RA08336J>.
- [191] Schmaltz T, Sforazzini G, Reichert T, Frauenrath H. Self-Assembled Monolayers as Patterning Tool for Organic Electronic Devices. *Advanced Materials* 2017;29:1605286. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201605286>.
- [192] Lv H, Wang Y, Pan L, Zhang L, Zhang H, Shang L, et al. Patterned polyaniline encapsulated in titania nanotubes for electrochromism. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018;20:5818–26. <https://doi.org/10.1039/C7CP07617G>.
- [193] Li R, Li K, Wang G, Li L, Zhang Q, Yan J, et al. Ion-Transport Design for High-Performance Na⁺-Based Electrochromics. *ACS Nano* 2018;12:3759–68. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00974>.
- [194] Kim B, Kim J, Kim E. Visible to Near-IR Electrochromism and Photothermal Effect of Poly(3,4-propylenedioxy-selenophene)s. *Macromolecules* 2011;44:8791–7. <https://doi.org/10.1021/ma202094r>.
- [195] Johnson RS, Finnegan PS, Wheeler DR, Dirk SM. Photopatterning poly(p-phenylenevinylene) from xanthate precursor polymers. *Chemical Communications* 2011;47:3936–8. <https://doi.org/10.1039/C1CC00090J>.
- [196] Credgington D, Fenwick O, Charas A, Morgado J, Suhling K, Cacialli F. High-Resolution Scanning Near-Field Optical Lithography of Conjugated Polymers. *Adv Funct Mater* 2010;20:2842–7. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000202>.
- [197] Wałęsa-Chorab M, Skene WG. Investigation of an electroactive immobilized azomethine for potential electrochromic use. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2019;200:109977. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109977>.

- [198] McDowell JJ, Maier-Flaig F, Wolf TJA, Unterreiner A-N, Lemmer U, Ozin G. Synthesis and Application of Photolithographically Patternable Deep Blue Emitting Poly(3,6-Dimethoxy-9,9-dialkylsilafluorene)s. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:83–93. <https://doi.org/10.1021/am4025406>.
- [199] Renak ML, Bazan GC, Roitman D. Microlithographic process for patterning conjugated emissive polymers. *Advanced Materials* 1997;9:392–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.19970090505>.
- [200] Klärner G, Lee J-I, Lee VY, Chan E, Chen J-P, Nelson A, et al. Cross-linkable Polymers Based on Dialkylfluorenes. *Chemistry of Materials* 1999;11:1800–5. <https://doi.org/10.1021/cm990027l>.
- [201] Wałęsa-Chorab M, Skene W. Engaging the Reversible Bonds of an Immobilized Styrene-Thiophene Film. *Cryst Growth Des* 2020;XXXX. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01235>.
- [202] Wałęsa-Chorab M, Skene WG. Visible-to-NIR Electrochromic Device Prepared from a Thermally Polymerizable Electroactive Organic Monomer. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:21524–31. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02903>.
- [203] Ding B, Gao H, Wang C, Ma X. Reversible room-temperature phosphorescence in response to light stimulation based on a photochromic copolymer. *Chemical Communications* 2021;57:3154–7. <https://doi.org/10.1039/D1CC00613D>.
- [204] Koumura N, Matsumoto H, Kawanami H, Tamaoki N, Yoshida M. Tuning of solubility and gelation ability of oligomeric electrolyte by anion exchange. *Polym J* 2010;42:759–65. <https://doi.org/10.1038/pj.2010.65>.
- [205] Connelly NG, Geiger WE. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem Rev* 1996;96:877–910. <https://doi.org/10.1021/cr940053x>.
- [206] Mucci V, Vallo C. Efficiency of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers in thick sections. *J Appl Polym Sci* 2012;123:418–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.34473>.
- [207] Kobayashi S, Müllen K. *Encyclopedia of polymeric nanomaterials*. Springer Berlin Heidelberg Berlin Heidelberg; 2015.
- [208] Ortiz D, Jimenez Gordon I, Legand S, Dauvois V, Baltaze J-P, Marignier J-L, et al. Role of PF6⁻ in the radiolytical and electrochemical degradation of propylene carbonate solutions. *J Power Sources* 2016;326:285–95. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.122>.
- [209] Banasz R, Wałęsa-Chorab M. Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications. *Synth Met* 2025;315:117967. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2025.117967>.
- [210] Wang L, Zhu W. Organic Donor-Acceptor Systems for Photocatalysis. *Advanced Science* 2024;11:2307227. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adv.202307227>.

- [211] Ipek OS, Topal S, Ozturk T. Synthesis, characterization and sensing properties of donor-acceptor systems based Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene and boron. *Dyes and Pigments* 2021;192:109458. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109458>.
- [212] Jaswal S, Kumar J. Review on fluorescent donor–acceptor conjugated system as molecular probes. *Mater Today Proc* 2020;26:566–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.161>.
- [213] Kato N, Nanjo T, Takemoto Y. A Pyridine-Based Donor–Acceptor Molecule: A Highly Reactive Organophotocatalyst That Enables the Reductive Cleavage of C–Br Bonds through Halogen Bonding. *ACS Catal* 2022;12:7843–9. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02067>.
- [214] Ming S, Zhen S, Liu X, Lin K, Liu H, Zhao Y, et al. Chalcogenodiazolo[3,4-c]pyridine based donor–acceptor–donor polymers for green and near-infrared electrochromics. *Polym Chem* 2015;6:8248–58. <https://doi.org/10.1039/C5PY01321F>.
- [215] Panneerselvam M, Kathiravan A, Solomon RV, Jaccob M. The role of π -linkers in tuning the optoelectronic properties of triphenylamine derivatives for solar cell applications – A DFT/TDDFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017;19:6153–63. <https://doi.org/10.1039/C6CP07768D>.
- [216] Shi L, He C, Zhu D, He Q, Li Y, Chen Y, et al. High performance aniline vapor detection based on multi-branched fluorescent triphenylamine-benzothiadiazole derivatives: branch effect and aggregation control of the sensing performance. *J Mater Chem* 2012;22:11629–35. <https://doi.org/10.1039/C2JM30933E>.
- [217] Calìò L, Patil BR, Benduhn J, Vandewal K, Rubahn H-G, Madsen M, et al. Benzothiadiazole–triphenylamine as an efficient exciton blocking layer in small molecule based organic solar cells. *Sustain Energy Fuels* 2018;2:2296–302. <https://doi.org/10.1039/C8SE00251G>.
- [218] Tripathi A, Kumar V, Chetti P. Impact of internal (donor/acceptor) moieties and π -spacer in triphenylamine-based dyes for DSSCs. *J Photochem Photobiol A Chem* 2022;426:113738. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113738>.
- [219] Sowmiah S, Esperança JMSS, Rebelo LPN, Afonso CAM. Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications. *Organic Chemistry Frontiers* 2018;5:453–93. <https://doi.org/10.1039/C7QO00836H>.
- [220] Huseynova G, Ràfols-Ribé J, Auroux E, Huang P, Tang S, Larsen C, et al. Chemical doping to control the in-situ formed doping structure in light-emitting electrochemical cells. *Sci Rep* 2023;13:11457. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38006-y>.
- [221] Yao B, Zhao J, Ding S, Giel M-C, Zhang G, Ding D, et al. A novel red-emitting aggregation-induced emission probe for determination of β -glucosidase activity. *Biomaterials* 2023;295:122046. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2023.122046>.

- [222] Ding G, Tong J, Gong J, Wang Z, Su Z, Liu L, et al. Molecular engineering to achieve AIE-active photosensitizers with NIR emission and rapid ROS generation efficiency. *J Mater Chem B* 2022;10. <https://doi.org/10.1039/d1tb02738g>.
- [223] Shi X, Sung SHP, Lee MMS, Kwok RTK, Sung HHY, Liu H, et al. A lipophilic AIEgen for lipid droplet imaging and evaluation of the efficacy of HIF-1 targeting drugs. *J Mater Chem B* 2020;8:1516–23. <https://doi.org/10.1039/C9TB02848J>.
- [224] Wang L, Yang X, Zhao J, Zhang F, Wang X, Sun L. Efficient Organic Sensitizers with Pyridine-N-oxide as an Anchor Group for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* 2014;7:2640–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201402208>.
- [225] Liu X, Wang M, Cao L, Zhuang J, Wang D, Wu M, et al. Living Artificial Skin: Photosensitizer and Cell Sandwiched Bacterial Cellulose for Chronic Wound Healing. *Advanced Materials* 2024;36:2403355. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202403355>.
- [226] Li W, Wang L, Tang H, Cao D. An interface-targeting and H₂O₂-activatable probe liberating AIEgen: enabling on-site imaging and dynamic movement tracking of lipid droplets. *Chemical Communications* 2019;55:4491–4. <https://doi.org/10.1039/C9CC01404G>.
- [227] Bay L, West K, Winther-Jensen B, Jacobsen T. Electrochemical reaction rates in a dye-sensitised solar cell—the iodide/tri-iodide redox system. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006;90:341–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.040>.
- [228] Zhang S, Liu X, Li G, Yu S, Yan N, He G. Novel dithienoazaborine viologen derivatives with two different π -conjugated extensions for electrochromic application. *Dyes and Pigments* 2021;196:109814. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109814>.
- [229] Liu Y, Wang H, Liao P, Shen P, Lv R, Li X, et al. First principles study of electronic and optical properties of copolymers PBDTX-BY (X, YO, S, Se, Te). *Physica B Condens Matter* 2019;575:311485. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.05.040>.
- [230] Qian G, Dai B, Luo M, Yu D, Zhan J, Zhang Z, et al. Band Gap Tunable, Donor–Acceptor–Donor Charge-Transfer Heteroquinoid-Based Chromophores: Near Infrared Photoluminescence and Electroluminescence. *Chemistry of Materials* 2008;20:6208–16. <https://doi.org/10.1021/cm801911n>.
- [231] Hromadová M, Lainé PP. Recent advances in electrochemistry of pyridinium-based electrophores: A structronic approach. *Curr Opin Electrochem* 2022;34:100996. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.100996>.
- [232] Pan Y, Duan Z, Chen H, Zhang X-P, Wu Z, Liu J. Molecular engineering of colorless triphenylamine-based polymers for multicolor electrochromism and energy storage. *Eur Polym J* 2024;215:113255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113255>.
- [233] Camilleri P, Dearing A, Cole-Hamilton DJ, O'Neill P. One-electron reduction of 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-dicarbonitrile in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1986:569–72. <https://doi.org/10.1039/P29860000569>.

- [234] Pluczyk-Malek S, Honisz D, Akkuratov A, Troshin P, Lapkowski M. Tuning the electrochemical and optical properties of donor-acceptor D-A2-A1-A2-D derivatives with central benzothiadiazole core by changing the A2 strength. *Electrochim Acta* 2021;368:137540. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137540>.
- [235] Hsiao S-H, Chiu Y-T. Electrosynthesis and electrochromic properties of poly(amide-triarylamine)s containing triptycene units. *RSC Adv* 2015;5:90941–51. <https://doi.org/10.1039/C5RA18757E>.
- [236] Guven N, Şener Cemaloğlu Ö, Camurlu P. Fast Switching Triphenylamine-Based Electrochromic Polymers with Fluorene Core: Electrochemical Synthesis and Optoelectronic Properties. *J Electrochem Soc* 2022;169:026511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4f71>.
- [237] Eckermann AL, Feld DJ, Shaw JA, Meade TJ. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coord Chem Rev* 2010;254:1769–802. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.023>.
- [238] Wang H-M, Hsiao S-H. Ambipolar, multi-electrochromic polypyromellitimides and polynaphthalimides containing di(tert-butyl)-substituted bis(triarylamine) units. *J Mater Chem C Mater* 2014;2:1553–64. <https://doi.org/10.1039/C3TC32005G>.
- [239] Zhang Y, Kong L, Ju X, Zhao J. Effects of Fluoro Substitution on the Electrochromic Performance of Alternating Benzotriazole and Benzothiadiazole-Based Donor–Acceptor Type Copolymers. *Polymers (Basel)* 2018;10. <https://doi.org/10.3390/polym10010023>.
- [240] Xu Z, Du H, Yin M, Wang B, Zhao J, Xie Y. Benzothiadiazole, hexylthiophen and alkoxy benzene based solution processable copolymer: Effect of the electron withdrawing substituents (fluorine atoms) on electrochemical, optical and electrochromic properties. *Org Electron* 2018;61:1–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.06.048>.
- [241] Xu J, Ji Q, Kong L, Du H, Ju X, Zhao J. Soluble Electrochromic Polymers Incorporating Benzoselenadiazole and Electron Donor Units (Carbazole or Fluorene): Synthesis and Electronic-Optical Properties. *Polymers (Basel)* 2018;10. <https://doi.org/10.3390/polym10040450>.
- [242] Baycan Koyuncu F, Sefer E, Koyuncu S, Ozdemir E. A new low band gap electrochromic polymer containing 2,5-bis-dithienyl-1H-pyrrole and 2,1,3-benzoselenadiazole moiety with high contrast ratio. *Polymer (Guildf)* 2011;52:5772–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.017>.
- [243] Chang L, Hou Y, Bai J, Xu H, Zhang Y, Miao S, et al. Optoelectronic/memory storage properties of triphenylamine-based dual-function electrochromic materials. *Mater Chem Phys* 2022;275:125196. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125196>.
- [244] Zheng R, Zhang J, Jia C, Wan Z, Fan Y, Weng X, et al. A novel self-healing electrochromic film based on a triphenylamine cross-linked polymer. *Polym Chem* 2017;8:6981–8. <https://doi.org/10.1039/C7PY01434A>.

DOROBEK NAUKOWY

1. Pełna lista publikacji naukowych

- I. M. Wałęsa-Chorab, **R. Banasz**, D. Marcinkowski, M. Kubicki, V. Patroniak
Electrochromism and electrochemical properties of complexes of transition metal ions with benzimidazole-based ligand
RSC Advances, **2017**, 7, 50858–50867
Impact Factor: 4,6
- II. M. Wałęsa-Chorab, **R. Banasz**, M. Kubicki, V. Patroniak
Dipyrromethene functionalized monomers as precursors of electrochromic polymers
Electrochimica Acta, **2017**, 258, 571–581
Impact Factor: 5,6
- III. **R. Banasz**, M. Wałęsa-Chorab
Polymeric complexes of transition metal ions as electrochromic materials: Synthesis and properties
Coordination Chemistry Reviews, **2019**, 389, 1-18
Impact Factor: 23,5
- IV. **R. Banasz**, M. Wałęsa-Chorab, M. Kubicki
Yellow-to-brown and yellow-to-green electrochromic devices based on complexes of transition metal ions with a triphenylamine-based ligand
Dalton Transactions, **2020**, 49, 15041-15053
Impact Factor: 3,3
- V. **R. Banasz**, M. Wałęsa-Chorab, M. Kubicki
Investigation of electrochemistry and electrochromic performance of metallopolymer formed by electropolymerization of Fe(II) complex with triphenylamine hydrazone ligand.
ChemPhysChem, **2022**, 23, e202100780
Impact Factor: 2,2

- VI. **R. Banasz**, M. Wałęsa-Chorab
Photolithographic Patterning of Viologens Containing Styrene Groups
RSC Advances, **2023**, 13 (24), 16206–16210
Impact Factor: 4,6
- VII. **R. Banasz**, M. Wałęsa-Chorab
Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications
Molecules, **2024**, 29(9), 2006
Impact Factor: 4,6
- VIII. **R. Banasz**, M. Wałęsa-Chorab
Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications
Synthetic Metals, **2025**, 315, 117967
Impact Factor: 4,6

2. Udział w konferencjach naukowych

- I. *Electrochromism and electrochemical properties of complexes of transition metal ions with benzimidazole-based ligand*
R. Banasz, D. Marcinkowski, M. Kubicki, V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab
Chemistry Beyond Nature, Czerwiec 2018, Poznań, Polska
Prezentacja posteru
- II. *Dippyromethane functionalized monomers as precursors of electrochromic polymers*
Investigation of electrochromic properties of complexes of transition metal ions
R. Banasz, M. Kubicki, V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab
IV International Conference Oxygenalia 2018, Październik 2018, Wilno, Litwa
Prezentacja posteru
- III. *Investigation of electrochromic properties of complexes of transition metal ions*
R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab
XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Czerwiec 2019, Smolenice, Słowacja
Komunikat ustny
- IV. *Synthesis and properties of triphenylamine-based hydrazone ligand and its complexes with transition metal ions*
R. Banasz, M. Kubicki, V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab
French-Polish Chemistry Congress, Lipiec 2019, Paryż, Francja
Prezentacja posteru
- V. *Electropolymerized thin films - structure and properties*
R. Banasz, S. Napierała, M. Wałęsa-Chorab
French-Polish Chemistry Congress, Lipiec 2019, Paryż, Francja
Prezentacja posteru

- VI. *Synteza i badanie właściwości liniowych wiologenów jako materiałów do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych*
R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab
XXVII Ogólnopolskie Sympozjum NKCh UAM w Jeziorach, Październik 2022, Jezioro, Polska
Komunikat ustny
- VII. *Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups*
R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab
49th IUPAC World Chemistry Congress, Sierpień 2023, Haga, Holandia
Prezentacja posteru
- VIII. *Investigation of the linear viologens as promising materials for electrochromic applications*
R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab
2nd French-Polish Chemistry Congress, Sierpień 2023, Montpellier, Francja
Prezentacja posteru
- IX. *Synteza i właściwości wiologenów star-shaped jako materiałów do zastosowań elektrochromowych*
R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab
XX Seminarium dla Doktorantów i Studentów „Na Pograniczu Chemii, Biologii i Farmacji”, Maj 2024, Jarnołtówek, Polska
Komunikat ustny
- X. *Investigation of phenyl and triphenylamine-based star-shaped viologens for electrochromic applications*
R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab
4th Edition of Chemistry World Conference, Czerwiec 2024, Paryż, Francja
Komunikat ustny

- XI. *Synthesis and characterization of linear and star-shaped viologens as promising materials of electrochromic applications*

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

8th International Conference on Functional Nanomaterials and Nanodevices, Sierpień 2024, Wiedeń, Austria

Komunikat ustny

- XII. *Synthesis and investigation of linear pyridinium derivatives as promising materials for electrochromic applications*

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

II Doctoral Symposium in Exact Sciences, Maj 2025, Ciężen, Polska

Komunikat ustny

3. Projekty badawcze, staż badawczy, nagrody i inne

I. PROJEKTY BADAWCZE

A. Projekt I

Nazwa: Grant NCN Sonata 11

Metalopolimeryczne filmy kompleksów metali przejściowych jako aktywne warstwy do zastosowań elektrochromowych

Numer grantu: 2016/21/D/ST5/01631

Kierownik projektu: Prof. UAM dr hab. Monika Wałęsa-Chorab,

pełniona rola: wykonawca

okres udziału w projekcie: 01.2017 – 07.2020

B. Projekt II

Nazwa: Grant NCN OPUS

Nowe katalizatory hydrometalacji alkenów i alkinów

Numer grantu: UMO-2016/23/B/ST5/00177

Kierownik projektu: Prof. dr hab. Piotr Pawluć

pełniona rola: wykonawca

okres udziału w projekcie: 10.2017 – 06.2018

C. Projekt III

Nazwa: Diamentowy Grant

Synteza i charakterystyka wiologenów jako materiałów funkcjonalnych do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych

Numer grantu: DI2019/0164/49

Kierownik projektu: mgr Radosław Banasz

pełniona rola: kierownik projektu

okres udziału w projekcie: 11.2020 – 04.2025

II. STAŻ BADAWCZY

- A. Miejsce stażu: Université d'Angers, Laboratorium MOLTECH-Anjou (jednostka badawcza CNRS), Angers, Francja

Program: Erasmus+

Tytuł projektu: *Synthesis and characterization of new functionalized polymeric viologens containing tetrathiafulvalene moiety*

Czas trwania: 4 miesiące (1.10.2024 – 31.01.2025)

Opiekun naukowy: Prof. Narcis Avarvari

III. NAGRODY

1. Laureat Stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla najlepszych studentów na rok akademicki 2017/2018
2. Laureat Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia naukowe na rok akademicki 2019/2020
3. Laureat Stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla najlepszych studentów na rok akademicki 2020/2021
4. Laureat Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia naukowe na rok akademicki 2020/2021
5. Laureat IX edycji programu „*Diamentowy Grant*” w roku 2020
6. Wyróżnienie za najlepsze wystąpienie doktoranckie podczas XXVII Ogólnopolskiego Sympozjum NKCh UAM w Jeziorach w roku 2022
7. Nagrodę za najlepszą prezentację posterową podczas konferencji 2nd French-Polish Chemistry Congress w Montpellier w roku 2023
8. Laureat Stypendium Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla Doktorantów na rok akademicki 2024/2025

IV. INNE – DZIAŁALNOŚĆ POZANAUKOWA

- A. Członek Komisji Stypendialnej Doktorantów na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w roku akademickim 2022/2023

ZAŁĄCZNIKI

Article

Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications

Radosław Banasz ¹  and Monika Wałęsa-Chorab ^{1,*} 

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

* Correspondence: mchorab@amu.edu.pl

Abstract: The two star-shaped viologens containing 1,3,5-substituted phenyl (**1**) and triphenylamine (**2**) central cores and *n*-hexyl chains were synthesized and characterized. Both compounds exhibited promising optoelectronic properties and underwent multiple oxidation/reduction processes resulting in various colors. Four possible redox states of tripyridium salt containing a phenyl or triphenylamine core can occur depending on the applied potentials. The wide color range, from colorless through blue, azure to green-gray, was observed during the electrochemical reduction of compound **1**. In the case of compound **2**, the color change observed during spectroelectrochemical measurements was from yellow to colorless during the cathodic process and from yellow to green during the anodic process. The observed color change for both viologens was reversible. The triphenylamine-cored viologen (**2**) also exhibited emission in visible range and solvatochromism. It also exhibited luminescence in the solid state when excited with a UV lamp. These studies provide insights into the design of advanced materials for applications in displays.

Keywords: star-shaped molecules; viologens; electrochromic applications; phenyl and triphenylamine core



Citation: Banasz, R.; Wałęsa-Chorab, M. Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications. *Molecules* **2024**, *29*, 2006. <https://doi.org/10.3390/molecules29092006>

Academic Editors: Barbara Bonelli and Hai-yang Liu

Received: 25 March 2024

Revised: 18 April 2024

Accepted: 24 April 2024

Published: 26 April 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In the rapidly advancing development of modern technologies, the search for novel materials with unique properties is becoming a priority in the field of materials science and engineering. The viologens are one of the groups of compounds that attract a lot of attention because of their promising optoelectronic properties [1–3]. Viologens are the quaternary pyridinium salts and they are related to 4,4'-bipyridyl. These compounds are increasingly being studied for many types of applications, such as electrochromic displays [4,5], molecular machines [6,7] or redox flow batteries [8,9]. Viologen units can also be incorporated into covalent organic polymers, as presented by Trabolsi et al. [10], and, obtained this way, a multifunctional material was used as a “magic” ink for the sensing of ammonia and the effective capture of iodine vapors.

As-prepared linear viologens are usually in the dication form, which can be transformed to a radical cation via a one-electron reduction process. A second one-electron reduction leads to the formation of a neutral form of the viologen. Switching between different redox states results in very distinct color changes and this is the reason why they are intensively studied in terms of their electrochromic applications [11]. The superiority of viologens over other electrochromic materials is due to the fact that they usually exhibit good coloration efficiency and color contrast, and high redox stability. The electron transfer between redox states is fast because the process causes little structural changes. The simplest viologen, methyl viologen, is known to be colorless in the dicationic form and its color changes to deep blue when reduced. The intense color is attributed to a charge transfer between the two nitrogen atoms of a different formal valence state (+1 and 0) [12]. However, EPR studies show that the charge and spin of the viologen radical cation are delocalized over the entire bipyridyl core [13]. The redox properties of viologens can be easily

modified by altering the nitrogen substituents, which can be different aliphatic or aromatic groups [4,14]. Since the change of aliphatic chains does not change the optical properties of viologens much [15], the attachment of the aromatic groups results in a high modulation of electrochromic properties [16,17]. Another way of tuning the optical properties of viologens is via the introduction of different cores between 4-pyridyl groups. For example, viologens containing thiophene groups between 4-pyridyl groups exhibited a color change from colorless to purple, [18] while the introduction of a bithiophene group resulted in a liquid-crystalline material exhibiting a color change from yellow to green [19]. Woodward et al. synthesized and characterized viologens containing thiazolo[5,4-d]-thiazole as a bridging group and found that the obtained material showed an emission of light with a wavelength corresponding to the blue color and a reversible color change from yellow to dark blue as a result of the electroreduction [20]. The thienoviologens showed thermofluorochromism, which involves the switching of the emitted light from red to green and from white to blue as a result of the temperature-induced variation in the supramolecular interactions in the self-assembled phases [21]. Described by Veltri et al., *N*-aryl-substituted viologens based on bis(4-alkylphenyl)bipyridinium cations were found to exhibit liquid-crystalline properties and colorless-to-green electrochromism [22]. It has also been shown that the introduction of cores gives the molecule a bent structure, e.g., an oxadiazole spacer, interrupts conjugation and hinders electrochromism due to the absence of resonance coupling between the N-redox centers [23]. Furthermore, the composites of viologens with different carbon materials can be made to improve their stability and electrochromic performance [24–26].

The introduction of a branched core instead of a linear one results in obtaining star-shaped viologens. 1,3,5-Phenyl and triphenylamine (TPA) groups are great units to form branched viologens. So far, TPA-based viologens containing different N-substituents, such as boric acid groups [27], sodium propionate [28] or methyl groups [29], were found to exhibit luminescent properties and have been investigated for cell imaging. The branched viologens have also been used as building blocks for the construction of metal-organic frameworks [30], 2D supramolecular organic frameworks [31] and electroactive chiral covalent-organic frameworks [32]. However, the viologens containing 1,3,5-phenyl and triphenylamine cores have not been investigated for electrochromic applications.

The star-shaped viologens have attracted a greater interest in recent years due to their clearly different properties compared to the linear viologens. Such compounds can exist in a higher number of redox states compared to the linear viologens and have become a unique alternative as electroactive materials. It is expected that the branched compounds containing three N-substituted pyridine rings will undergo more oxidation/reduction processes and thus exhibit more colors during electrochemical oxidation/reduction [33,34]. However, such viologens for electrochromic applications have not been widely investigated. In light of this we have decided to synthesize, characterize and investigate the electrochromic properties of two new star-shaped viologens, **1** and **2** (Figure 1), containing a 1,3,5-substituted phenyl group and triphenylamine. The compounds are N-substituted with *n*-hexyl chains. This was aimed at increasing the solubility of the compounds in organic solvents, as it is known that alkyl chain substitution is an effective chemical modification for improving the solubility of compounds [35–37]. This allowed for the investigation of the solvatochromic properties of the triphenylamine-based viologen (**2**).

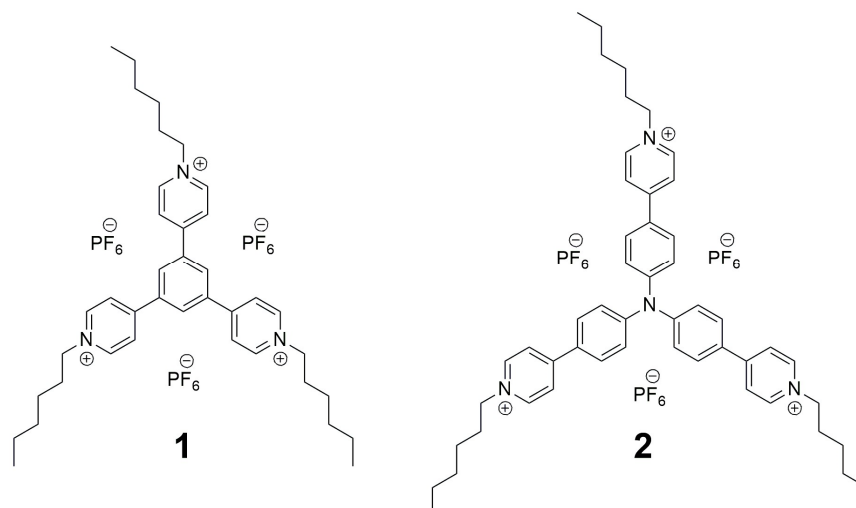


Figure 1. Chemical structures of the investigated viologens.

2. Results and Discussion

2.1. Synthesis

Phenyl- (1) and triphenylamine-based (2) star-shaped viologens containing hexyl groups were designed and prepared in a two-step synthesis (Figure 2).

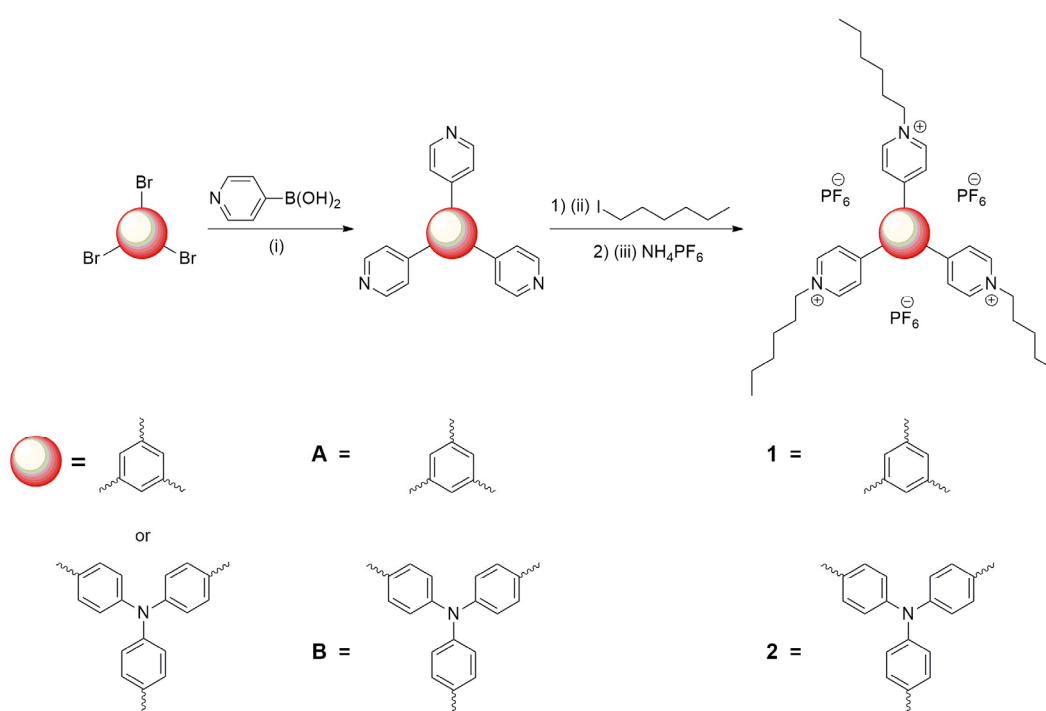


Figure 2. Synthetic scheme of the star-shaped viologens (1 and 2). Reaction conditions: (i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , THF/ H_2O , 60 °C, 72 h; (1) (ii) ACN/DMF, 140 °C, 1.5 h, microwave reactor; (2) (iii) NH_4PF_6 , ACN/ H_2O , 25 °C, 24 h.

Both the phenyl and triphenylamine are branching cores that can form star-shaped molecules for various electrochromic applications. Additionally, the triphenylamine group is known to have a three-dimensional structure that prevents stacking and enables luminescence [38]. In the first step, tripyridyl derivatives (A and B) have been obtained via a palladium-catalysed Suzuki-Miyaura coupling reaction between 1,3,5-tribromobenzene and tris(4-bromophenyl)amine cores, respectively, and 4-pyridylboronic acid. The com-

pounds have been obtained by modified protocols reported in the literature [39,40]. The bromination reaction to obtain (TPA)Br₃ was conducted according to a previously described method [41]. In the next step, the microwave-assisted alkylation reaction between **A** or **B** and 1-iodohexane resulted in obtaining a targeted viologen in the form of iodide salts. The reactions were carried out in a dedicated microwave reactor in tightly closed, pressure-resistant vessels. The use of microwave-assisted synthetic methods allowed the acceleration of the synthesis and obtaining the compounds much faster, even in comparison to hydrothermal synthesis [42]. Further, to improve the solubility of the compounds in common organic solvents [43], the iodide salts have been converted to hexafluorophosphate salt via anion exchange. The solubility of **1** and **2** as PF₆[−] and I[−] salts is shown in Table S1. It can be seen that the compounds as I[−] salts were insoluble in ethyl acetate, THF and dichloromethane, while PF₆[−] salts could be solubilized in those solvents. The replacement of I[−] anions with PF₆[−] was also done to exclude the oxidation/reduction peaks from the iodide anions, which could mask important signals from the reduction process of viologens in the voltammograms, since they are known to undergo an electrochemical reaction at low potentials [44,45]. The identity and purity of all compounds obtained have been confirmed by standard spectroscopic techniques; NMR spectroscopy and the HR-ESI-MS method (Figures S1–S15).

2.2. Electrochemical Properties

To assess the usefulness of the star-shaped viologens **1** and **2** as electrochromic materials, their electrochemical properties were investigated. The electrochemical measurements were conducted via cyclic voltammetry at room temperature using a conventional three-electrode system containing a platinum disc working electrode, platinum wire as a counter electrode and an Ag/AgNO₃ nonaqueous reference electrode. The cyclic voltammograms were taken at a 100 mVs^{−1} scan rate in a degassed and anhydrous 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) in DMSO for **1**, and acetonitrile for **2** as a supporting electrolyte. The cyclic voltammograms are shown in Figure 3.

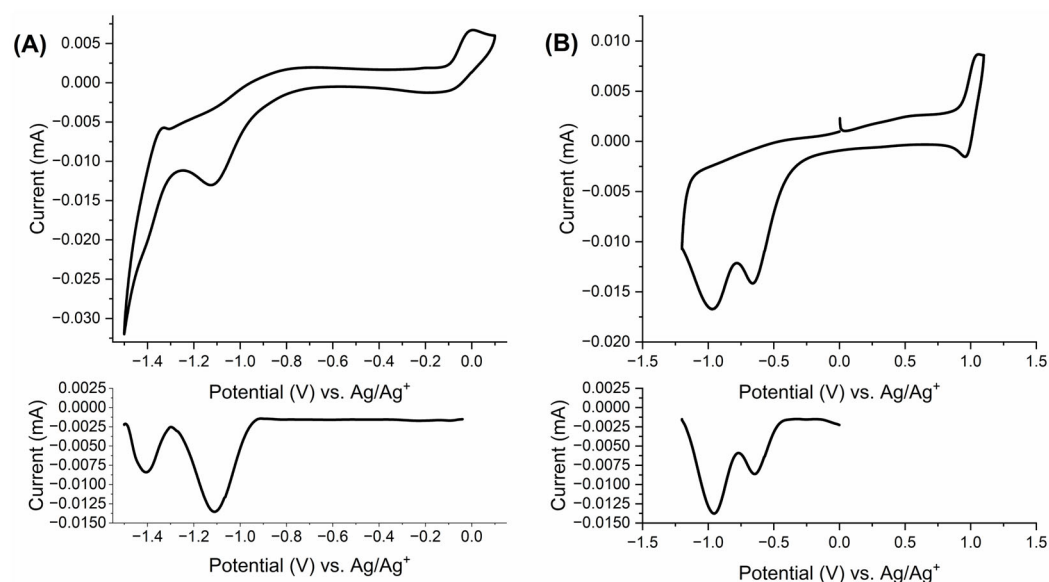


Figure 3. Cyclic voltammograms of star-shaped viologens (A) **1** and (B) **2** measured in an anhydrous and de-aerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in (A) DMSO, (B) ACN as a supporting electrolyte at 100 mV s^{−1}. The corresponding differential pulse voltammograms are presented at the bottom of each panel.

Since three oxidation/reduction waves were expected for star-shaped viologens, for both **1** and **2** only two reduction waves in the cyclic voltammograms were found. In the case of **1**, the reduction waves have been observed at potentials $E_{pc} = -1.12$ V and

$E_{pc} = -1.39$ V, while in the reverse scan, oxidation waves at $E_{pa} = -1.33$ V, $E_{pa} = -0.87$ V and $E_{pa} = -0.003$ V were found (Figure 3A). This suggests that the two reduction processes $[1^{(3+)}] \leftrightarrow [1^{(2+)(\bullet)}]$ and $[1^{(2+)(\bullet)}] \leftrightarrow [1^{(+)(2\bullet)}]$ overlap with a reduction potential of approximately -1.1 V. The same sequence of reduction processes was found to be better resolved in differential pulse voltammetry (DPV), wherein two differential current peaks appear at -1.1 and -1.4 V. The DPV peak at -1.1 V is broader and nearly twice as intense as the peak at -1.4 V, thus indicating poorly resolved first and second reduction events [46]. This was further supported by spectroelectrochemical measurements that allow the monitoring of the optical changes in situ during electrochemical process. The proposed mechanism of electrochemical reduction of the star-shaped viologens is shown in Figure 4. The four redox states of tripyridium salt containing a phenyl or triphenylamine core can occur depending on applied potentials. The as-prepared viologen is in the form of trication $[viologen^{(3+)}]$. One-electron reduction leads to the $[viologen^{(3+)}] \leftrightarrow [viologen^{(2+)(\bullet)}]$ electrochemical process and formation of a radical dication. Next, two successive reduction processes lead to the formation of a diradical cation $[viologen^{(+)(2\bullet)}]$ and finally a triradical cation $[viologen^{3(\bullet)}]$.

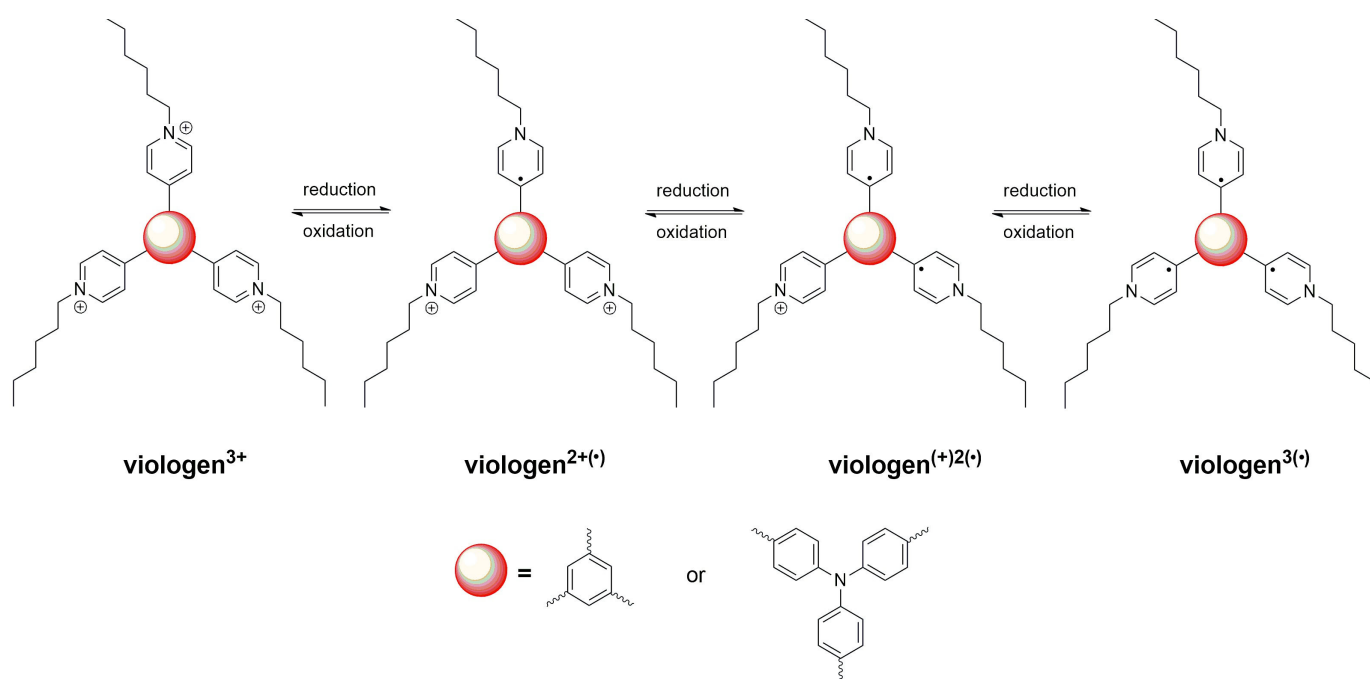


Figure 4. The mechanism of formation of different redox states in star-shaped viologens containing phenyl or triphenylamine groups.

In the case of **2**, an irreversible reduction potential was observed at $E_{pc} = -0.66$ V and a second quasi-reversible oxidation potential at $E_{pc} = -0.97$ V associated with the anodic wave at $E_{pa} = -1.09$ V (Figure 3B). Similar to **1**, the DPV of **2** contains two differential current peaks at -0.65 V and -0.95 V. The DPV peak at -0.95 V is broader and its intensity is higher than the peak at -0.65 V. This indicates that the redox process $[2^{(3+)}] \leftrightarrow [2^{(2+)(\bullet)}]$ occurs at -0.65 V, while the reductions $[2^{(2+)(\bullet)}] \leftrightarrow [2^{(+)(2\bullet)}]$ and $[2^{(+)(2\bullet)}] \leftrightarrow [2^{3(\bullet)}]$ occur at very similar potentials and are poorly resolved. Additionally, the reversible oxidation/reduction process with a half-wave potential of $+1.0$ V was observed, and was connected with the electrochemical process of the triphenylamine group and the formation of radical cation on triphenylamine [47–50].

2.3. Spectroelectrochemistry

To further test the suitability of viologens in color switching devices, spectroelectrochemical measurements were performed. This was also done to determine the visible color changes during the electrochemical process. Spectroelectrochemical measurements

were done using a commercially available honeycomb electrode. It was observed that in the neutral state, **1** is characterized by the absorption in the UV range below 300 nm and therefore it is colorless. When potentials up to -1.0 V were applied, the gradual formation of two bands in the visible region was observed with maxima at 594 nm and 735 nm (Figure 5A). This was accompanied by a perceived color change from colorless to blue and it was related to the formation of the radical dication form of the viologen [$1^{(2+)(\bullet)}$]. The clear isosbestic point at 320 nm confirms the presence of only trication and radical dication species in the solution and their independence. Further, applying a more negative potential in the range from -1.0 V to -1.2 V, a second color change from blue to azure was detected. This was the result of a decrease in the absorption intensity of the bands at 594 nm and 735 nm and the formation of a new absorption band at 643 nm (Figure 5B). The isosbestic point at 614 nm indicates that the radical dication is transformed into a diradical cation without any side products. This arises from the formation of the diradical cation of the viologen [$1^{(+2)(\bullet)}$]. The third redox process of **1** was assigned to the formation of the triradical [$1^{3(\bullet)}$] and was observed during a gradual decrease of applied potential in the range from -1.2 V to -1.4 V. This was visible as a color change from azure to green-gray and it was accompanied by a decrease in the intensity of the absorption band at 643 nm and formation of a new absorption band with a maximum at 499 nm (Figure 5C).

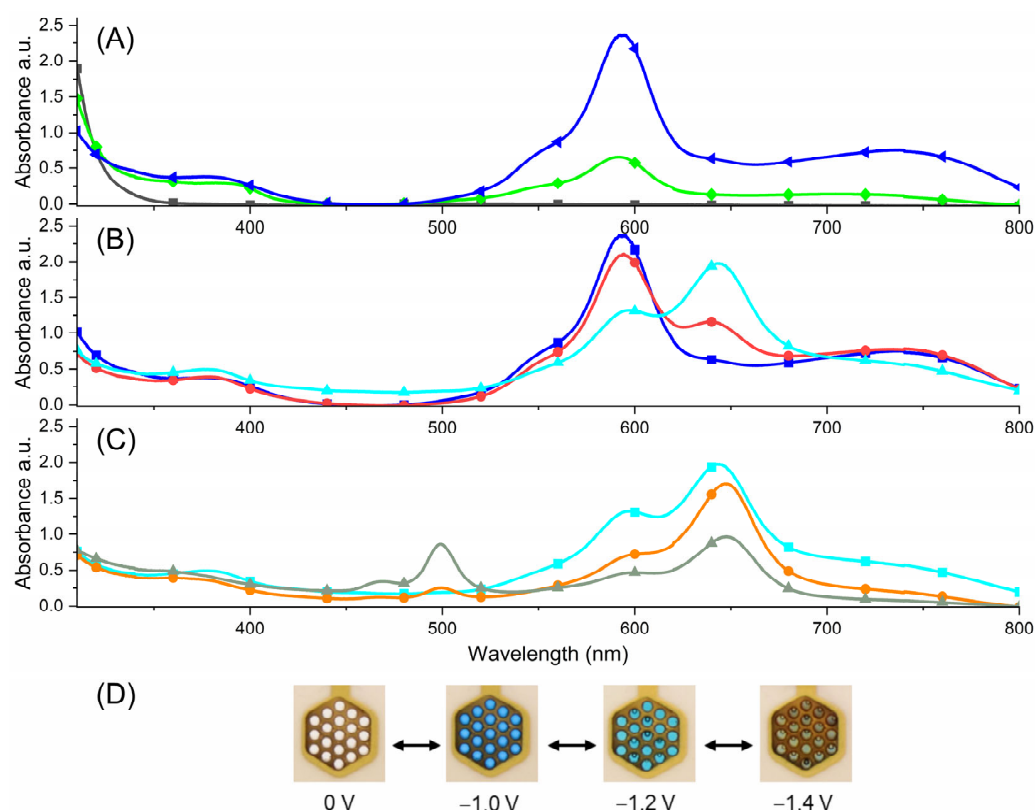


Figure 5. Spectroelectrochemistry of **1** measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in DMSO as the supporting electrolyte, contingent on the applied potentials of (A) 0 V (■) (black), -0.9 V (◆) (green), -1.0 V (▲) (blue); (B) -1.0 V (■) (blue), -1.1 V (●) (red), -1.2 V (▲) (cyan); (C) -1.2 V (■) (cyan), -1.3 V (●) (orange), -1.4 V (▲) (grey-green); (D) photographs of the trication, radical dication, diradical cation and triradical (from left to right).

In comparison, the other star-shaped compounds, such as carbazole dibenzofurans [51], electrochemically polymerized star-shaped phenyl bithiophene [52], phosphaviologen oligomers with three or four phosphoryl-bridged viologen units [53], thiophene or EDOT-based oligomers with phenyl cores [54] or star-shaped thienoviologens [34], were found to exhibit only three color changes during the electrochemical process. In the case of vio-

logens, a higher number of colors was observed for blend gel containing the mixture of ethyl viologen dibromide and 1,1'-bis(*p*-cyanophenyl)-4,4'-bipyridilium dichloride [55] or polymers bearing oligoaniline and viologen groups obtained through an electrochemistry-assisted hydrolytic crosslinking reaction [56]. The observed multicolor modulation of **1** during the electrochemical oxidation/reduction makes the compound an interesting multi-electrochromic material [57].

The spectroelectrochemical measurement for the viologen **2** with a TPA-core was done in a similar way as compound **1** (Figure 6). The trication form [**2**⁽³⁺⁾] was yellow and exhibited an absorption band in the visible range with a maxima at 427 nm. This was probably the result of the charge transfer process between the electron-accepting pyridium cation termini and the electron-donating triphenylamine core. After applying a negative voltage up to -1.0 V, only one color change was observed. The process of formation of radical dication, diradical cation and triradical was associated with the disappearance of the absorption band in the visible range and the formation of a new band in the UV range at 339 nm, which was perceived as a discoloration of the solution. This was reversible and when applying a slightly positive potential, a color change into yellow occurred. No isosbestic point was observed which indicates that different redox processes took place in the solution. During the oxidation process, the absorption band characteristic for the trication was restored and only a small shift of this absorption band (to 425 nm) was observed. This was concomitant with the formation of a new band at 732 nm, being the result of oxidation of the TPA-group [58,59]. A clear isosbestic point was observed at 520 nm. As a result, a color change from yellow to green was visible.

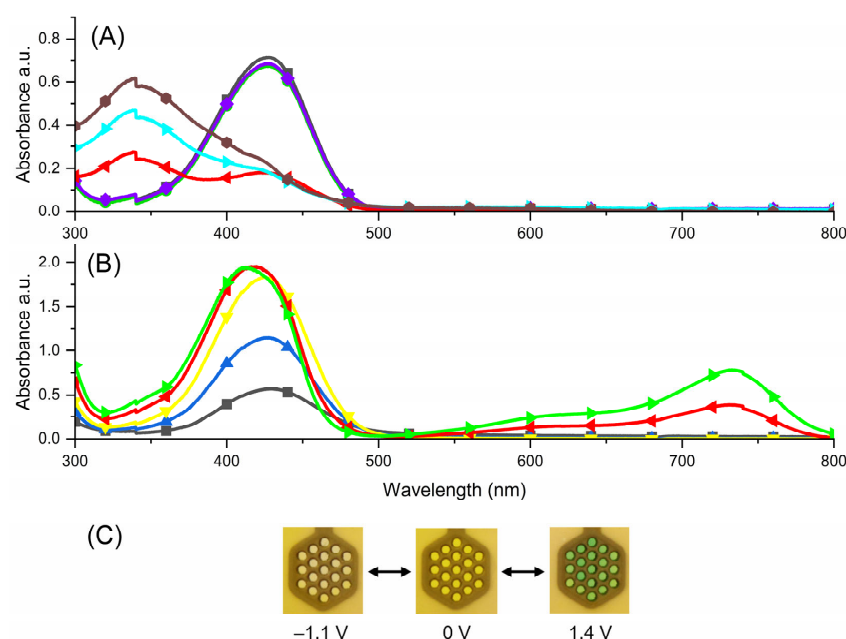


Figure 6. Spectroelectrochemistry of **2** measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in acetonitrile as the supporting electrolyte contingent of applied potentials of (A) 0 V (■) (black), -0.3 V (●) (green), -0.5 V (◆) (violet), -0.9 V (◀) (red), -1.0 V (◀) (cyan); -1.1 V (●) (brown) (B) 0.8 V (■) (black), 1.0 V (▶) (blue), 1.1 V (▶) (yellow), 1.3 V (▶) (red), 1.4 V (▶) (green); (C) photographs of the compound in reduced state (left), trication form (middle) and oxidized state (right).

2.4. Luminescent Properties

Next, the luminescence properties in both solution in the solid state were investigated to determine the influence of the core on the emission properties of the compounds. Compound **1** was found to be non-emissive, while the viologen **2** containing triphenylamine was emissive in both solution and in the solid state. First, in order to assess the

influence of solvent polarity on the optical properties of **2**, absorption and emission spectra were measured in solvents of different polarity: ethyl acetate, THF, dichloromethane, acetonitrile and methanol. Spectroscopic data for **2** are listed in Table 1.

Table 1. Spectroscopic data of **2** in various solvents.

Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Stokes Shift [cm^{-1}]	QY [%]
Ethyl acetate	432 nm	550 nm	4966 cm^{-1}	5%
THF	433 nm	557 nm	5141 cm^{-1}	7%
Dichloromethane	450 nm	558 nm	4301 cm^{-1}	14%
Acetonitrile	427 nm	577 nm	6088 cm^{-1}	<1%
Methanol	429 nm	572 nm	5828 cm^{-1}	4%

The UV–Vis absorption spectra (Figure S16) exhibited an absorption band in the range between 427 nm to 450 nm. The emission maxima were found to be shifted from 550 nm in ethyl acetate to 577 nm in acetonitrile, correlating to an increase in the Stokes shift from 4966 cm^{-1} to 6088 cm^{-1} . The increase in the Stokes shift was smaller compared to other triphenylamine donor-acceptor compounds [60,61] but it indicates that this compound in the excited state exhibits an ICT character. The emission of **2** involved a range of visible colors, including green (ethyl acetate), yellow (THF, dichloromethane and acetonitrile) and orange (methanol), when irradiated with the UV lamp (Figure 7). The fluorescence quantum yield (Φ_{fl}) was also evaluated and it was observed that the fluorescence quantum yield of **2** was in the range of 4%–14%, depending on the solvent. One of the possible reasons for a low quantum yield might be the high conformational mobility of viologen [62]. As described in the literature, such conformational movement can be restricted upon intercalation into zeolites [63] or a polymer matrix [64,65], leading to increased emission. In the case of **2**, intramolecular movement is probably partially restricted by the incorporation of the bulky triphenylamine group.

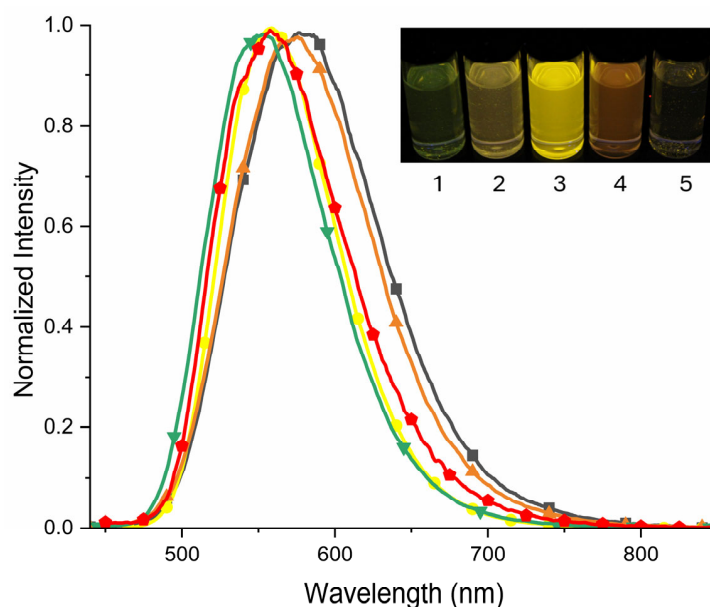


Figure 7. Normalized emission spectra of **2** in solvents of different polarities: ethyl acetate (▼) (green), tetrahydrofuran (●) (red), dichloromethane (●) (yellow), methanol (▲) (orange) and acetonitrile (■) (black-grey). Insert: A photograph showing the emission of **2** in different solvents: 1—ethyl acetate, 2—tetrahydrofuran, 3—dichloromethane, 4—methanol and 5—acetonitrile, when excited with a UV lamp ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

The excitation and emission spectra of **2** in the solid state are shown in Figure 8. As can be seen, viologen **2** in the solid state was also found to be luminescent. When excited at the excitation maxima ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm), the powder exhibited emission in the visible range with a maximum at 656 nm and yellow emission was visible when irradiated with a handheld UV lamp (365 nm). The luminescence quantum yield of the solid was measured to be 5%.

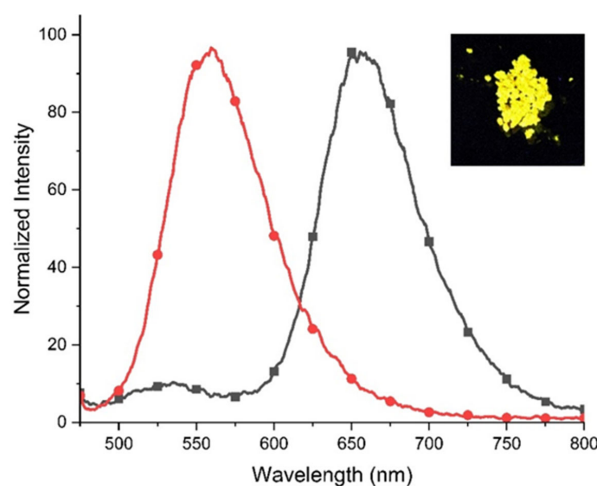


Figure 8. The excitation (■) (black-grey) ($\lambda_{\text{em}} = 657$ nm) and emission spectra (●) (red) ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm) of **2** in the solid state. Insert: photo showing the emission of **2** in the solid state during excitation using a UV lamp ($\lambda = 365$ nm).

3. Materials and Methods

3.1. General

A Bruker Avance 600 MHz apparatus was used in performing ^1H NMR and ^{13}C NMR spectral measurements. The analysis was performed in deuterated solvents from Deutero GmbH, and the spectra were referenced against the solvent signal ($\text{CDCl}_3 = 7.26$ ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO} = 2.5$ ppm). A QTOF mass spectrometer (Impact HD, Bruker) in positive-ion mode was used as an instrument to measure HR-ESI-MS spectra.

Electrochemical measurements were performed using a Bio-Logic VSP potentiometer. The electrochemical measurements were conducted via cyclic voltammetry at room temperature, by using a conventional three-electrode system with a platinum disc working electrode, a platinum wire as a counter electrode and an Ag/AgNO_3 nonaqueous reference electrode. The cyclic voltammograms were taken at a 100 mVs^{-1} scan rate in a degassed and anhydrous solvent (acetonitrile or DMSO) with 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) as a supporting electrolyte.

Connecting a Bio-Logic VSP potentiostat (BioLogic, Seyssinet-Pariset, France) to a UV-Vis-NIR spectrometer (Jasco V770, Jasco, Tokyo, Japan) allowed us to conduct spectroelectrochemical measurements. The UV-Vis spectra and their color changes were measured by stepwise increasing the applied potential (the chronoamperometry method). The solution of viologens in solvents (acetonitrile or DMSO) with 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) as the supporting electrolyte were tested using a honeycomb electrode (Pine Research Instrumentation, Inc., Durham, NC, USA) in a quartz cuvette with a silver wire as a reference electrode. To investigate the electrochromic behavior of the compounds, a solution of viologens with the supporting electrolyte was placed in a quartz cuvette with the gold honeycomb electrode as the working electrode, as well as a silver wire as the reference electrode. The visible color changes were recorded using a digital camera. Prior to the measurement, the silver wire was calibrated using ferrocene as an external standard [66,67] to make sure that the potentials during spectroelectrochemical measurements were consistent with those during the cyclic voltammograms.

Emission and excitation spectra were collected at room temperature in various organic solvents with a Jasco FP-8500 spectrometer (Jasco, Japan). The excitation and emission

slits were $2.5\text{ nm} \times 2.5\text{ nm}$ for solid-state measurements and $2.5\text{ nm} \times 1\text{ nm}$ for studying solutions. The absorption of the solutions of the compounds for fluorescence measurements was around 0.1 at the excitation wavelength. The emission and excitation spectra of **2** in the solid state were measured using an integrating sphere (100 mm) which had been referenced using a calibrated light source. Absolute quantum yields were measured using an integrating sphere that had been calibrated using a calibrated light source.

The microwave-assisted reactions were conducted in a microwave reactor (Discovery 2.0 CEM Corporation).

3.2. 4,4',4''-(Benzene-1,3,5-Triyl)Tris(1-Hexylpyridin-1-Ium) Tris(Hexafluorophosphate(V)) (**1**)

1-Iodohehexane (0.24 mL, 1.62 mmol) was injected into a solution of compound A (0.1 g, 0.32 mmol) in an ACN/DMF mixture (5 mL, 10:1, *v/v*). The reaction mixture darkened during stirring and heating at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1.5 h in a microwave reactor. After cooling, the mixture was concentrated to the minimum amount of solution and then hexane was added to precipitate the viologen. The black residue was filtered off, washed with hexane and dried. The obtained powder was dissolved in an ACN/water mixture (20:1, *v/v*) and a solution of NH_4PF_6 (0.26 g, 1.60 mmol) in ACN was added. After the addition of salt, the reaction mixture was left stirring overnight at room temperature. The resulting dark brown mixture was extracted with dichloromethane and washed with water and brine. The separated organic phase was dried over magnesium sulphate and the solvent was evaporated under vacuum. The final product was obtained as a brownish solid (0.15 g, yield: 46%). ^1H NMR (600 MHz, d_6 -DMSO) δ 9.34 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H), 8.93 (s, 3H), 8.91 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 6H), 4.67 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 6H), 1.99 (q, $J = 7.4\text{ Hz}$, 6H), 1.37–1.29 (m, 18H), 0.88 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ 153.83, 153.44, 145.45, 140.18, 136.76, 133.21, 132.25, 130.80, 130.62, 128.93, 128.13, 116.41, 64.84 ppm. The HR-ESI-MS $m/z = [\mathbf{1} - (\text{PF}_6^-)_3]^{3+}$ was calculated as 188.1434, and found as 188.1425 (20%), while the $[\mathbf{1} - (\text{PF}_6^-)_2]^{2+}$ was calculated as 354.6974, and found to be 354.6958 (20%).

3.3. 4,4',4''-(Nitrilotris(Benzene-4,1-Diyl))Tris(1-Hexylpyridin-1-Ium) Tris(Hexafluorophosphate(V)) (**2**)

A similar procedure to **1** was used: 1-Iodohehexane (0.12 mL, 0.84 mmol) was injected into a solution of compound B (80 mg, 0.17 mmol) in an ACN/DMF mixture (5 mL, 10:1, *v/v*). The reaction mixture darkened during stirring and heating at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1.5 h in a microwave reactor. After cooling, the mixture was concentrated to the minimum amount of solution and then hexane was added to precipitate the viologen. The residue was filtered off, washed with hexane and dried. The obtained powder was dissolved in an ACN/water mixture (20:1, *v/v*) and a solution of NH_4PF_6 (0.14 g, 0.86 mmol) in ACN was added. After the addition of salt, the reaction mixture was left stirring overnight at room temperature. The resulting dark yellow mixture was extracted with dichloromethane and washed with water and brine. The separated organic phase was dried over magnesium sulphate and the solvent was evaporated under vacuum. The final product was obtained as an orange solid (0.15 g, yield: 46%). ^1H NMR (600 MHz, d_6 -DMSO) δ 9.08 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 8.51 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H), 8.17 (d, $J = 9.1\text{ Hz}$, 6H), 7.39–7.29 (d, 6H), 4.57 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 6H), 1.98–1.91 (m, 6H), 1.30 (q, $J = 4.1\text{ Hz}$, 18H), 0.86 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ 153.36, 148.98, 144.55, 130.00, 128.81, 124.88, 123.68, 59.72, 40.06, 30.56, 25.07, 21.85, 13.81 ppm. The HR-ESI-MS $m/z = [\mathbf{2} - (\text{PF}_6^-)_3]^{3+}$ was calculated as 243.8345, and found as 243.8349 (100%), while $[\mathbf{2} - (\text{PF}_6^-)_2]^{2+}$ was calculated as 438.2342, and found to be 438.2339 (3%).

3.4. Tris(4-Bromophenyl)Amine (TPA) Br_3

Triphenylamine (1.5 g, 6.1 mmol) was solubilized in 11.5 mL of CHCl_3 and cooled down to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ before the dropwise addition of bromine (0.98 mL, 18.3 mmol). The reaction flask was protected from light by using aluminium foil. After the complete addition of bromine, the green reaction mixture was stirred for 1.5 h. The resulting solution was added

to distilled water and then was extracted with chloroform. The separated organic phase was dried over magnesium sulphate and the solvent was evaporated under vacuum. The crude yellow product was purified by recrystallisation in ethanol to obtain a final product as a white solid (2.62 g, yield: 89%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.35 (d, J = 8.9 Hz, 6H), 6.92 (d, J = 8.9 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 145.99, 132.46, 125.55, 116.00 ppm. The HR-ESI-MS m/z = $[(\text{TPA})\text{Br}_3 + \text{H}]^+$ was calculated as 481.8572 and found to be 481.8579 (12%).

3.5. 1,3,5-Tri(Pyridine-4-yl)Benzene (A)

1,3,5-tribromobenzene (1.0 g, 3.18 mmol), 4-pyridylboronic acid (2.15 g, 17.49 mmol) and potassium carbonate (3.51 g, 25.40 mmol) were solubilized in a THF/water mixture (60 mL, 3/1, v/v) under an argon atmosphere. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.09 g, 0.08 mmol) was added after degassing with argon for 15 min. The mixture was stirred and heated under reflux at 60 °C in an inert atmosphere for 72 h. After cooling, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate and washed with water and brine. The separated organic phase was dried over magnesium sulphate and the solvent was evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using ethyl acetate/methanol/triethylamine (100/5/1) to give a product as a beige solid (0.61 g, yield: 62%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.61 (d, J = 6.2 Hz, 6H), 7.88 (s, 3H), 7.59 (d, J = 6.2 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 150.64, 147.57, 140.52, 126.51, 121.99 ppm. The HR-ESI MS m/z = $[\text{A} + \text{H}]^+$ was calculated as 310.1339, and found to be 310.1330 (100%).

3.6. Tris(4-(Pyridine-4-yl)Phenyl)Amine (B)

A similar procedure to **A** was used: the compound $(\text{TPA})\text{Br}_3$ (0.40 g, 0.83 mmol), 4-pyridylboronic acid (0.57 g, 4.64 mmol) and potassium carbonate (0.92 g, 6.66 mmol) were solubilized in a THF/water mixture (40 mL, 3:1, v/v) under an argon atmosphere. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.09 g, 0.08 mmol) was added after degassing with argon for 15 min. The mixture was stirred and heated under reflux at 60 °C in an inert atmosphere for 72 h. The separated organic phase was dried over magnesium sulphate and the solvent was evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/acetone/methanol (100/10/1) to give a product as a pale yellow solid (0.23 g, yield: 58%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.65 (d, J = 6.2 Hz, 6H), 7.61 (d, J = 8.6 Hz, 6H), 7.50 (d, J = 6.2 Hz, 6H), 7.27 (d, J = 8.6 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 150.20, 147.77, 147.29, 132.80, 127.99, 124.61, 120.96 ppm. The HR-ESI-MS m/z = $[\text{B} + \text{H}]^+$ was calculated as 477.2074, and found to be 477.2068 (100%).

4. Conclusions

In conclusion, the 1,3,5-substituted phenyl-based (**1**) and triphenylamine-based (**2**) star-shaped viologens containing hexyl groups were obtained and characterized by spectroscopic, electrochemical, spectroelectrochemical and luminescence methods. Due to a greater amount of N-substituted pyridine rings, compound **1** exhibited a higher number of oxidation/reduction processes compared to the viologens of a linear structure, which exhibited various colors during electrochemical oxidation/reduction. Viologen **1** was investigated, showing three reversible color changes, between colorless $\leftrightarrow$ blue, blue $\leftrightarrow$ azure and azure $\leftrightarrow$ green-grey, which resulted in the formation of four different redox states. For viologen **2**, the reduction and oxidation process led to the reversible color changes, yellow $\leftrightarrow$ colorless and yellow $\leftrightarrow$ green, respectively. The luminescent properties of viologen **2** were investigated in the solid state and solution, demonstrating different emission colors depending on solvent polarity. The compound showed emission in the solid state under 365 nm UV lamp irradiation, thus it could be potentially applied as a light-emitting material. Both star-shaped viologens indicate promising optical properties and these molecules could be used as the active materials in electrochromic applications.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules29092006/s1>. Table S1: Solubility of **1** and **2** in different organic solvents. Figure S1: ^1H NMR spectra of compound (TPA)Br₃ in CDCl₃; Figure S2: ^{13}C NMR spectra of compound (TPA)Br₃ in CDCl₃; Figure S3: ^1H NMR spectra of compound **A** in CDCl₃; Figure S4: ^{13}C NMR spectra of compound **A** in CDCl₃; Figure S5: ^{13}C NMR spectra of compound **B** in CDCl₃; Figure S6: ^{13}C NMR spectra of compound **B** in CDCl₃; Figure S7: ^1H NMR spectra of compound **1** in d₆-DMSO; Figure S8: ^{13}C NMR spectra of compound **1** in d₆-DMSO; Figure S9: ^1H NMR spectra of compound **2** in d₆-DMSO; Figure S10: ^{13}C NMR spectra of compound **2** in d₆-DMSO; Figure S11: HR-ESI-MS spectra of compound (TPA)Br₃; Figure S12: HR-ESI-MS spectra of compound **A**; Figure S13: HR-ESI-MS spectra of compound **B**; Figure S14: HR-ESI-MS spectra of compound **1**; Figure S15: HR-ESI-MS spectra of compound **2**; Figure S16: Normalized spectra of **2** in solvents of different polarities.

Author Contributions: Conceptualization, M.W.-C.; methodology, M.W.-C.; investigation, R.B.; resources, M.W.-C. and R.B.; writing—original draft preparation, R.B.; writing—review and editing, M.W.-C.; supervision, M.W.-C.; project administration, R.B.; funding acquisition, R.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This scientific work has been supported from the budget for science in the years 2020–2024, by Ministry of Science and Higher Education, Republic of Poland, as a research project under the “Diamond Grant” program no. DI2019/0164/49.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The dataset generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Striepe, L.; Baumgartner, T. Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16924–16940. [CrossRef] [PubMed]
2. Ding, J.; Zheng, C.; Wang, L.; Lu, C.; Zhang, B.; Chen, Y.; Li, M.; Zhai, G.; Zhuang, X. Viologen-inspired functional materials: Synthetic strategies and applications. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 23337–23360. [CrossRef]
3. Zhou, X.-H.; Fan, Y.; Li, W.-X.; Zhang, X.; Liang, R.-R.; Lin, F.; Zhan, T.-G.; Cui, J.; Liu, L.-J.; Zhao, X.; et al. Viologen derivatives with extended π -conjugation structures: From supra-/molecular building blocks to organic porous materials. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1757–1767. [CrossRef]
4. Madasamy, K.; Velayutham, D.; Suryanarayanan, V.; Kathiresan, M.; Ho, K.-C. Viologen-based electrochromic materials and devices. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4622–4637. [CrossRef]
5. Banasz, R.; Wałęsa-Chorab, M. Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 16206–16210. [CrossRef] [PubMed]
6. Vedernikov, A.I.; Lobova, N.A.; Kuz'mina, L.G.; Howard, J.A.K.; Strelenko, Y.A.; Alfimov, M.V.; Gromov, S.P. Pseudorotaxane complexes between viologen vinylogues and cucurbit [7]uril: New prototype of photocontrolled molecular machine. *J. Mol. Struct.* **2011**, *989*, 114–121. [CrossRef]
7. Wang, Y.; Sun, J.; Liu, Z.; Nassar, M.S.; Botros, Y.Y.; Stoddart, J.F. Radically promoted formation of a molecular lasso. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2562–2568. [CrossRef] [PubMed]
8. Liu, L.; Yao, Y.; Wang, Z.; Lu, Y.-C. Viologen radical stabilization by molecular spectators for aqueous organic redox flow batteries. *Nano Energy* **2021**, *84*, 105897. [CrossRef]
9. Kumar, A.; Tripathi, B.P. A high-capacity viologen-based anolyte for high energy density neutral pH aqueous redox-flow batteries. *J. Energy Chem.* **2023**, *78*, 222–231. [CrossRef]
10. Trabolssi, A.; Das, G.; Prakasam, T.; Nuryyeva, S.; Han, D.S.; Abdel-Wahab, A.; Olsen, J.-C.; Polychronopoulou, K.; Platas-Iglesias, C.; Jouiad, M.; et al. Multifunctional redox-tuned viologen-based covalent organic polymers. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15361–15369. [CrossRef]
11. Wu, W.; Guo, S.; Bian, J.; He, X.; Li, H.; Li, J. Viologen-based flexible electrochromic devices. *J. Energy Chem.* **2024**, *93*, 453–470. [CrossRef]
12. Stolar, M. Organic electrochromic molecules: Synthesis, properties, applications and impact. *Pure Appl. Chem.* **2020**, *92*, 717–731. [CrossRef]
13. Geraskina, M.R.; Dutton, A.S.; Juetten, M.J.; Wood, S.A.; Winter, A.H. The Viologen Cation Radical Pimer: A Case of Dispersion-Driven Bonding. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9563–9567. [CrossRef]

14. Shah, K.W.; Wang, S.-X.; Soo, D.X.; Xu, J. Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications. *Polymers* **2019**, *11*, 1839. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
15. Lu, H.-C.; Kao, S.-Y.; Yu, H.-F.; Chang, T.-H.; Kung, C.-W.; Ho, K.-C. Achieving Low-Energy Driven Viologens-Based Electrochromic Devices Utilizing Polymeric Ionic Liquids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30351–30361. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
16. Moon, H.C.; Kim, C.-H.; Lodge, T.P.; Frisbie, C.D. Multicolored, Low-Power, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6252–6260. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
17. Abidin, T.; Zhang, Q.; Wang, K.-L.; Liaw, D.-J. Recent advances in electrochromic polymers. *Polymer* **2014**, *55*, 5293–5304. [\[CrossRef\]](#)
18. Ling, H.; Wu, X.; Li, K.; Su, F.; Tian, Y.; Luo, D.; Liu, Y.J.; Sun, X.W. Air-stable, high contrast solution-phase electrochromic device based on an A-D-A viologen derivative. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *851*, 113447. [\[CrossRef\]](#)
19. Cospito, S.; Beneduci, A.; Veltri, L.; Salamonczyk, M.; Chidichimo, G. Mesomorphism and electrochemistry of thienoviologen liquid crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17670–17678. [\[CrossRef\]](#)
20. Woodward, A.N.; Kolesar, J.M.; Hall, S.R.; Saleh, N.-A.; Jones, D.S.; Walter, M.G. Thiazolothiazole Fluorophores Exhibiting Strong Fluorescence and Viologen-Like Reversible Electrochromism. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8467–8473. [\[CrossRef\]](#)
21. Corrente, G.A.; Di Maio, G.; La Deda, M.; Ruiz de Ballesteros, O.; Gabriele, B.; Veltri, L.; Auriemma, F.; Beneduci, A. The Rainbow Arching over the Fluorescent Thienoviologen Mesophases. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 4284. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
22. Veltri, L.; Cavallo, G.; Beneduci, A.; Metrangolo, P.; Corrente, G.A.; Ursini, M.; Romeo, R.; Terraneo, G.; Gabriele, B. Synthesis and thermotropic properties of new green electrochromic ionic liquid crystals. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 18285–18293. [\[CrossRef\]](#)
23. Pibiri, I.; Beneduci, A.; Carraro, M.; Causin, V.; Casella, G.; Corrente, G.A.; Chidichimo, G.; Pace, A.; Riccobono, A.; Saielli, G. Mesomorphic and electrooptical properties of viologens based on non-symmetric alkyl/polyfluoroalkyl functionalization and on an oxadiazolyl-extended bent core. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7974–7983. [\[CrossRef\]](#)
24. Hwang, E.; Seo, S.; Bak, S.; Lee, H.; Min, M.; Lee, H. An Electrolyte-Free Flexible Electrochromic Device Using Electrostatically Strong Graphene Quantum Dot–Viologen Nanocomposites. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5129–5136. [\[CrossRef\]](#)
25. Gadgil, B.; Damlin, P.; Heinonen, M.; Kvarnström, C. A facile one step electrostatically driven electrocodeposition of polyviologen-reduced graphene oxide nanocomposite films for enhanced electrochromic performance. *Carbon* **2015**, *89*, 53–62. [\[CrossRef\]](#)
26. Pichugov, R.D.; Makhaeva, E.E.; Keshtov, M.L. Fast switching electrochromic nanocomposite based on Poly(pyridinium salt) and multiwalled carbon nanotubes. *Electrochim. Acta* **2018**, *260*, 139–149. [\[CrossRef\]](#)
27. Ma, H.; Yang, M.; Zhang, C.; Ma, Y.; Qin, Y.; Lei, Z.; Chang, L.; Lei, L.; Wang, T.; Yang, Y. Aggregation-induced emission (AIE)-active fluorescent probes with multiple binding sites toward ATP sensing and live cell imaging. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 8525–8531. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Yu, J.; Wang, H.; Dai, X.-Y.; Niu, J.; Liu, Y. Polymerization boosting cascade energy transfer based on opened glucopyranosyl β -cyclodextrin. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1457–1460. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
29. Yin, P.; Wang, T.; Yang, Y.; Yin, W.; Zhang, S.; Yang, Z.; Qi, C.; Ma, H. Positive charge-dependent cell targeted staining and DNA detection. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 18251–18258. [\[CrossRef\]](#)
30. Guo, M.; Li, G.; Yang, S.; Bu, R.; Piao, X.; Gao, E. Metal-Organic Frameworks with Novel Catenane-like Interlocking: Metal-Determined Photoresponse and Uranyl Sensing. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16415–16421. [\[CrossRef\]](#)
31. Madasamy, K.; Shanmugam, V.M.; Velayutham, D.; Kathiresan, M. Reversible 2D Supramolecular Organic Frameworks encompassing Viologen Cation Radicals and CB [8]. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1354. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Wang, F.; Cai, W.; Tan, L.; Li, J.; Wu, D.; Kong, Y. A Liquid–Liquid Interfacial Strategy for Construction of Electroactive Chiral Covalent–Organic Frameworks with the Aim to Enlarge the Testing Scope of Chiral Electroanalysis. *Anal. Chem.* **2024**, *96*, 3200–3207. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Wang, G.; Fu, X.; Huang, J.; Wu, C.; Wu, L.; Du, Q. Synthesis of a new star-shaped 4,4'-bipyridine derivative and its multicolor solid electrochromic devices. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1216–1222. [\[CrossRef\]](#)
34. Yan, N.; Zhang, S.; Li, G.; Rao, B.; Wei, J.; Wei, Z.; Xu, L.; He, G. Star-shaped thienoviologens for electrochromism and detection of picric acid in aqueous medium. *Dyes Pigment.* **2020**, *178*, 108338. [\[CrossRef\]](#)
35. Mei, J.; Bao, Z. Side Chain Engineering in Solution-Processable Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604–615. [\[CrossRef\]](#)
36. Inoue, S.; Minemawari, H.; Tsutsumi, J.; Chikamatsu, M.; Yamada, T.; Horiuchi, S.; Tanaka, M.; Kumai, R.; Yoneya, M.; Hasegawa, T. Effects of Substituted Alkyl Chain Length on Solution-Processable Layered Organic Semiconductor Crystals. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3809–3812. [\[CrossRef\]](#)
37. Li, M.; Leenaers, P.J.; Wienk, M.M.; Janssen, R.A.J. The effect of alkyl side chain length on the formation of two semi-crystalline phases in low band gap conjugated polymers. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 5856–5867. [\[CrossRef\]](#)
38. Waleśa-Chorab, M.; Tremblay, M.H.; Skene, W.G. Hydrogen-Bond and Supramolecular-Contact Mediated Fluorescence Enhancement of Electrochromic Azomethines. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11382–11393. [\[CrossRef\]](#)
39. Zheng, T.; Li, L. $\{[\text{Ru}(\text{bda})] \times \text{L y}\}_n$ cross-linked coordination polymers: Toward efficient heterogeneous catalysis for water oxidation in an organic solvent-free system. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 2526–2536. [\[CrossRef\]](#)
40. Hua, C.; Turner, P.; D'Alessandro, D.M. Electrochemical and optical properties of a redox-active Cu(II) coordination framework incorporating the tris(4-(pyridin-4-yl)phenyl)amine ligand. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6310. [\[CrossRef\]](#)
41. Tang, S.; Li, W.; Shen, F.; Liu, D.; Yang, B.; Ma, Y. Highly efficient deep-blue electroluminescence based on the triphenylamine-cored and peripheral blue emitters with segregative HOMO–LUMO characteristics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4401–4408. [\[CrossRef\]](#)

42. Sullivan, P.T.; Liu, H.; Lv, X.; Jin, S.; Li, W.; Feng, D. Viologen Hydrothermal Synthesis and Structure–Property Relationships for Redox Flow Battery Optimization. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13*, 202203919. [[CrossRef](#)]
43. Koumura, N.; Matsumoto, H.; Kawanami, H.; Tamaoki, N.; Yoshida, M. Tuning of solubility and gelation ability of oligomeric electrolyte by anion exchange. *Polym. J.* **2010**, *42*, 759–765. [[CrossRef](#)]
44. Bay, L.; West, K.; Wintherjensen, B.; Jacobsen, T. Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cell—The iodide/tri-iodide redox system. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 341–351. [[CrossRef](#)]
45. Tang, Y.; Pan, X.; Zhang, C.; Dai, S.; Kong, F.; Hu, L.; Sui, Y. Influence of Different Electrolytes on the Reaction Mechanism of a Triiodide/Iodide Redox Couple on the Platinized FTO Glass Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4160–4167. [[CrossRef](#)]
46. Samanta, S.; Mukhopadhyay, N.; Chaudhuri, D. Rapid and Efficient Electrochemical Actuation in a Flexible Perylene Bisimide Dimer. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 899–903. [[CrossRef](#)]
47. Banasz, R.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Electrochemistry and Electrochromic Performance of a Metallopolymer Formed by Electropolymerization of a Fe(II) Complex with a Triphenylamine-Hydrazone Ligand. *ChemPhysChem* **2022**, *23*, e202100780. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Napierała, S.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Toward Electrochromic Metallopolymers: Synthesis and Properties of Polyazomethines Based on Complexes of Transition-Metal Ions. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14011–14021. [[CrossRef](#)]
49. Wałęsa-Chorab, M.; Skene, W.G. Investigation of an electroactive immobilized azomethine for potential electrochromic use. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *200*, 109977. [[CrossRef](#)]
50. Wałęsa-Chorab, M.; Banasz, R.; Kubicki, M.; Patroniak, V. Dipyrrromethane functionalized monomers as precursors of electrochromic polymers. *Electrochim. Acta* **2017**, *258*, 571–581. [[CrossRef](#)]
51. Sun, Y.; Shi, M.; Zhu, Y.; Perepichka, I.F.; Xing, X.; Liu, Y.; Yan, C.; Meng, H. Multicolored Cathodically Coloring Electrochromism and Electrofluorochromism in Regioisomeric Star-Shaped Carbazole Dibenzofurans. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 24156–24164. [[CrossRef](#)]
52. Dong, Y.; Luo, F.; Chen, L.; Yuan, F.; Hou, Y.; Li, W.; Yan, S.; Dai, Y.; Ouyang, M.; Zhang, C. Multi-color electrochromism containing green color based on electrochemically polymerized star-shaped phenyl bithiophene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12923–12928. [[CrossRef](#)]
53. Striepe, L.; Vespa, M.; Baumgartner, T. Synthesis and properties of electron accepting star-shaped phosphaviologen oligomers. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 717–723. [[CrossRef](#)]
54. Zeng, J.; Zhang, X.; Zhu, X.; Liu, P. Synthesis and Electrochromic Properties of Star-Shaped Oligomers with Phenyl Cores. *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 2202–2206. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. Alesanco, Y.; Viñuales, A.; Palenzuela, J.; Odriozola, I.; Cabañero, G.; Rodriguez, J.; Tena-Zaera, R. Multicolor Electrochromics: Rainbow-Like Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14795–14801. [[CrossRef](#)]
56. Wang, Y.; Jia, X.; Berda, E.B.; Zhao, J.; Liu, X.; Chao, D. Design and synthesis of multicolor electrochromic polymers based on oligoaniline and viologen/phenothiazine groups. *Eur. Polym. J.* **2020**, *138*, 109979. [[CrossRef](#)]
57. Huang, Q.; Hu, J.; Yin, M.; Zhu, Y.; Wen, R.-T. Recent progress in transmissive and reflective electrochromic devices for multi-color modulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2024**, *267*, 112706. [[CrossRef](#)]
58. Banasz, R.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Yellow-to-brown and yellow-to-green electrochromic devices based on complexes of transition metal ions with a triphenylamine-based ligand. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15041–15053. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Wałęsa-Chorab, M.; Skene, W.G. Leveraging reversible bonds for property modification of electrochromes and their immobilization by dual modes: Thermal and electrochemical polymerization. *Prog. Org. Coatings* **2024**, *187*, 108113. [[CrossRef](#)]
60. Muras, K.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Benzochalcodiazole-based donor-acceptor-donor non-symmetric small molecules as dual-functioning electrochromic and electrofluorochromic materials. *Dyes Pigment.* **2023**, *212*, 111098. [[CrossRef](#)]
61. Raveendran, A.V.; P, C.A.S. Fine-tuning the acceptor–donor ability of star shaped triarylborane–triphenylamine conjugates: Synthesis, characterization and anion binding studies. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 20299–20310. [[CrossRef](#)]
62. Monk, P.M.S. *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*; Wiley: Chichester, UK, 1998.
63. Clennan, E. Viologen embedded zeolites. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 477–492. [[CrossRef](#)]
64. Freitag, M.; Gundlach, L.; Piotrowiak, P.; Galoppini, E. Fluorescence Enhancement of Di- p -tolyl Viologen by Complexation in Cucurbit [7]uril. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3358–3366. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Wang, Z.; Tsarevsky, N.V. Well-defined polymers containing a single mid-chain viologen group: Synthesis, environment-sensitive fluorescence, and redox activity. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4402–4410. [[CrossRef](#)]
66. Chen, Y.; Freunberger, S.A.; Peng, Z.; Fontaine, O.; Bruce, P.G. Charging a Li–O₂ battery using a redox mediator. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 489–494. [[CrossRef](#)]
67. Mozhzhukhina, N.; Calvo, E.J. Perspective—The Correct Assessment of Standard Potentials of Reference Electrodes in Non-Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2295–A2297. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Novel star-shaped viologens containing phenyl and triphenylamine moieties for electrochromic applications

Radosław Banasz¹ and Monika Wałęsa-Chorab^{1,*}

*¹Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań, Poland*

Table of content

Table S1. Solubility of 1 and 2 in different organic solvents	2
Figure S1. ¹ H NMR spectra of compound (TPA)Br ₃ in CDCl ₃	3
Figure S2. ¹³ C NMR spectra of compound (TPA)Br ₃ in CDCl ₃	3
Figure S3. ¹ H NMR spectra of compound A in CDCl ₃	4
Figure S4. ¹³ C NMR spectra of compound A in CDCl ₃	4
Figure S5. ¹ H NMR spectra of compound B in CDCl ₃	5
Figure S6. ¹³ C NMR spectra of compound B in CDCl ₃	5
Figure S7. ¹ H NMR spectra of compound 1 in d ₆ -DMSO	6
Figure S8. ¹³ C NMR spectra of compound 1 in d ₆ -DMSO	6
Figure S9. ¹ H NMR spectra of compound 2 in d ₆ -DMSO	7
Figure S10. ¹³ C NMR spectra of compound 2 in d ₆ -DMSO	7
Figure S11. HR-ESI-MS spectra of compound (TPA)Br ₃	8
Figure S12. HR-ESI-MS spectra of compound A	8
Figure S13. HR-ESI-MS spectra of compound B	9
Figure S14. HR-ESI-MS spectra of compound 1	9
Figure S15. HR-ESI-MS spectra of compound 2	10
Figure S16. Normalized spectra of 2 in solvents of different polarities: ethyl acetate (▲ green), tetrahydrofuran (▼ red), dichloromethane (◆ yellow), methanol (● orange), acetonitrile (■ black)	10

Table S1. Solubility of **1** and **2** in different organic solvents

Solvent	1 PF ₆ ⁻	1 I ⁻	2 PF ₆ ⁻	2 I ⁻	
Ethyl acetate	+	-	+	-	
Tetrahydrofuran	+	-	+	-	
Dichloromethane	+	-	+	-	
Methanol	+	+	+	+	
Acetonitrile	+	+	+	+	

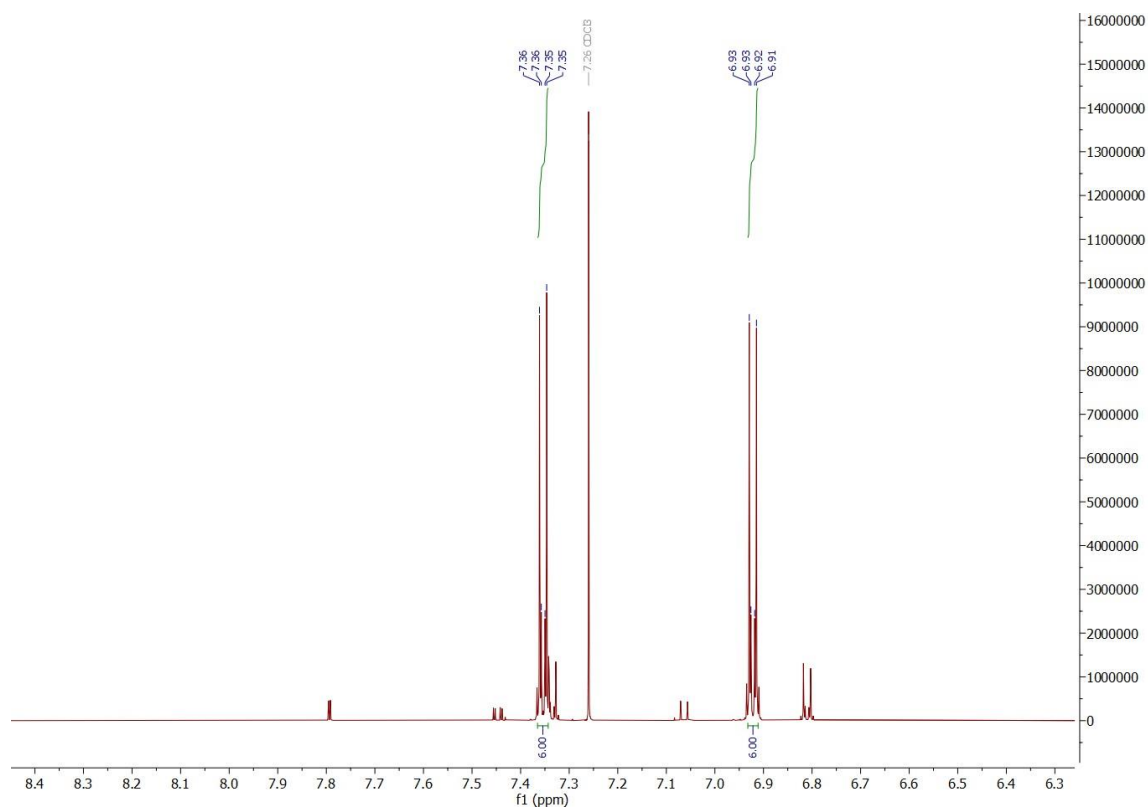


Figure S1. ^1H NMR spectra of compound **(TPA)Br₃** in CDCl_3

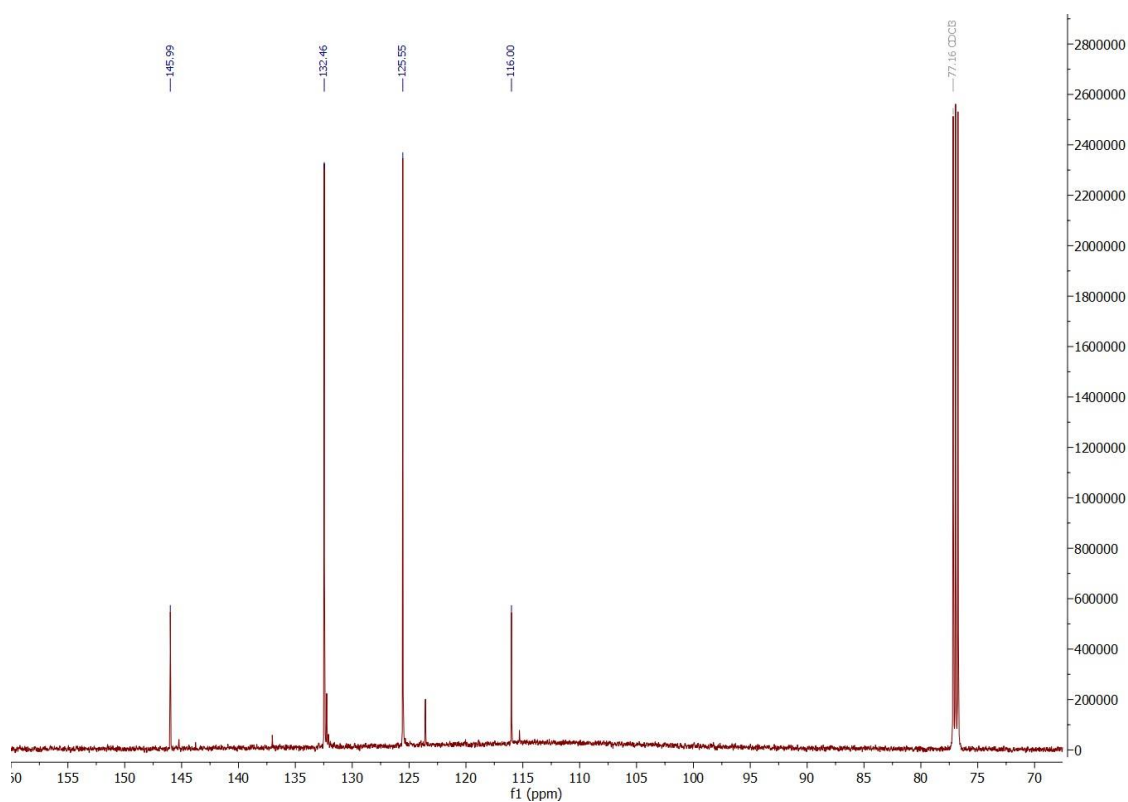


Figure S2. ^{13}C NMR spectra of compound **(TPA)Br₃** in CDCl_3

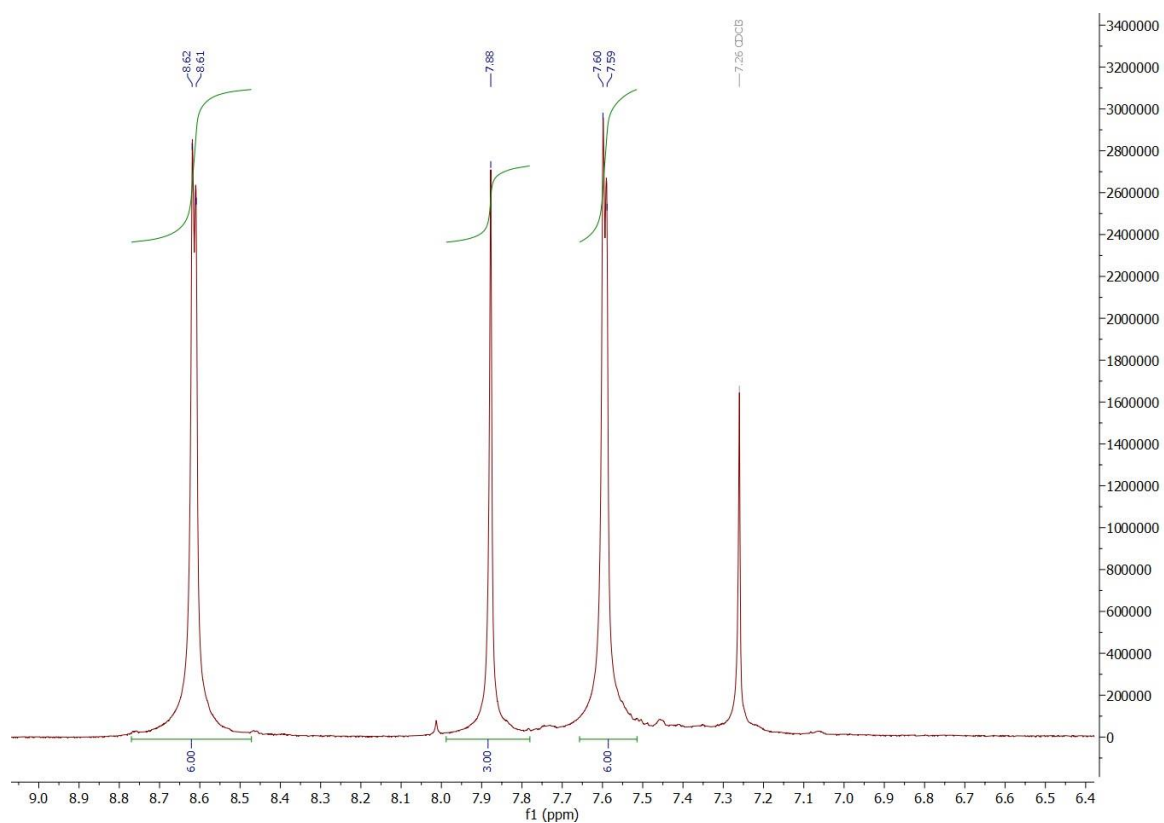


Figure S3. ¹H NMR spectra of compound **A** in CDCl₃

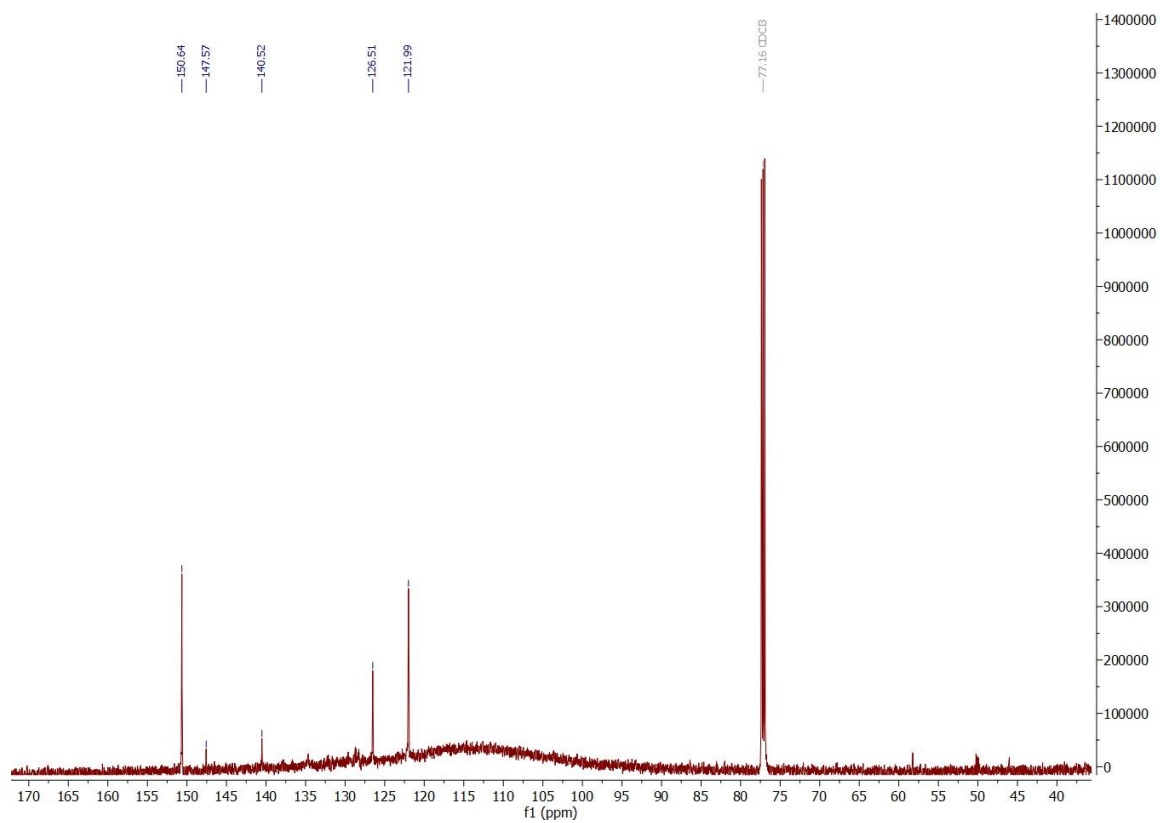


Figure S4. ¹³C NMR spectra of compound **A** in CDCl₃

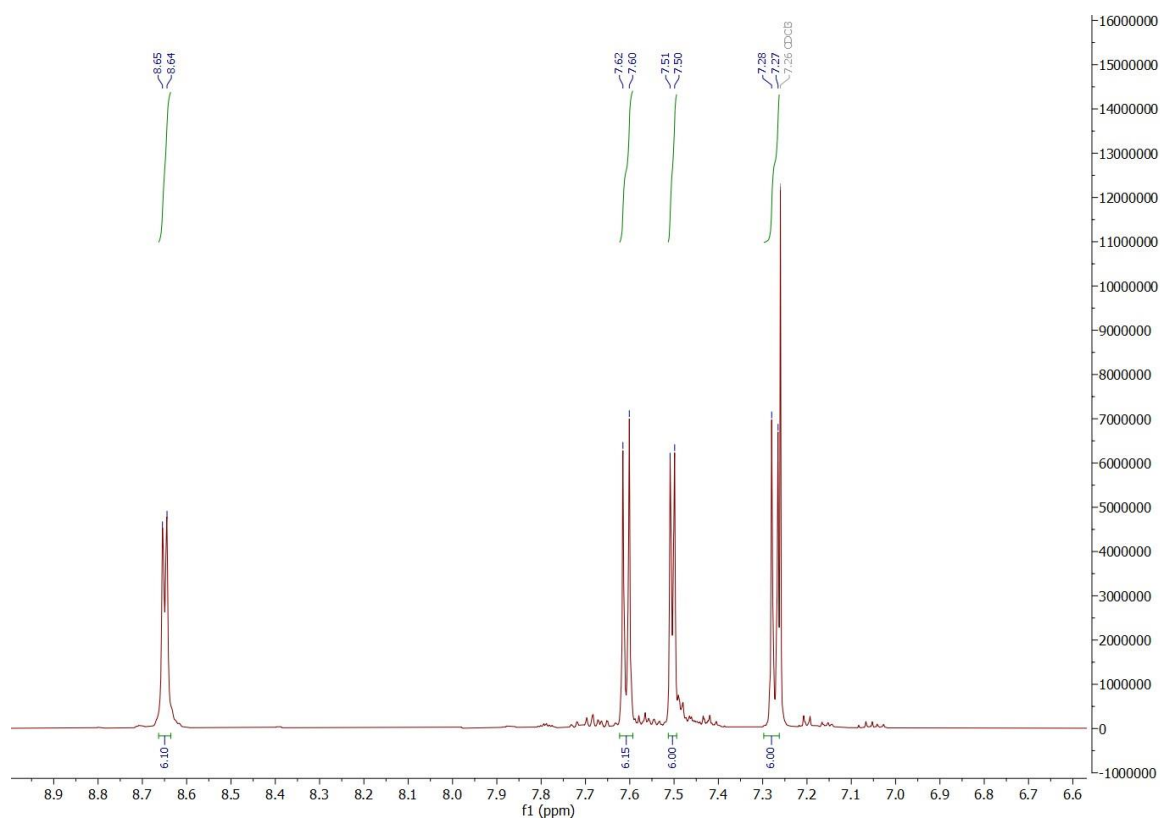


Figure S5. ¹H NMR spectra of compound **B** in CDCl₃

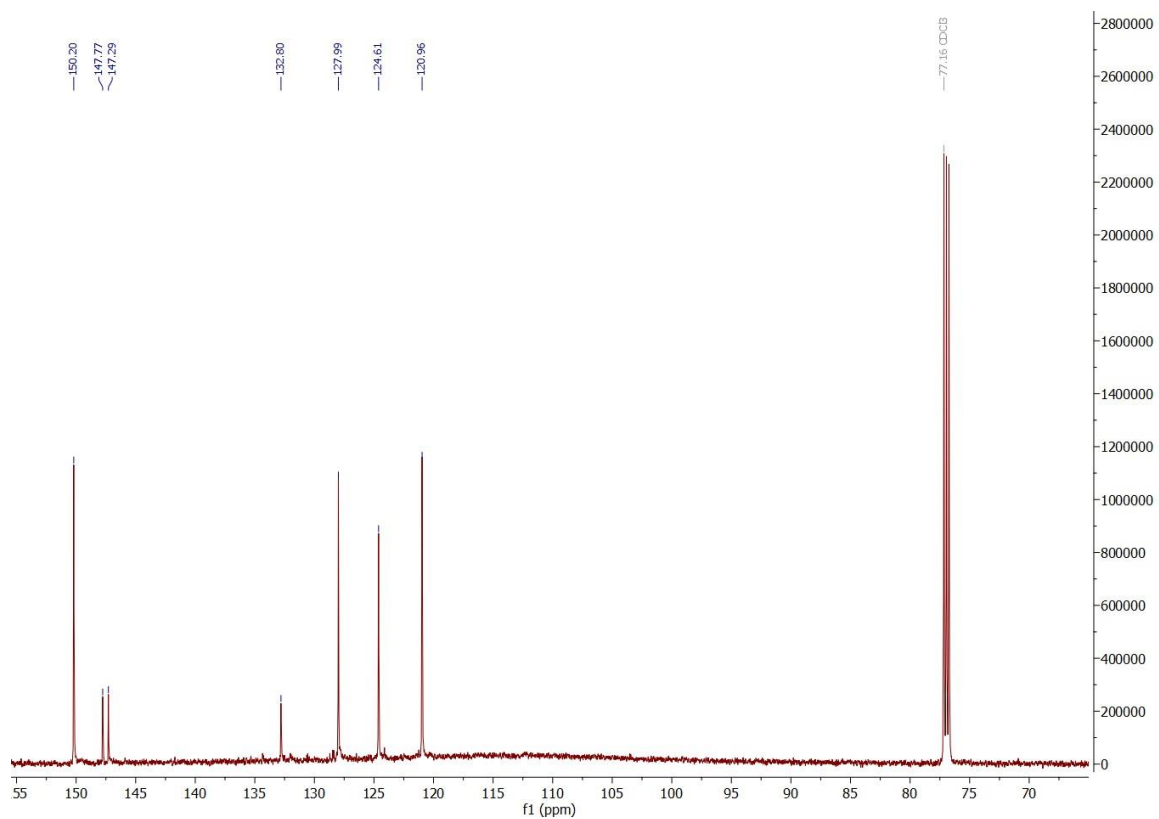


Figure S6. ¹³C NMR spectra of compound **B** in CDCl₃

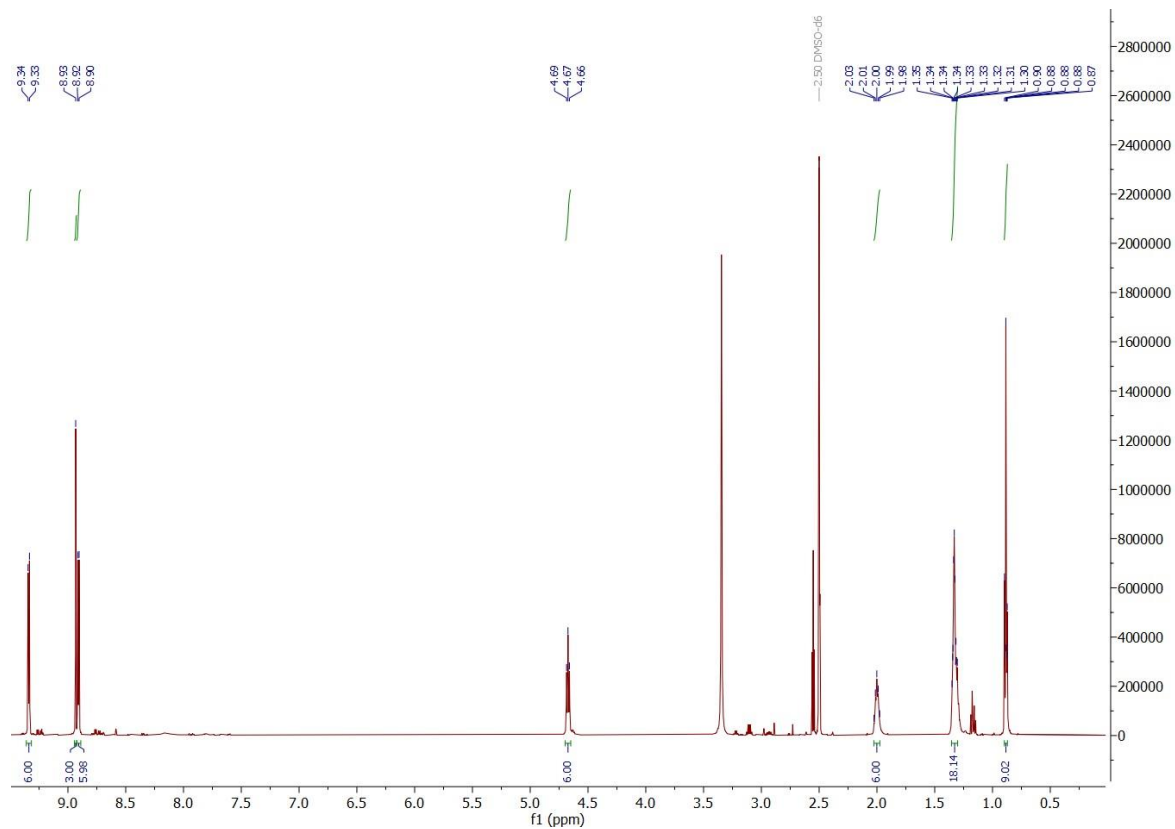


Figure S7. ¹H NMR spectra of compound **1** in d₆-DMSO

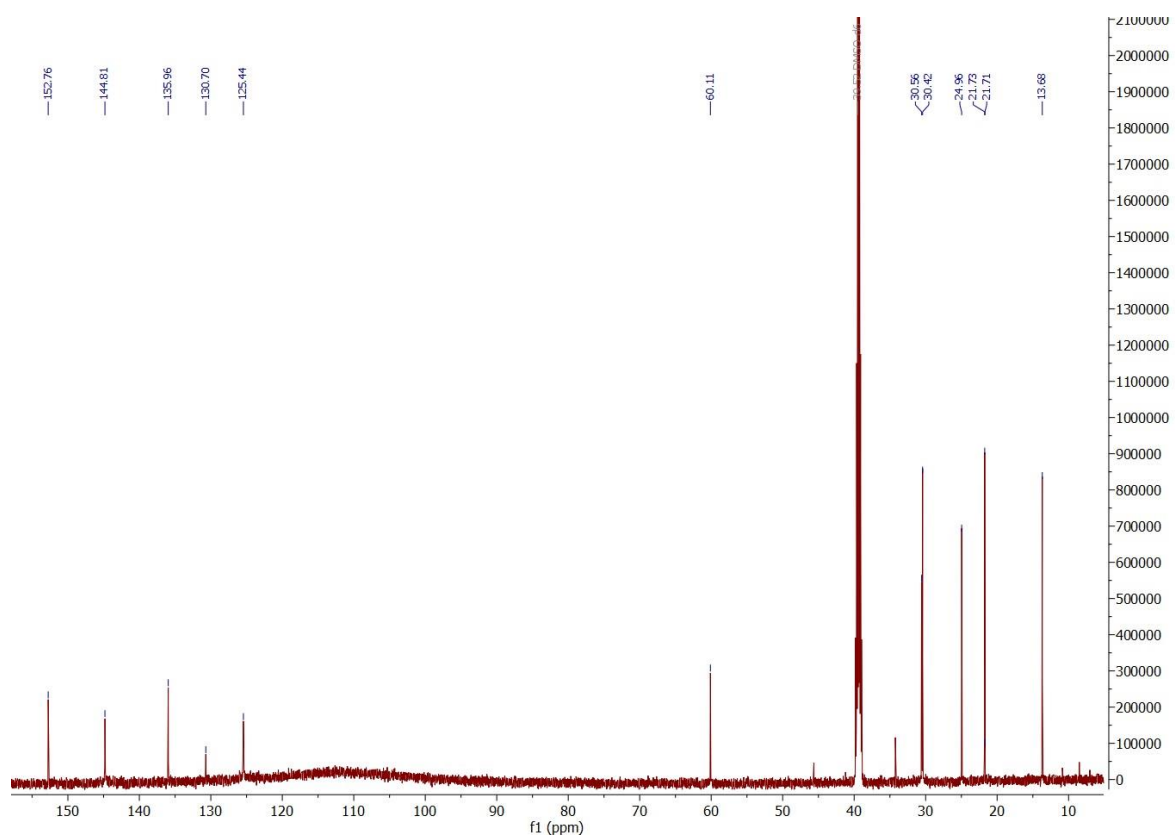


Figure S8. ¹³C NMR spectra of compound **1** in d₆-DMSO

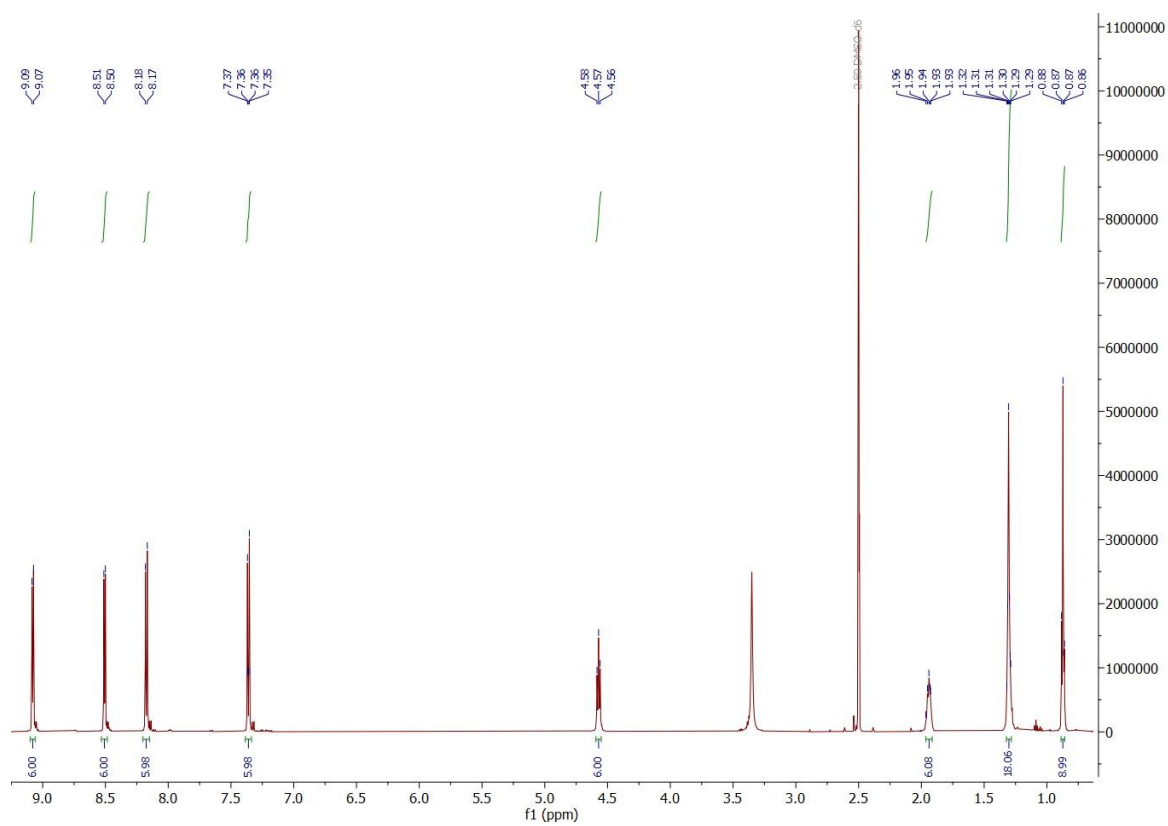


Figure S9. ¹H NMR spectra of compound 2 in d₆-DMSO

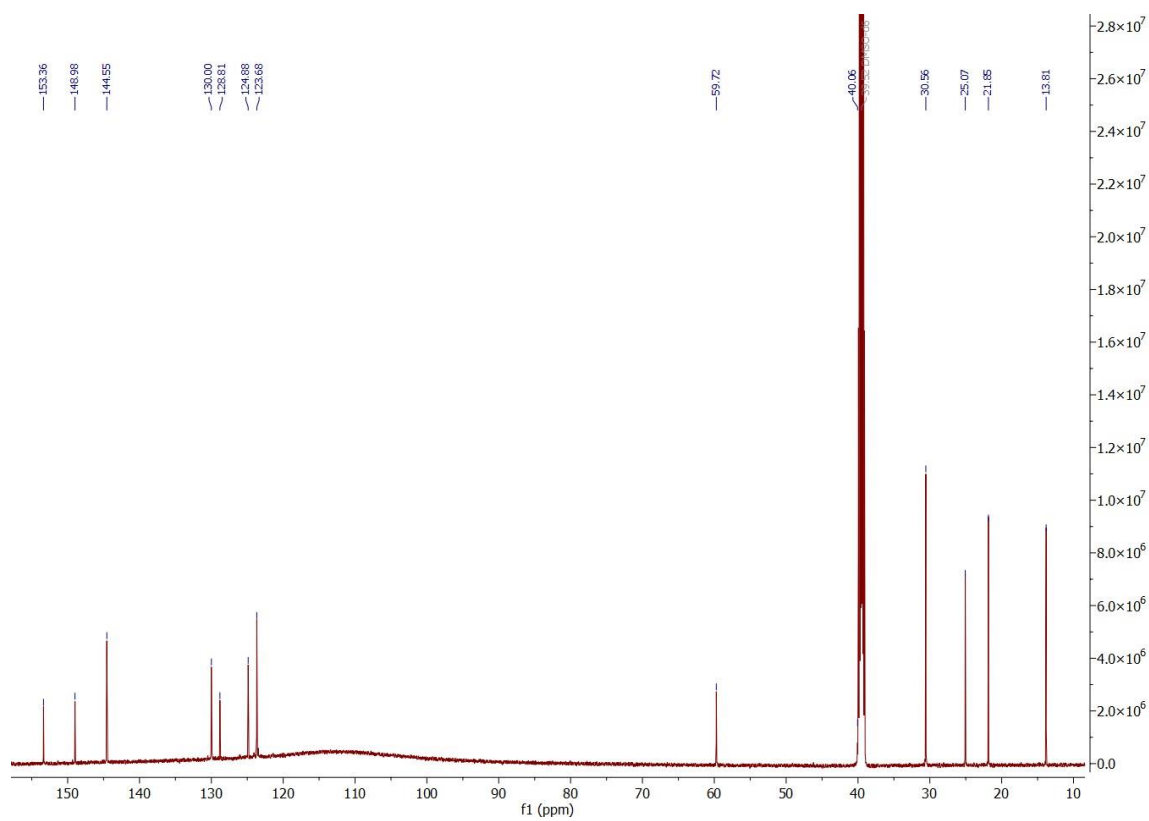


Figure S10. ¹³C NMR spectra of compound 2 in d₆-DMSO

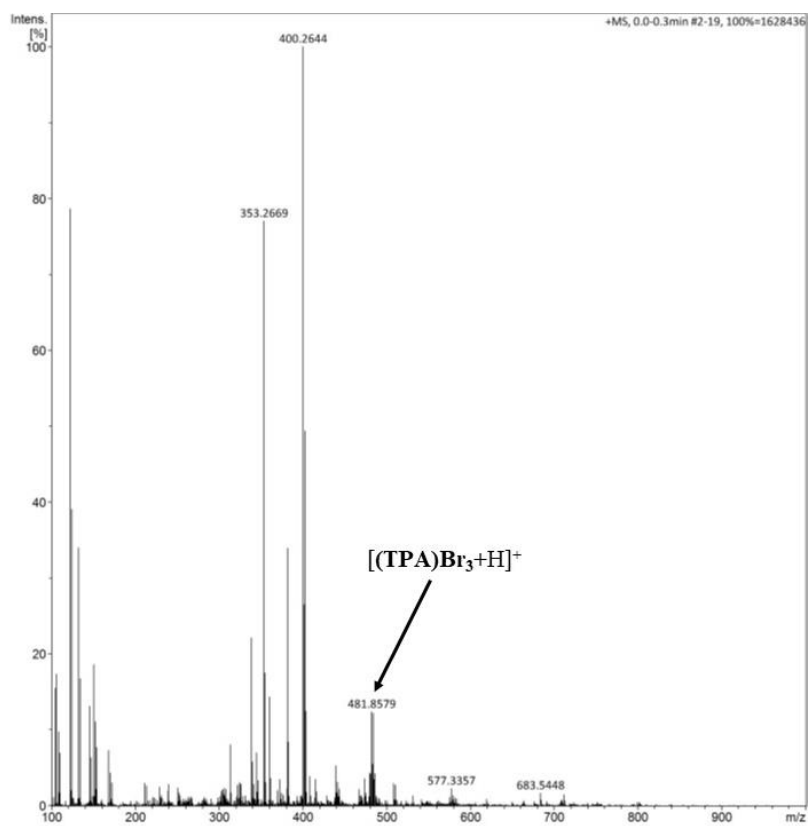


Figure S11. HR-ESI-MS spectra of compound (TPA)Br₃

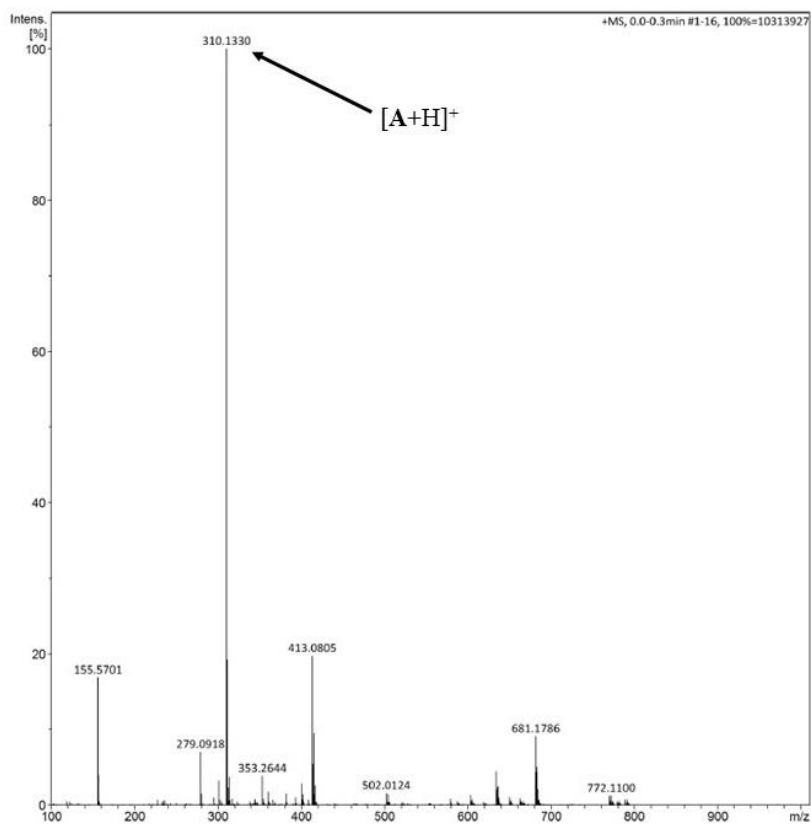


Figure S12. HR-ESI-MS spectra of compound A

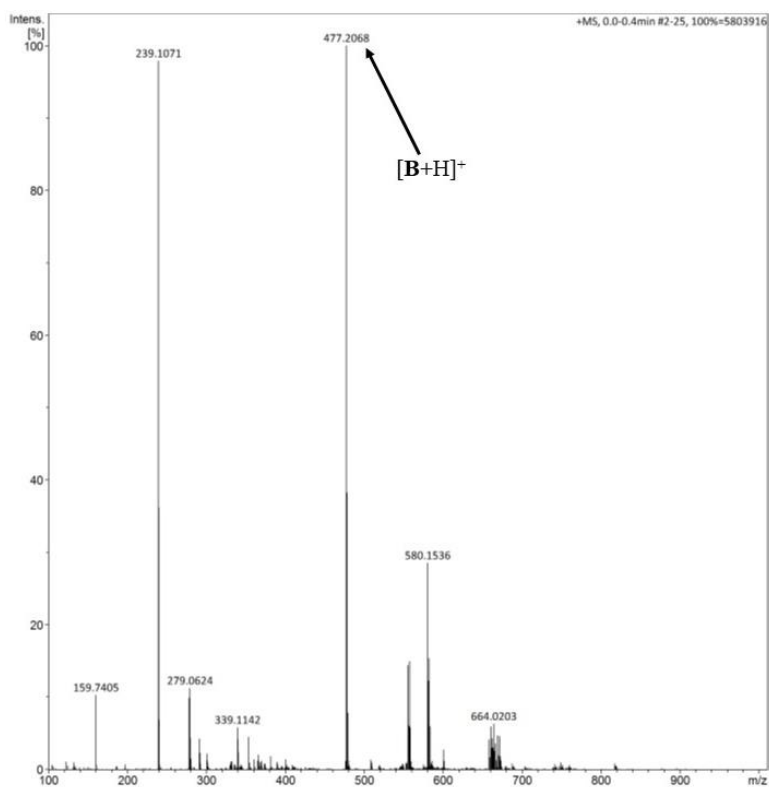


Figure S13. HR-ESI-MS spectra of compound **B**

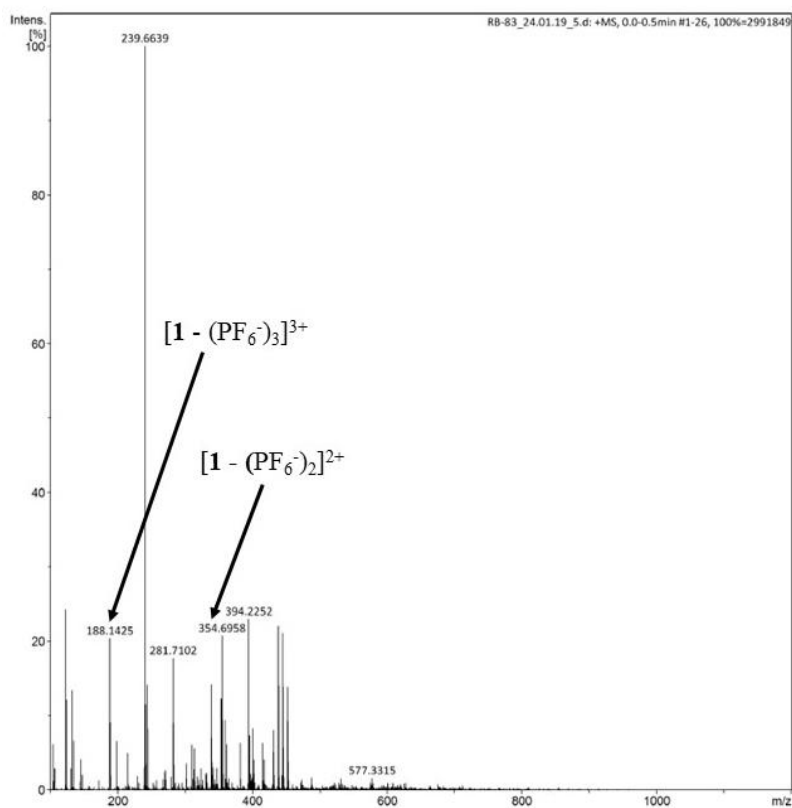


Figure S14. HR-ESI-MS spectra of compound **1**

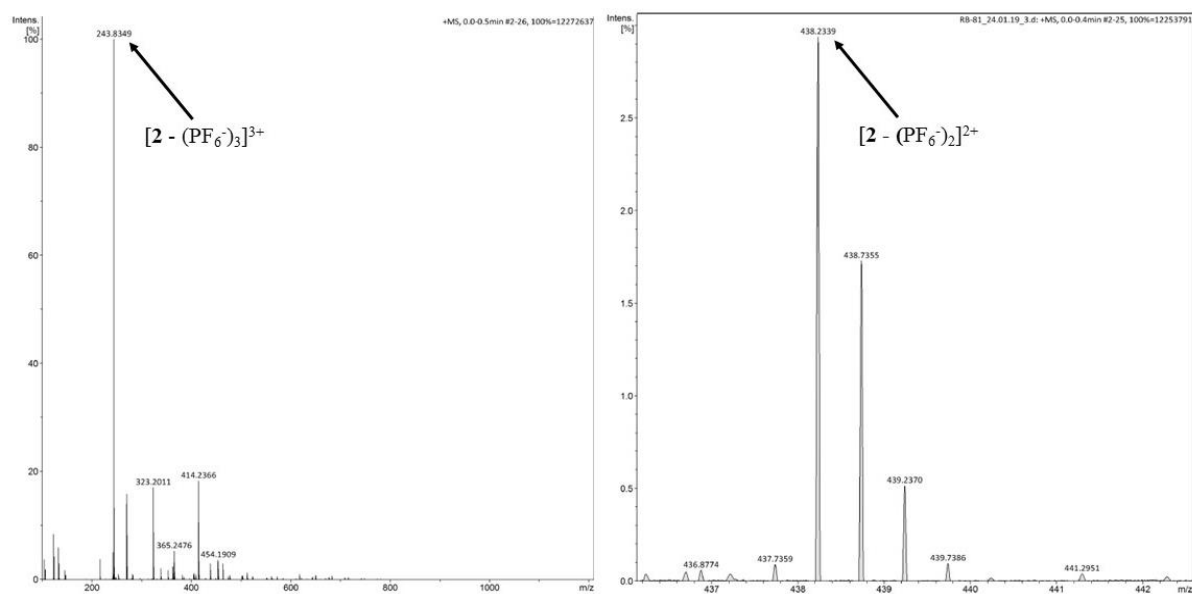


Figure S15. HR-ESI-MS spectra of compound 2

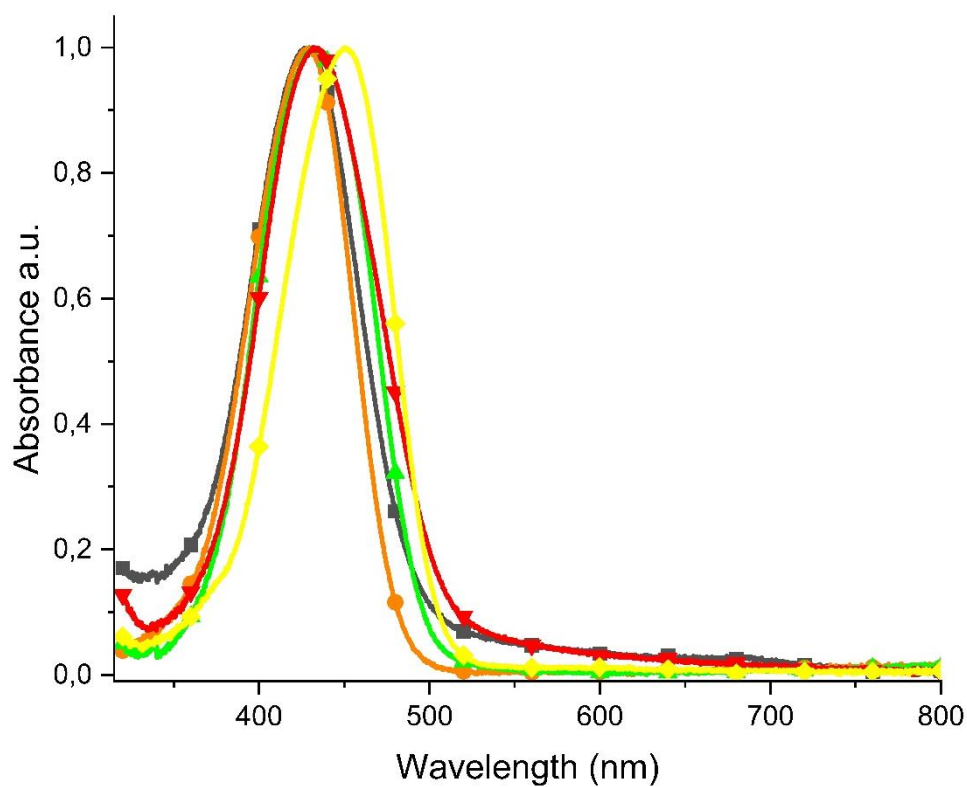


Figure S16. Normalized spectra of 2 in solvents of different polarities: ethyl acetate ($\blacktriangle$ green), tetrahydrofuran ($\blacktriangledown$ red), dichloromethane ($\blacklozenge$ yellow), methanol ($\bullet$ orange), acetonitrile ($\blacksquare$ black).



Cite this: *RSC Adv.*, 2023, **13**, 16206

Received 6th April 2023
Accepted 11th May 2023

DOI: 10.1039/d3ra02287k

rsc.li/rsc-advances

Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups†

Radostaw Banasz and Monika Wałęsa-Chorab *

A simple method for the patterning of styrene derivatives for electrochromic applications is presented. Novel viologen derivatives containing styrene groups were used in the formation of patternable electrochromic films. The patterning was done *via* photopolymerization and it shows the possibility of the use of styrene derivatives for the preparation of electrochromic patterns.

Electrochromic segmented displays are attracting attention owing to their potential application in the design of intelligent displays.¹ Such devices present a relatively simple display mode in which numbers and letters of fixed graphics can be displayed.^{2–4} The assembly of segmented displays usually requires the formation of an electrochromic pattern on the working electrode. This can be done by electrode patterning strategy or active material patterning.⁵ In the case of electrochromic segmented displays, the required size of pixel depends on the application conditions. When the display is used as an electronic screen, the required resolution is in the order of micrometers, whereas in the case of large area displays such as electronic billboards, it can be in the order of millimeters or centimeters.

The patterning of functional materials is one of the most important steps in the fabrication of functional devices.^{6,7} Different patterning methods have been developed,⁸ and they can be divided into the following groups: photolithography,⁹ printing methods,^{10,11} template-assisted methods,¹² and other patterning methods, such as the use of self-assembled monolayers,¹³ hydrophilic/hydrophobic differences,¹⁴ and laser etching.¹⁵ To obtain photopatterned thin films, different precursors have been used. For example, Kim *et al.* used methacrylate-functionalized poly(3,4-alkylenedioxythiophene)s to obtain large-area electrochromic films. Other examples include xanthane precursors¹⁶ and poly(*p*-xylenetetrahydrothiophenium) chlorides,¹⁷ which upon irradiation undergo a partial photoelimination reaction that leads to the formation of insoluble poly(*p*-phenylenevinylene)s. The formation of photopatterns is also possible using the cationic ring opening polymerization (CROP) of oxetanes^{18,19} and oxiranes²⁰ or through ring-opening metathesis polymerization (ROMP).²¹ The novel approach of optical lithography is based on the formation of photocurable materials using polystyrene.²² Styrene

derivatives are commonly used in thermal crosslinking^{23–26} where the formation of a pattern is facilitated by the use of printing or template-assisted methods, but to the best of our knowledge, the formation of functional patterns using styrene derivatives *via* photopolymerization has never been reported before.

Two linear viologens containing benzothiadiazole (1) and benzoselenadiazole (2) cores were designed and obtained *via* a two-step synthesis (Fig. 1). The benzothiadiazole and benzoselenadiazole building blocks have been chosen as bridging groups owing to their interesting electrochemical and electrochromic properties.^{27–29} In the first step, the 4,7-dibromo derivatives of benzothiadiazole and benzoselenadiazole were coupled with 4-pyridinylboronic acid to give the dipyrindyl derivatives (A and B). The experimental procedure for A has been described in literature.³⁰ Subsequently, the microwave-assisted alkylation reaction between the intermediates (A and B) and 4-vinylbenzyl chloride resulted in the formation of their respective chloride salts, which were subsequently converted to hexafluorophosphate salts *via* anion exchange. This was done to increase the solubility of the viologens in common organic

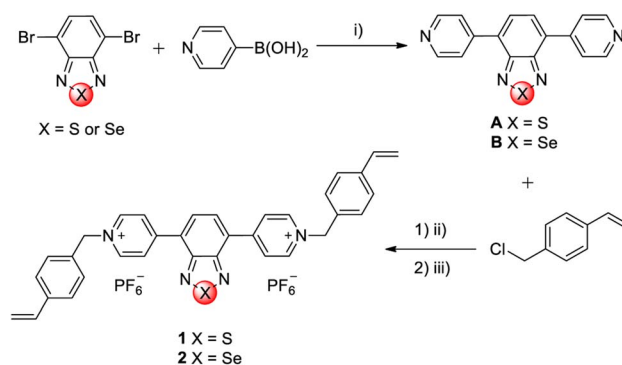


Fig. 1 Synthetic scheme of investigated viologens. Reaction conditions: (i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, 1,4-dioxane/H₂O, 90 °C, 96 h; (ii) (iii) acetonitrile, 135 °C, 2 h, microwave reactor; (2) (iii) NH₄PF₆(aq), 20 °C, 24 h.

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań, Poland. E-mail: mchorab@amu.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ra02287k>



solvents,³¹ since the chloride salts were hard to dissolve in any organic solvent.

The prepared compounds were characterized by NMR spectroscopy and HR-ESI-MS method. The benzothiadiazole and benzoselenadiazole building blocks were chosen as bridging groups owing to their interesting electrochemical and electrochromic properties.

The electrochemical properties of viologens **1** and **2** and their respective polymers **poly-1** and **poly-2** were examined by cyclic voltammetry. This was done in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) in acetonitrile as a supporting electrolyte using a platinum working electrode in the case of viologens in solution or polymer-coated ITO electrode, platinum wire as a counter electrode and silver wire as a pseudo-reference electrode. Ferrocene was used as an internal (in the case of viologens) or external (for the polymers) standard. The voltammograms were calibrated against a ferrocene/ferrocenium couple ($E_{1/2\text{Fc/Fc}^+} = 0.40$ V vs. SCE in 0.1 M TBAPF₆ in acetonitrile).³² The cyclic voltammograms are shown in Fig. 2 and electrochemical data are listed in Table 1.

Both viologens undergo two step reductions with similar $E_{1/2}$ values. For example, in the case of viologen **1** the first reduction process occurs at $E_{\text{pc}1} = -0.48$ V, which is related to the

Table 1 Electrochemical data of monomers **1** and **2** and polymers **poly-1** and **poly-2**

Compound	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE (mV)
1	−0.42	−0.48	−0.45	60
	−0.53	−0.57	−0.55	40
2	−0.42	−0.46	−0.44	40
	−0.50	−0.54	−0.52	40
Poly-1	−0.59	−0.43	−0.51	160
	−1.00	−1.35	−1.18	350
Poly-2	−0.59	−0.46	−0.53	130
	−0.97	−1.32	−1.15	350

electroreduction of the dication form of the viologen to radical cation, while the second reduction process at $E_{\text{pc}2} = -0.57$ V corresponds to the formation of the neutral form.

Similar electrochemical processes were observed for the polymers **poly-1** and **poly-2**. Both polyviologens exhibited two cathodic peak potentials, which were located at −0.43 V and −1.35 V for **poly-1** and −0.46 V and −1.32 V for **poly-2**. The reduction processes were found to be irreversible, which was probably caused by the kinetic charge trapping in the polymer.³³

The spectroelectrochemical properties of the polymers were further investigated in order to investigate their usefulness as active materials in electrochromic devices. Fig. 3 shows that **poly-1** exhibited a pale yellow color in the dication state and an absorption band with a maximum at 360 nm. In the case of **poly-**

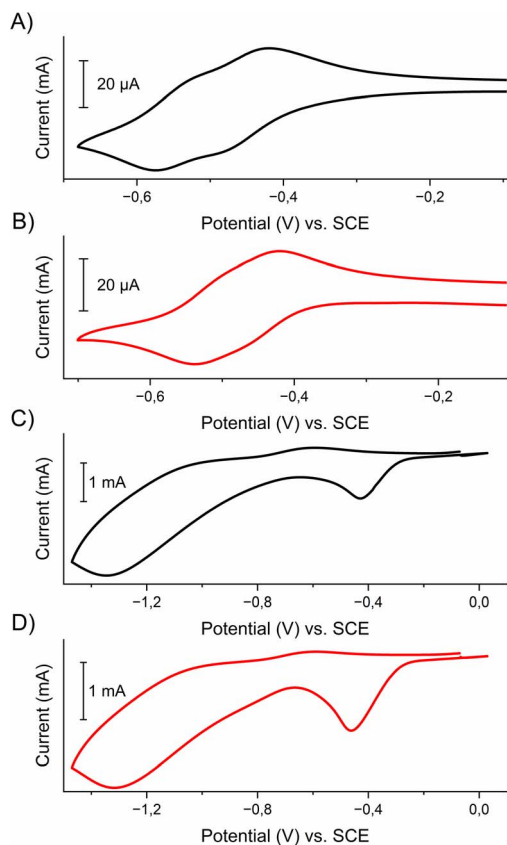


Fig. 2 Cyclic voltammograms of viologens (A) **1** (black) and (B) **2** (red) and polymers (C) **poly-1** (black) and (D) **poly-2** (red) immobilized on ITO electrode measured in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in acetonitrile as a supporting electrolyte at 100 mV s^{−1}.

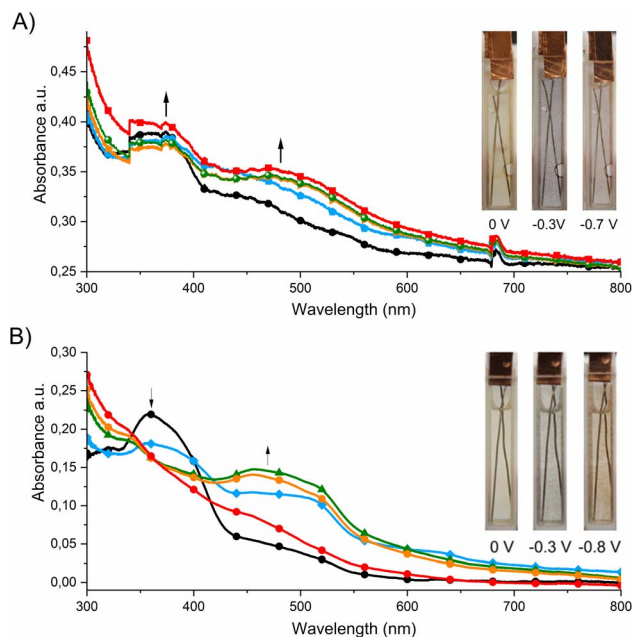


Fig. 3 Spectral changes of (A) **poly-1** and (B) **poly-2** measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in acetonitrile as the supporting electrolyte with applied potentials of 0 V (black), −0.3 V (blue), −0.7 V (olive), −0.8 V (orange) and −1.2 V (red) vs. Ag/Ag⁺ held for 30 s per potential. (Inset) Photographs of polyviologen in dication form (left), radical cation (middle) after applying the potential of −0.3 V and neutral form (right) after applying the potential of −0.7 V for **poly-1** (A) and −0.8 V for **poly-2** (B).

1, when a negative potential in the range from 0 V to -0.3 V was applied, a new absorption band was formed with a maximum at 430 nm, which corresponds to the formation of the radical cation form.

Further decrease in the applied potential (from -0.3 V to -0.7 V) caused a shift of the absorption band to longer wavelengths (470 nm) and an increase in its intensity. These bands are responsible for the color changes from yellow to blue to red. Similar spectroelectrochemical changes were observed for **poly-2**. The absorption band derived from the dication form was located at 360 nm, which disappeared when a negative voltage (up to -0.3 V) was applied. Simultaneously a new band with a maximum at 475 nm was formed, which can be assigned to the formation of the radical cation of **poly-2**. A further reduction of polymer caused a shift of the absorption band to lower wavelengths (up to 455 nm). The visible color changes of the polymer were from yellow to blue to red.

The thin films of polymers (**poly-1** and **poly-2**) were easily obtained by the photopolymerization of the appropriate monomer (**1** or **2**) (Fig. 4). A solution of the appropriate viologen and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) as a photoinitiator in acetonitrile were spray-coated on the surface of a glass slide. The spray-coating method was used as it is known to be the simplest method that allows to coat substrates of different shapes. The substrates with thin layers obtained this way were placed between two glass slides with the marked inscription. The samples were exposed to UV light (365 nm) using a PhotoCube multi-wavelength photoreactor for 5 minutes. Due to the fact that the exposure of the formed monomer layer to UV light occurs from both sides (from the top and bottom) in the photoreactor two identical patterns were used to cover the sample from the top and the bottom. To obtain homogenous irradiation four LED panels were used and the light intensity was set to be 100%. The substrates were

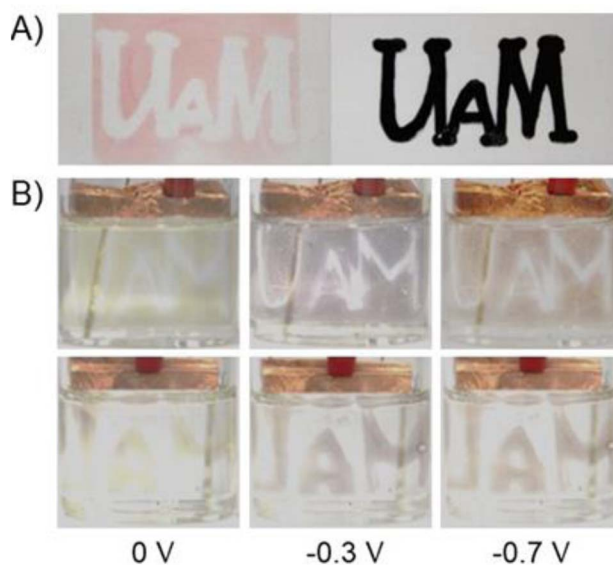


Fig. 5 (A) Photograph showing the photopatterns of a logo of UAM photolithographically immobilized on a glass substrate (left) and photomask used for the photopatterning (right). (B) Electrochromic behaviour of patternable **poly-1** coated onto ITO glass in different redox states: dication form (left), radical cation after applying the potential of -0.3 V (middle) and natural form after -0.7 V.

washed with acetone and acetonitrile to remove unreacted monomers and low molecular weight oligomers, and the pattern formed immediately on the glass slides according to the photomask pattern (Fig. 5A and S1†).

Upon irradiation DMPA undergoes photolysis to form radicals³⁴ that are able to initiate the polymerization reaction of styrene groups. As can be seen, polymerization occurred only in places that were irradiated, while the areas covered by the photomask remained uncoated. The formation of polymer was observed although the irradiation proceeded under normal atmosphere in the presence of oxygen. The polymerization probably occurs according to a typical free-radical polymerization mechanism.^{35,36} After formation of the pattern, the color of the film was red but it changed to yellow after immersion in the solution of supporting electrolyte. The red color of the polymer was probably caused by the partial degradation of PF_6^- upon UV irradiation^{37,38} and formation of F^- anions that remained in the polymer layer and balanced the charge of viologens. When the film was immersed in the electrolyte solution, the exchange of F^- ions with PF_6^- probably occurred leading to the color change of the polymer. The electrochromic properties of both patternable polymers were investigated (Fig. 5B and S2†).

To investigate the influence of the wavelength of irradiation on the polymerization process of styrene derivatives, the polymerization was carried out by irradiating with light of different colors: UV (365 nm), violet (395 nm), blue (457 nm), cyan (500 nm), green (523 nm), amber (595 nm), and red (625 nm). The same amount of monomer was spray-coated on the substrates. This was provided by spray-coating all substrates at the same time, and the absorbance of monomers on each substrate was investigated by UV-Vis spectroscopy. This confirmed that the

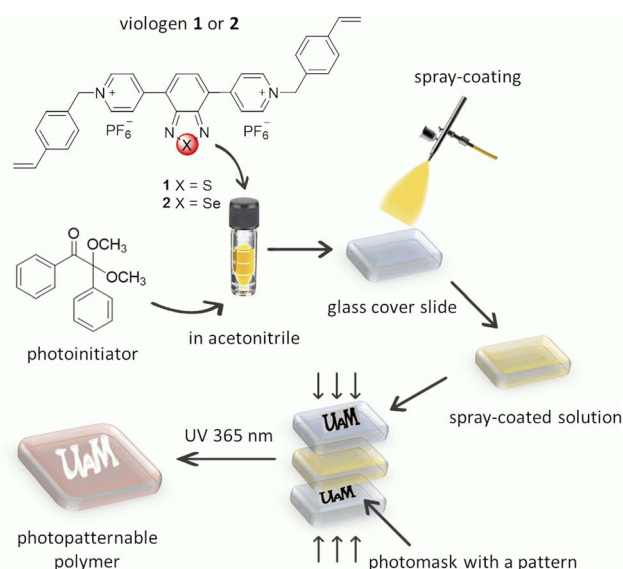


Fig. 4 Schematic of the fabrication process of patterned polyviologen layers.

absorbance of the monomers deposited on all substrates was similar. The samples were exposed to light of different color for 5 minutes. To obtain homogenous irradiation, four LED panels were used and the light intensity was set to 100% each time.

After washing and immersing in the solution of PF_6^- anions for 10 minutes the absorbance of the polymers was measured. It was found that with the shift of the wavelength of irradiating light to longer values the absorption of the polymer at the substrate decreased (Fig. 6). The high absorption value exhibited by the polymers when irradiated with UV light indicated that the polymerization was most effective when irradiated with the UV light. Irradiation with violet, blue, and cyan light resulted in the partial polymerization of monomers, whereas when substrates were irradiated with green, amber, or red light no polymerization was observed.

We further investigated the usefulness of this type of photopolymerization for the preparation of smaller patterns. For this, a pattern of different sizes was prepared and photopolymerization was done. As seen in Fig. 7, the patterning of a square of minimum 3 mm $\times$ 3 mm size was possible, although some shadowing was observed. The patterning of lower sizes was not possible and as a result this polymerization

is more appropriate for preparing large-area electrochromic devices.

Conclusion

In conclusion, the usefulness of the styrene derivatives in the formation of patterns of active materials has been shown and it provided an alternative way for the formation of patterns for large-area electrochromic segmented displays. The presented photolithographic process is simple and an inert atmosphere is not required to polymerize the styrene groups. The process can be used for different styrene-appended molecules and future work will be focused on the improvement of the electrochromic properties of polymers obtained *via* photopolymerization.

Author contributions

Radosław Banasz: investigation, writing, funding acquisition, project administration; Monika Wałęsa-Chorab: conceptualization, methodology, investigation, resources, writing – review & editing, visualization, supervision.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This scientific work has been supported from the budget for science in the years 2020–2024, by Ministry of Education and Science, Republic of Poland, as a research project under the “Diamond Grant” program no. DI2019/0164/49.

Notes and references

- 1 N. Vlachopoulos, J. Nissfolk, M. Möller, A. Briançon, D. Corr, C. Grave, N. Leyland, R. Mesmer, F. Pichot, M. Ryan, G. Boschloo and A. Hagfeldt, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 4065–4071.
- 2 J.-W. Kim and J.-M. Myoung, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 1808911.
- 3 H. Fang, P. Zheng, R. Ma, C. Xu, G. Yang, Q. Wang and H. Wang, *Mater. Horiz.*, 2018, **5**, 1000–1007.
- 4 W. Zhang, H. Li and A. Y. Elezzabi, *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**, 2108341.
- 5 C. Gu, A.-B. Jia, Y.-M. Zhang and S. X.-A. Zhang, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 14679–14721.
- 6 H. Shim, S. Jang and C. Yu, *Matter*, 2022, **5**, 23–25.
- 7 X. Zhang, W. Deng, R. Jia, X. Zhang and J. Jie, *Small*, 2019, **15**, 1900332.
- 8 J. A. DeFranco, B. S. Schmidt, M. Lipson and G. G. Malliaras, *Org. Electron.*, 2006, **7**, 22–28.
- 9 T. Ito and S. Okazaki, *Nature*, 2000, **406**, 1027–1031.
- 10 J. Jensen, M. Hösel, A. L. Dyer and F. C. Krebs, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 2073–2090.
- 11 R. R. Søndergaard, M. Hösel and F. C. Krebs, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2013, **51**, 16–34.

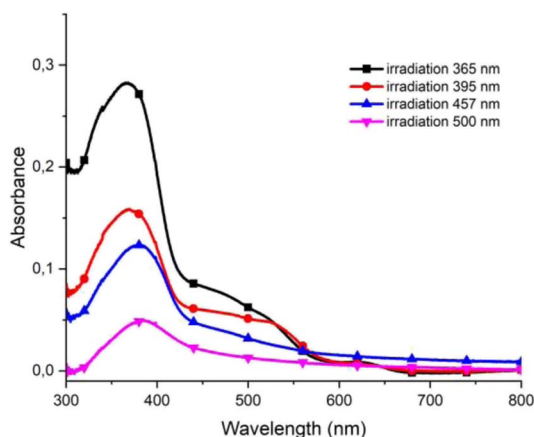


Fig. 6 UV-Vis spectra of polymer poly-1 obtained after irradiation with light of different wavelengths.

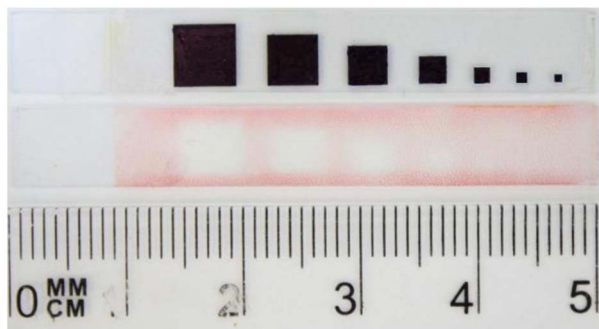


Fig. 7 Photopattern containing patterns of different size photolithographically immobilized on a substrate and photomask used for the photopatterning.

- 12 S. Joo, J.-H. Kim and S. Seo, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 43283–43288.
- 13 T. Schmaltz, G. Sforazzini, T. Reichert and H. Frauenrath, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1605286.
- 14 H. Lv, Y. Wang, L. Pan, L. Zhang, H. Zhang, L. Shang, H. Qu, N. Li, J. Zhao and Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 5818–5826.
- 15 R. Li, K. Li, G. Wang, L. Li, Q. Zhang, J. Yan, Y. Chen, Q. Zhang, C. Hou, Y. Li and H. Wang, *ACS Nano*, 2018, **12**, 3759–3768.
- 16 R. S. Johnson, P. S. Finnegan, D. R. Wheeler and S. M. Dirk, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3936.
- 17 D. Credgington, O. Fenwick, A. Charas, J. Morgado, K. Suhling and F. Cacialli, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2842–2847.
- 18 K. Lu, Y. Guo, Y. Liu, C. Di, T. Li, Z. Wei, G. Yu, C. Du and S. Ye, *Macromolecules*, 2009, **42**, 3222–3226.
- 19 M. Wałęsa-Chorab and W. G. Skene, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2019, **200**, 109977.
- 20 J. J. McDowell, F. Maier-Flaig, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, U. Lemmer and G. Ozin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 83–93.
- 21 M. L. Renak, G. C. Bazan and D. Roitman, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 392–395.
- 22 S. Franco Corredor, F. Mayoussi, M. Luitz, A. Kick, A. Goralczyk, D. Böcherer, G. Vera, D. Helmer, F. Kotz-Helmer and B. E. Rapp, *Adv. Mater. Technol.*, 2022, **7**, 2200084.
- 23 G. Klärner, J.-I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J.-P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott and R. D. Miller, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1800–1805.
- 24 M. Wałęsa-Chorab and W. G. Skene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 21524–21531.
- 25 M. Wałęsa-Chorab and W. Skene, *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 5688–5697.
- 26 S. Napierała and M. Wałęsa-Chorab, *Eur. Polym. J.*, 2020, **140**, 110052.
- 27 S. Qi, C. Wang, Z. Liu, Y. Han, F. Bai and Z. Chen, *Dyes Pigm.*, 2022, **204**, 110432.
- 28 K. Muras, M. Kubicki and M. Wałęsa-Chorab, *Dyes Pigm.*, 2023, **212**, 111098.
- 29 M. Wałęsa-Chorab, C. Yao, G. Tuner and W. G. Skene, *Chem.–Eur. J.*, 2020, **26**, 17416–17427.
- 30 B. Ding, H. Gao, C. Wang and X. Ma, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 3154–3157.
- 31 N. Koumura, H. Matsumoto, H. Kawanami, N. Tamaoki and M. Yoshida, *Polym. J.*, 2010, **42**, 759–765.
- 32 N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877–910.
- 33 L. Kortekaas, F. Lancia, J. D. Steen and W. R. Browne, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 14688–14702.
- 34 V. Mucci and C. Vallo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **123**, 418–425.
- 35 S. Kobayashi and K. Müllen, *Encyclopedia of polymeric nanomaterials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.
- 36 Y. Jung, S. Lee, S. Sankaraiah, I. W. Cheong, S. Choi and J. Kim, *Macromol. Res.*, 2011, **19**, 1114–1120.
- 37 M. Qi, G. Wu, S. Chen and Y. Liu, *Radiat. Res.*, 2007, **167**, 508–514.
- 38 D. Ortiz, I. Jimenez Gordon, S. Legand, V. Dauvois, J.-P. Baltaze, J.-L. Marignier, J.-F. Martin, J. Belloni, M. Mostafavi and S. Le Caër, *J. Power Sources*, 2016, **326**, 285–295.



Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups

Radosław Banasz, Monika Wałęsa-Chorab*

*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań, Poland, e-mail: mchorab@amu.edu.pl*

Table of content

Experimental procedures	3
Figure S1. Photograph showing the photomasks used for the photopatterning of a logo of UAM on the ITO glasses.	5
.....	6
Figure S2. Electrochromic behaviour of patternable poly-2 coated onto ITO glass in different redox states: dication form (left), radical cation (middle) after applying the potential of -0.3 V and natural form after of -0.8 V.	6
Figure S4. ^{13}C NMR spectra of compound A in CDCl_3	7
Figure S5. ^1H NMR spectra of compound B in CDCl_3	7
Figure S6. ^{13}C NMR spectra of compound B in CDCl_3	8
Figure S7. ^1H NMR spectra of compound 1 in CD_3CN	8
Figure S8. ^{13}C NMR spectra of compound 1 in CD_3CN	9
Figure S9. ^1H NMR spectra of compound 2 in CD_3OD	9
Figure S10. ^{13}C NMR spectra of compound 2 in CD_3OD	10
Figure S11. HR-ESI-MS spectra of compound A	10
Figure S12. HR-ESI-MS spectra of compound B	11

Experimental procedures

Spectroscopy

Spectroscopic measurements consisted in performing NMR spectra using the Bruker Avance 600 MHz apparatus. The tests were performed in deuterated solvents from Deutero GmbH, and the spectra were calibrated against the solvent signals ($\text{CDCl}_3 = 7.26$ ppm, $\text{CD}_3\text{CN} = 1.94$ ppm and $\text{CD}_3\text{OD} = 4.78$ ppm). HR-ESI-MS spectra were measured on a QTOF mass spectrometer (Impact HD, Bruker) in the positive ion mode.

Electrochemistry

Electrochemical measurements were done using a Bio-Logic VSP potentiometer. Monomers were dissolved in anhydrous acetonitrile electrolyte solution 0.1 M TBAPF₆. A platinum electrode was used as a working electrode, a platinum wire as the counter electrode, and a silver wire electrode was used as the pseudoreference electrode. The polymers were measured using the ITO electrode as the working electrode, the pseudoreference electrode was silver wire and the platinum wire as counter electrode.

Spectroelectrochemistry

Spectroelectrochemical measurements were recorded using a potentiostat and a UV-vis-NIR spectrometer (Jasco V770) by stepwise increasing the applied potential and simultaneously measured the absorption spectra. The solution of monomers with a supporting electrolyte were tested using gold honeycomb electrode in quartz cuvette with the silver wire as a reference electrode. The thin film of the polymers on ITO electrode were measured in anhydrous acetonitrile electrolyte solution 0.1 M TBAPF₆ where silver wire was used as a reference electrode and platinum wire as the counter electrode.

Preparation of polymer thin films

ITO glasses (5×0.7 cm) or glass cover slides (5×2.5 cm) were previously sonicated in water and 2-propanol for 15 min and then blowed it with an airbrush to dry.¹ Afterwards they were exposed to an UV-ozone atmosphere for 20 min. The compound **1** or **2** (4 mg) and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (~10% mol) were dissolved in a small amount of anhydrous acetonitrile. The solution was spray-coated on the substrate and the substrates were irradiated with a UV lamp at 365 nm for 5 min. To obtain homogenous irradiation four LED panels were used and the light intensity was set to be 100% at every time. Then the resulting films on glasses were rinsed with acetonitrile and acetone and they were air-dried.

Preparation of polymer pattern

The glass slide with the spray-coated thin layer of monomer **1** or **2** was placed between two glass plates with the marked inscription. Self-adhesive tape was used to hold the three glass cover slides overlapping each other and this setup was placed in the photoreactor and then irradiated at 365 nm for 5 min. To obtain homogenous irradiation four LED panels were used and the light intensity was set to be 100% at every time. The formed polymer pattern was left to dry after washing the glasses with acetonitrile and acetone to remove the monomer residue and other impurities.^{2,3} For preparing of smaller patterns, the same regularly repeating design with different sizes was prepared and photopolymerization was done. The patterning of

square at the different sizes was used as a photomask to obtain photopatterns photolithographically immobilized on a substrate.

Investigation of polymer after irradiation with light of different wavelengths

The same amount of monomer **1** was spray-coated at the same time on the seven glass slides. Afterwards the each of spray-coated sample was irradiated with light of different colors according to the previously described procedure: UV (365 nm), violet (395 nm), blue (457 nm), cyan (500 nm), green (523 nm), amber (595 nm) and red (625 nm). The substrates containing the polymer were washed with dichloromethane and immersed in the solution of TBAPF₆ to ensure the anion exchange. After washing the substrates, the absorbance of obtained polymers were measured using UV-Vis.

All the electrochemical and spectroelectrochemical measurements as well as polymerizations were done several times to ensure reproducibility of the results.

Synthesis

4,7-di(4-pyridyl)-2,1,3-benzothiadiazole (A).⁴

4-pyridylboronic acid (0.96 g, 7.81 mmol), 4,7-dibromobenzothiadiazole (1.00 g, 3.40 mmol) and potassium carbonate (1.88 g, 13.60 mmol) were solubilized in 1,4-dioxane/water mixture (40 mL, 3/1, v/v) under an argon atmosphere. The solution was degassed with argon for 15 min and then tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.39 g, 0.34 mmol) was added. The mixture was stirred and heated under reflux at 90°C in an inert atmosphere for 96 h. After cooling, the reaction mixture was extracted with dichloromethane and washed with water and brine. The organic phase was collected, dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/acetone (9:1) to give a product as a pale yellow solid (0.60 g, 61%). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.81 (d, *J* = 6.2 Hz, 4H), 7.94 (d, *J* = 1.0 Hz, 4H), 7.93 (s, 2H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 150.40, 150.21, 144.08, 131.88, 128.42, 123.50 ppm. HR-ESI-MS *m/z* = [**A** + H]⁺ calculated: 291.0699 found: 291.0703 (100 %).

4,7-di(4-pyridyl)-2,1,3-benzoselenadiazole (B).

Similar procedure to **A** was used: 4-pyridylboronic acid (0.97 g, 7.89 mmol), 4,7-dibromobenzoselenadiazole (1.00 g, 2.93 mmol) and potassium carbonate (1.62 g, 11.72 mmol) were solubilized in 1,4-dioxane/water mixture (70 mL, 3/1, v/v) under an argon atmosphere. The solution was degassed with argon for 15 min and then tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.41 g, 0.36 mmol) was added. The mixture was stirred and heated under reflux at 90°C in an inert atmosphere for 96 h. After cooling, the precipitate was solubilized in dichloromethane and washed with water and brine. The organic phase was collected, dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on aluminium oxide using dichloromethane/acetone (9:1) to give a product as a light green solid (0.27 g, 27%). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.79 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 7.85 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 7.77 (s, 2H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.94, 150.23, 145.07, 133.82, 129.03, 124.11 ppm. HR-ESI-MS *m/z* = [**B** + H]⁺ calculated: 339.0143 found: 339.0149 (100 %).

4,4'-(benzo)[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)bis(1-(4-vinylbenzyl)pyridine-1-ium)) hexafluorophosphate(V) (**1**).

4-vinylbenzyl chloride (0.44 mL, 3.12 mmol) was slowly injected to the solution of compound **A** (0.20 g, 0.69 mmol) in deaerated acetonitrile (15 mL). The mixture was stirred and heated at 135°C for 2 h in microwave reactor. After cooling, the yellow solid was centrifuged, dissolved in water and then was added dropwise to the solution of ammonium hexafluorophosphate (0.60 g, 3.68 mmol). The reaction mixture was stirring overnight at room temperature and the resulting solid was centrifuged. The final product was obtained as a yellow solid by recrystallization from water (92.50 mg, 33%). ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ 8.91-8.86 (m, 4H), 8.75-8.71 (m, 4H), 8.35 (s, 2H), 7.61-7.56 (m, 4H), 7.52-7.47 (m, 4H), 6.80 (dd, *J* = 17.6, 11.0 Hz, 2H), 5.91 (d, *J* = 0.9, 1H), 5.88 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H), 5.77 (s, 4H), 5.36 (dd, *J* = 11.0, 0.8 Hz, 2H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN) δ 153.83, 153.44, 145.45, 140.18, 136.76, 133.21, 132.25, 130.80, 130.62, 128.93, 128.13, 116.41, 64.84 ppm. HR-ESI-MS *m/z* = [**1** - (PF₆)]⁺ calculated: 669.1671 found: 669.1663 (0.3 %).

4,4'-(benzo)[c][1,2,5]selenadiazole-4,7-diyl)bis(1-(4-vinylbenzyl)pyridine-1-ium)) hexafluorophosphate(V) (2).

Similar procedure to **1** was used: 4-vinylbenzyl chloride (0.15 mL, 1.06 mmol) was slowly injected to the solution of compound **B** (0.089 g, 0.26 mmol) in deaerated acetonitrile (12 mL). The mixture was stirred and heated at 135°C for 2 h in microwave reactor. After cooling, the yellow solid was centrifuged, dissolved in water and then was added dropwise to the solution of ammonium hexafluorophosphate (0.43 g, 2.64 mmol). The reaction mixture was stirring overnight at room temperature and the resulting solid was centrifuged. The final product was obtained as a green solid by recrystallization from water (135.80 mg, 60%). ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ 9.17-9.12 (m, 4H), 8.91-8.84 (m, 4H), 8.34 (s, 2H), 7.61-7.51 (m, 8H), 6.79 (dd, *J* = 17.6, 10.9 Hz, 2H), 5.94-5.84 (m, 6H), 5.34 (dd, *J* = 11.0, 0.8 Hz, 2H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.82, 154.77, 145.56, 140.82, 137.12, 133.87, 132.67, 132.43, 130.52, 129.55, 128.42, 116.05, 65.08 ppm. HR-ESI-MS *m/z* = [**2** - (PF₆)]⁺ calculated: 286.0734 found: 286.0725 (11%).



Figure S1. Photograph showing the photomasks used for the photopatterning of a logo of UAM on the ITO glasses.

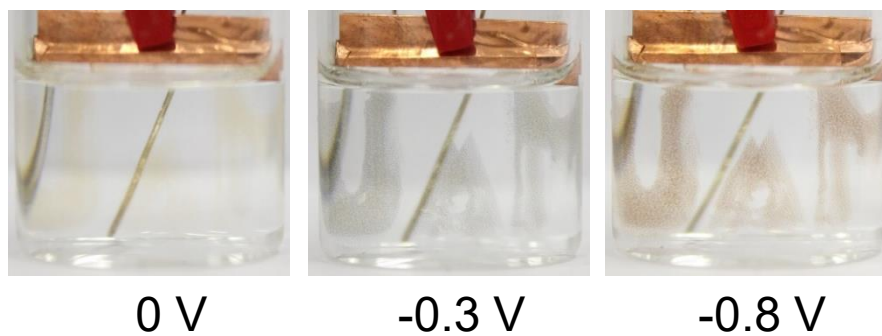


Figure S2. Electrochromic behaviour of patternable **poly-2** coated onto ITO glass in different redox states: dication form (left), radical cation (middle) after applying the potential of -0.3 V and natural form after of -0.8 V.

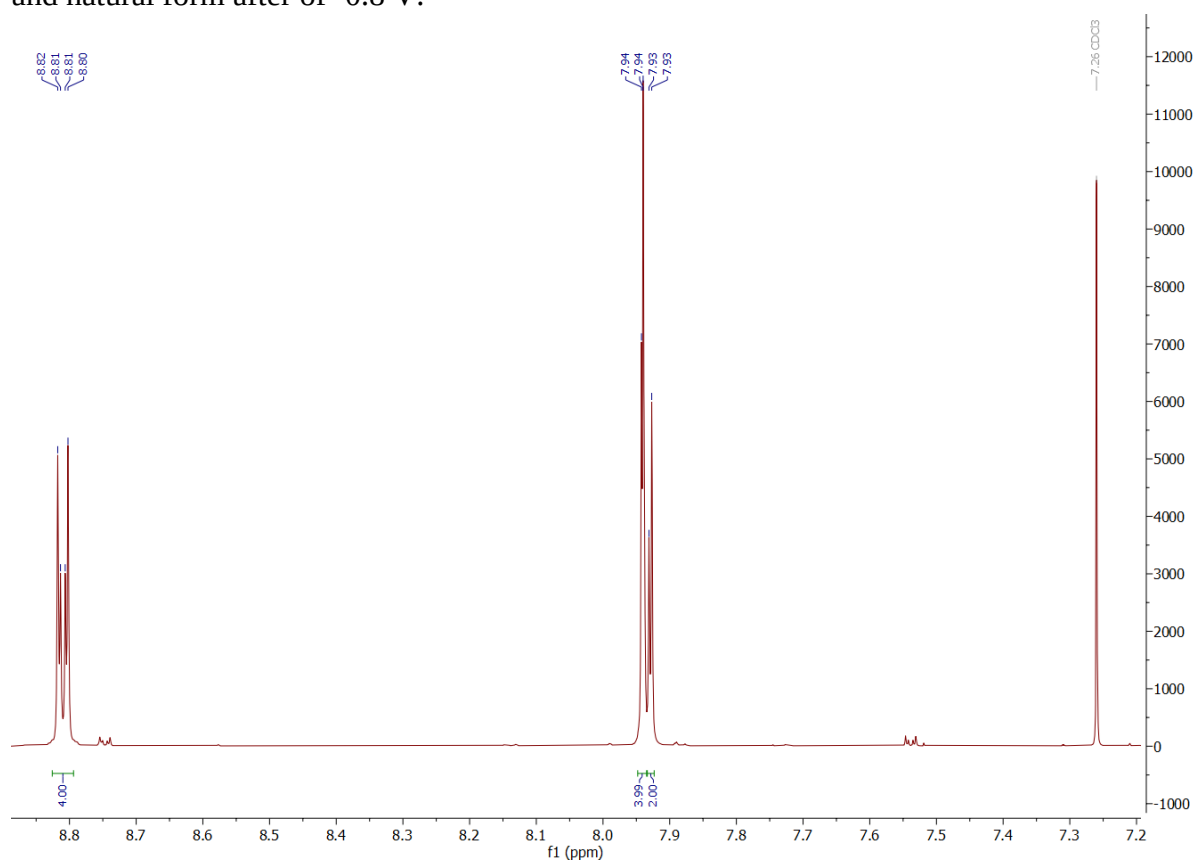


Figure S3. ¹H NMR spectra of compound **A** in CDCl₃

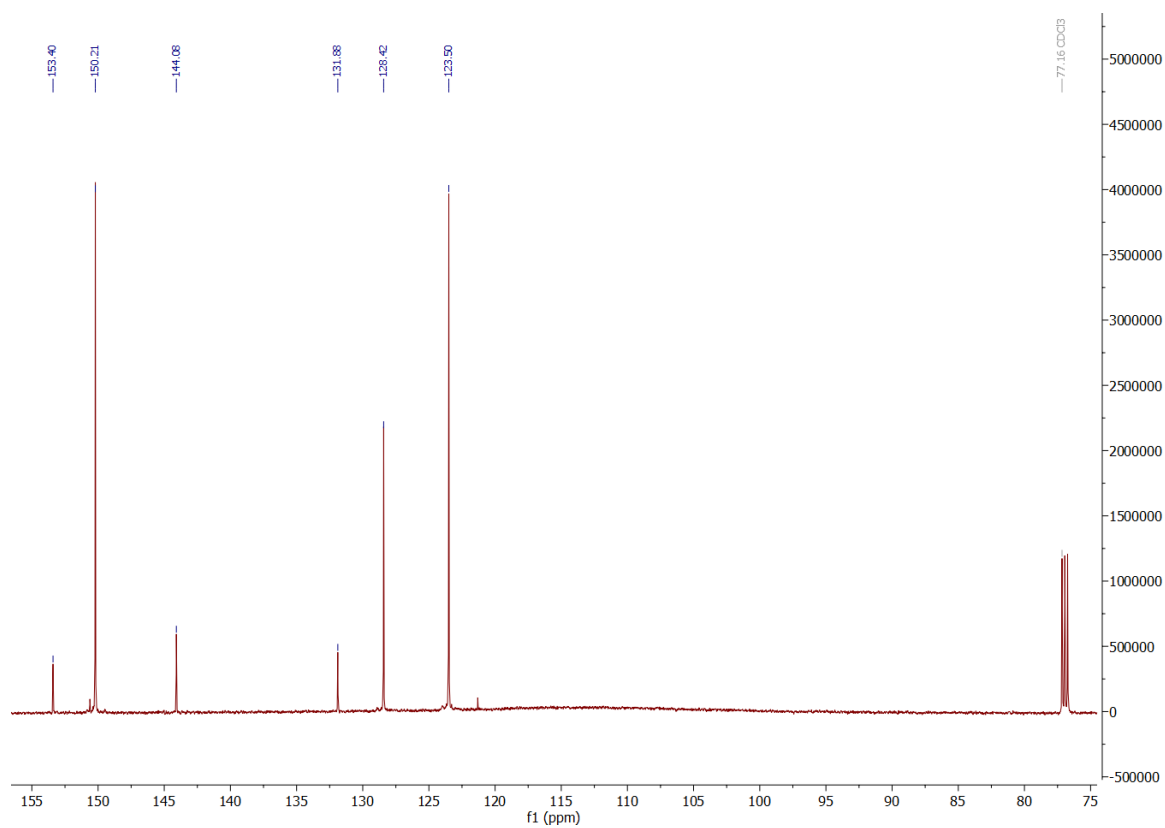


Figure S4. ^{13}C NMR spectra of compound **A** in CDCl_3

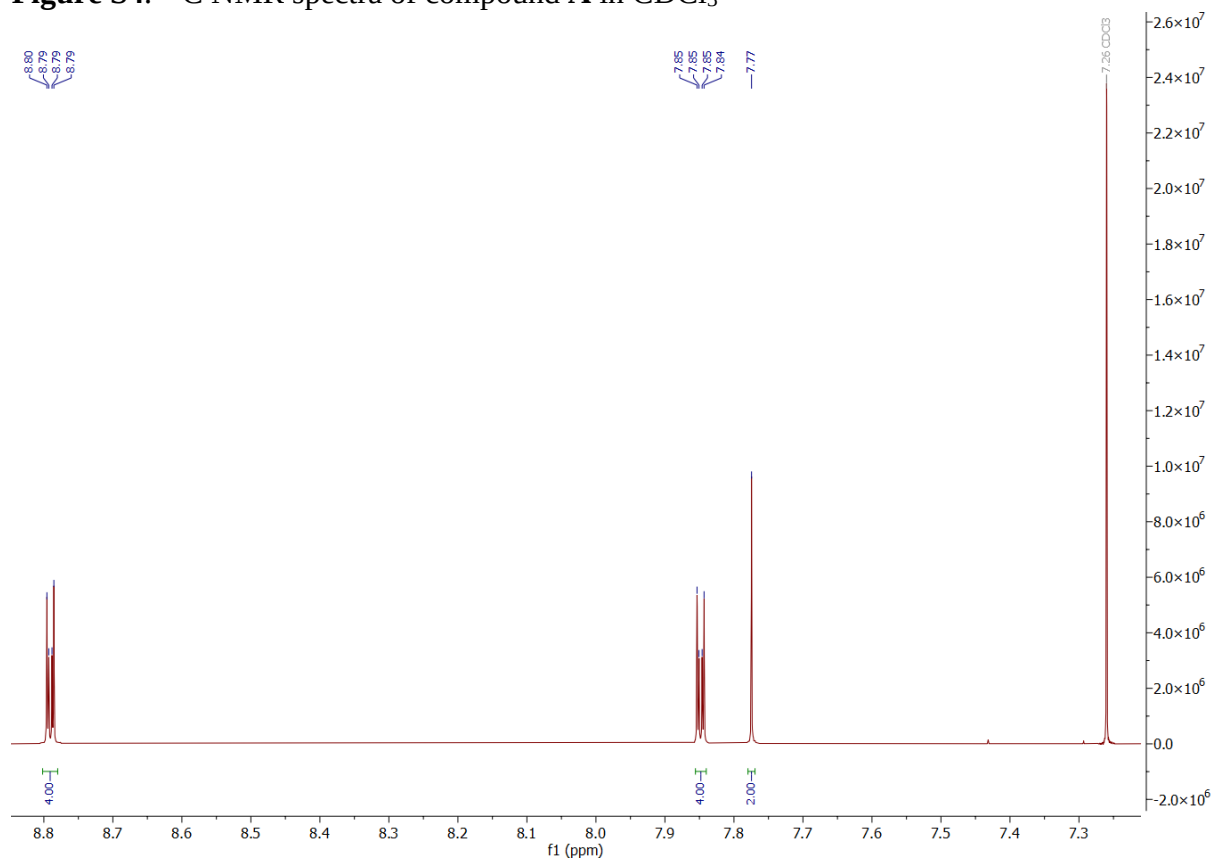


Figure S5. ^1H NMR spectra of compound **B** in CDCl_3

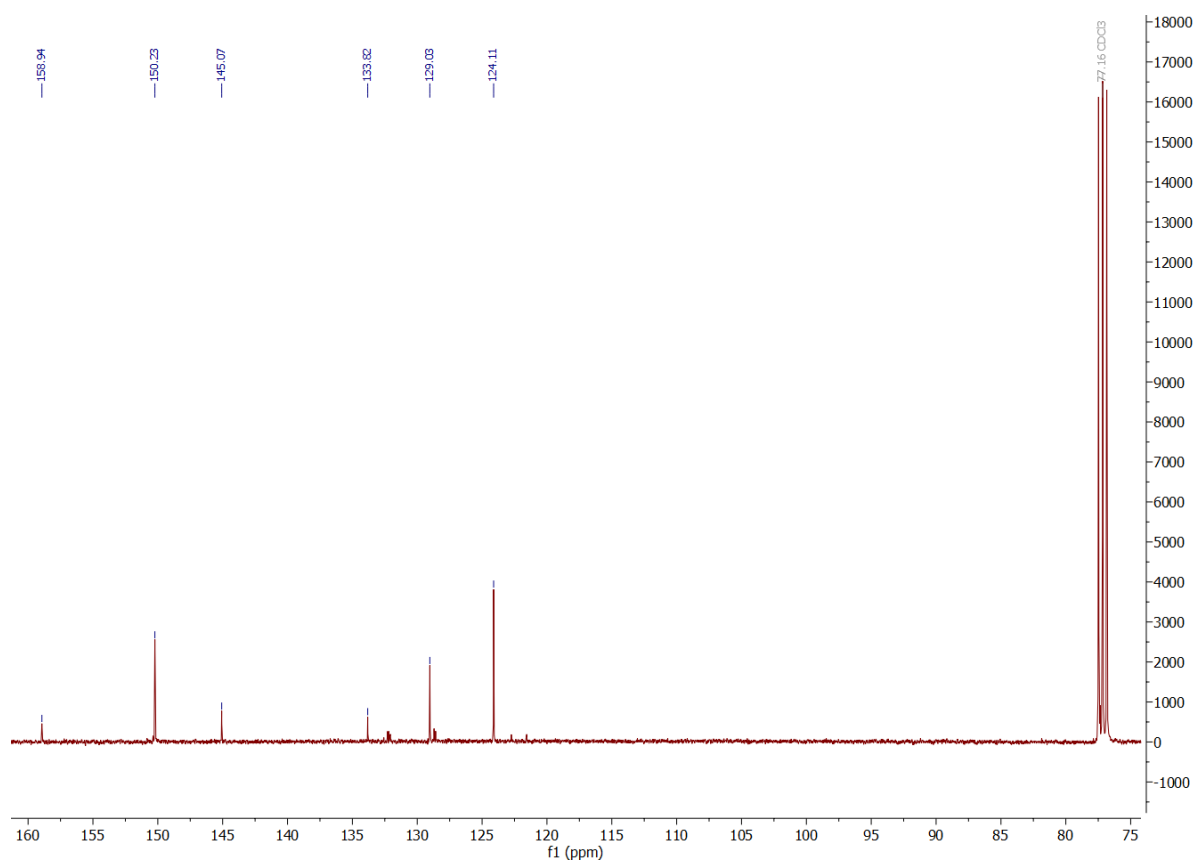


Figure S6. ^{13}C NMR spectra of compound **B** in CDCl_3

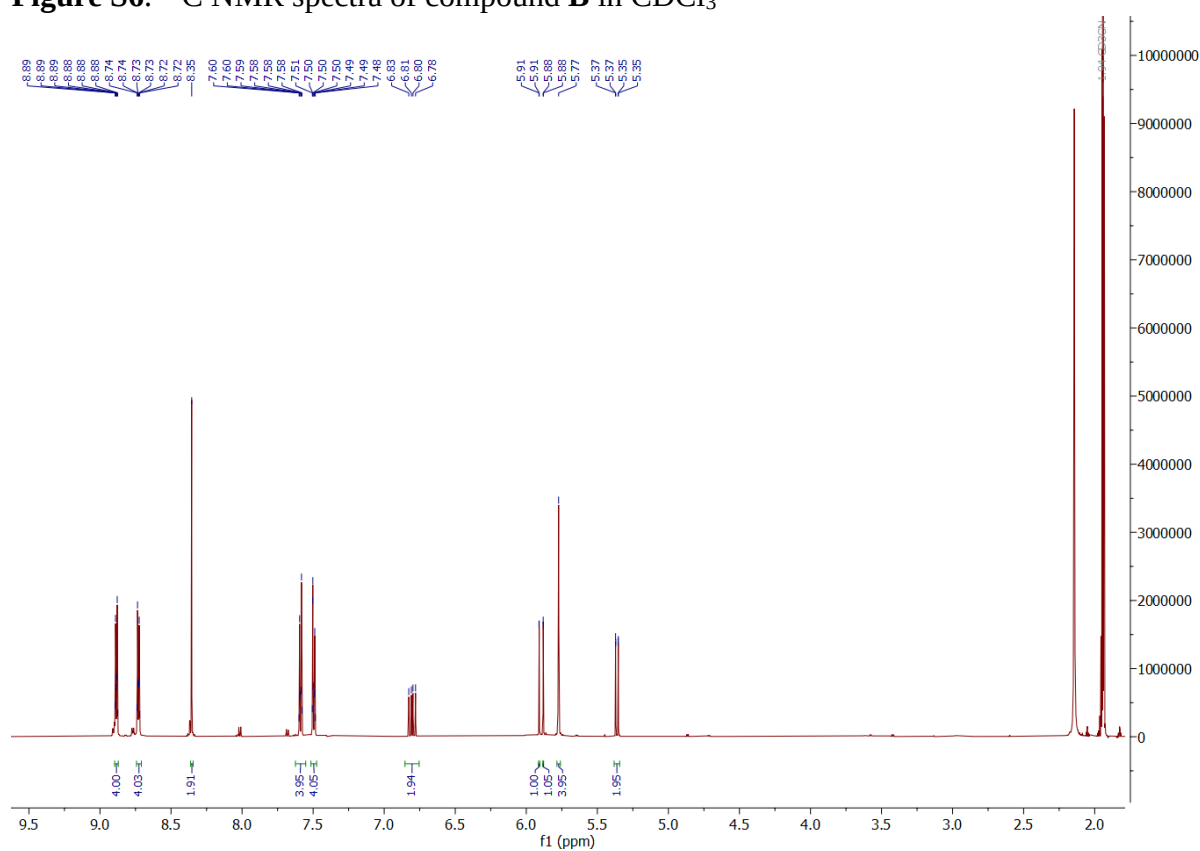


Figure S7. ^1H NMR spectra of compound **1** in CD_3CN

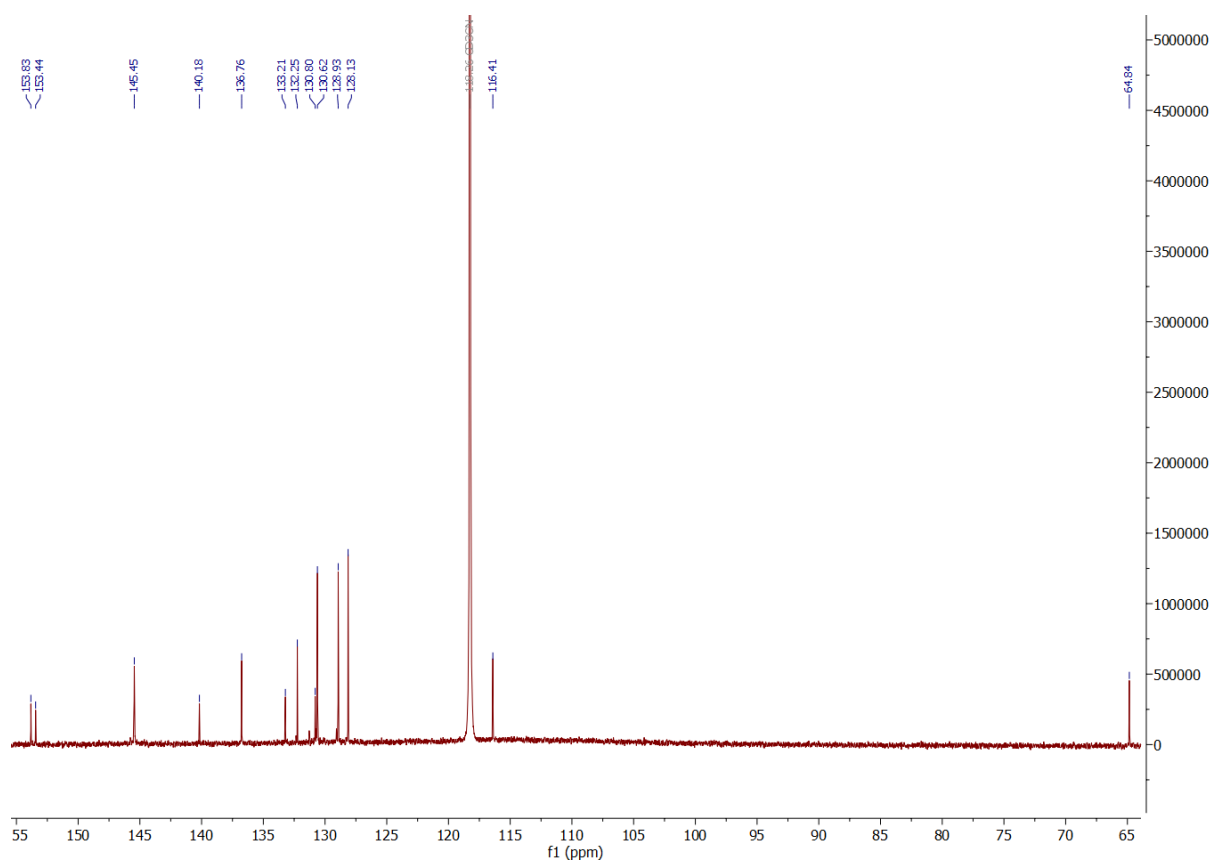


Figure S8. ¹³C NMR spectra of compound **1** in CD₃CN

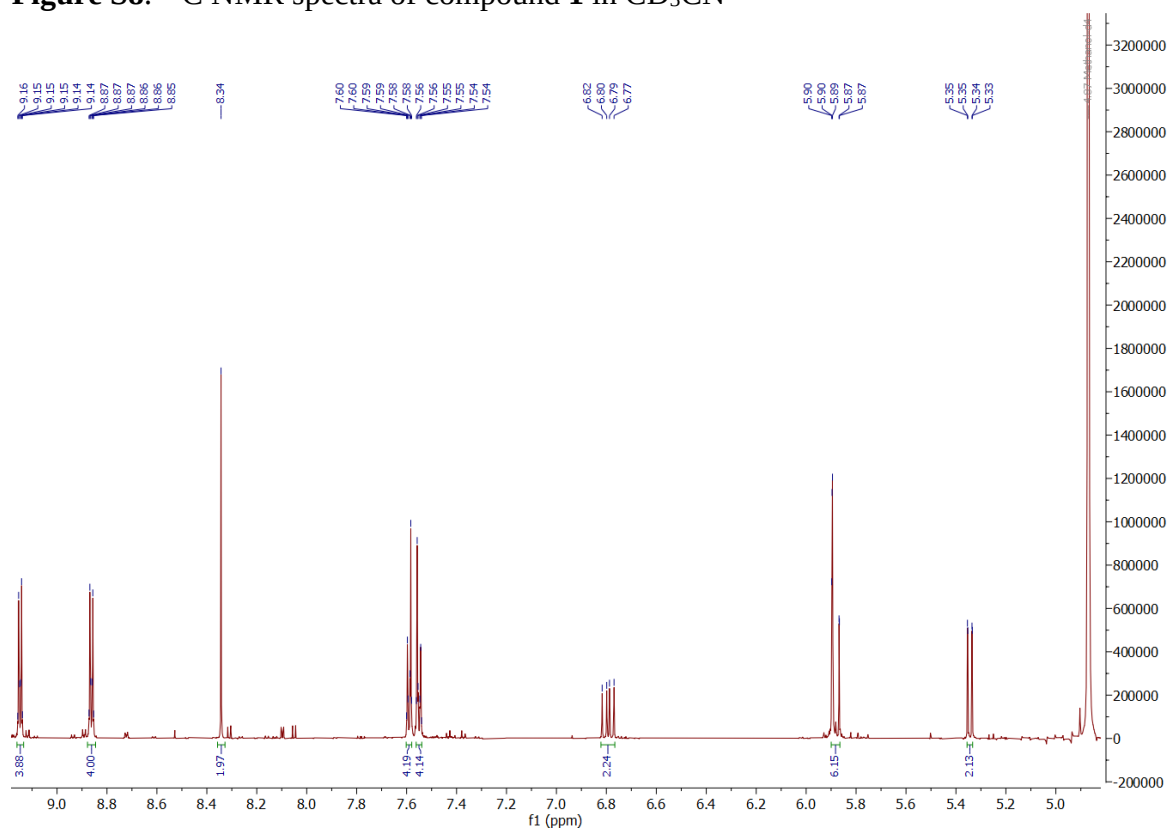


Figure S9. ¹H NMR spectra of compound **2** in CD₃OD

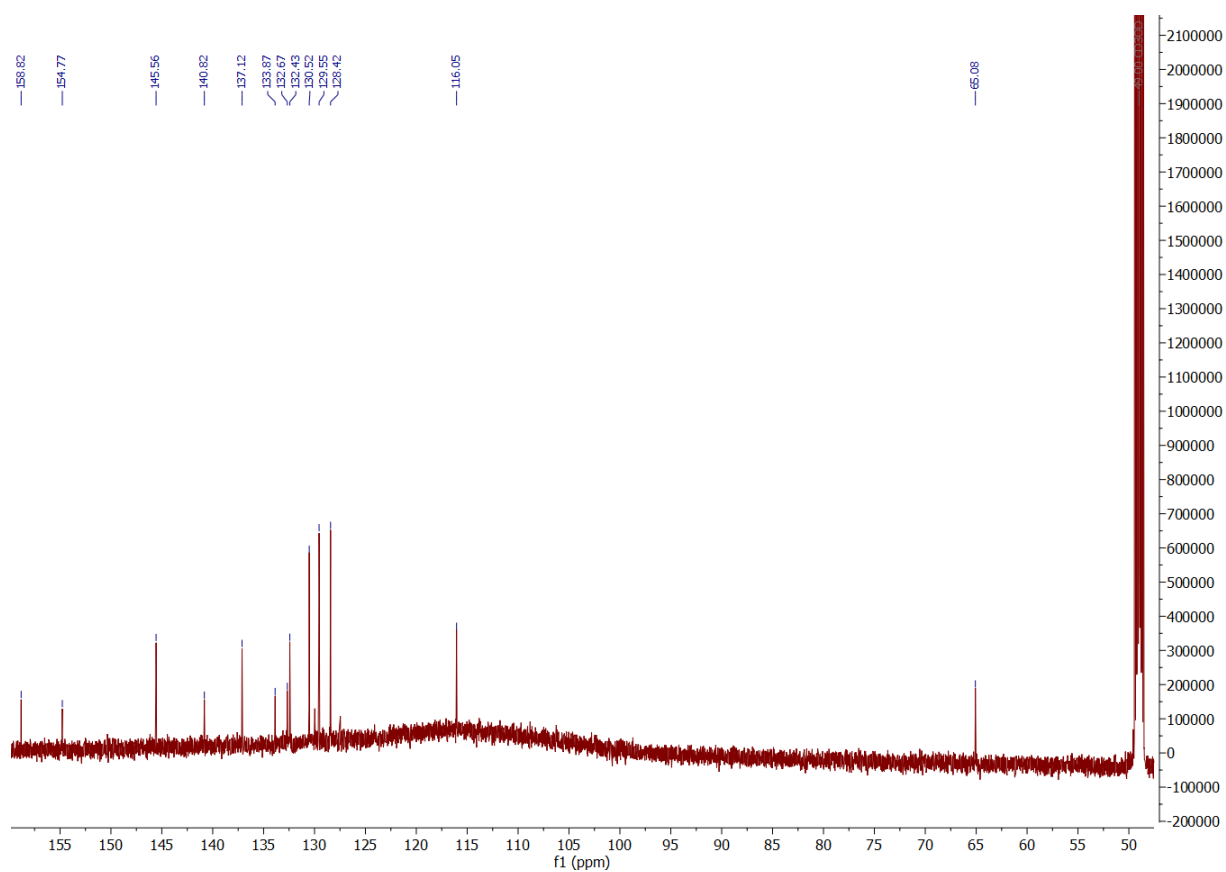


Figure S10. ¹³C NMR spectra of compound 2 in CD₃OD

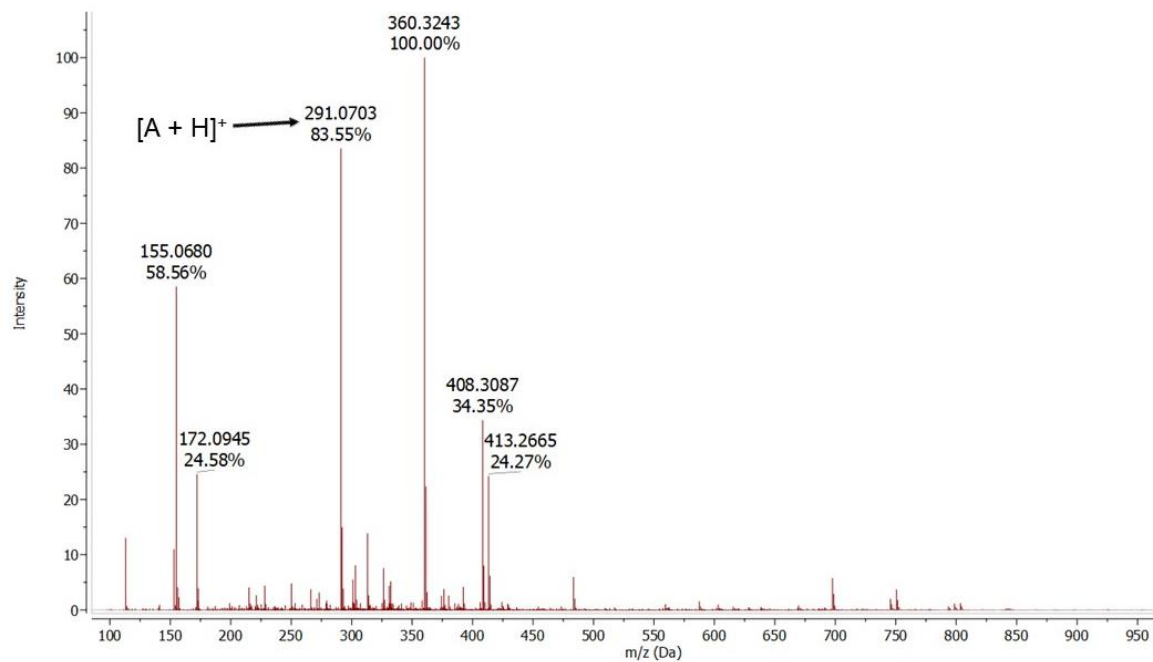


Figure S11. HR-ESI-MS spectra of compound A

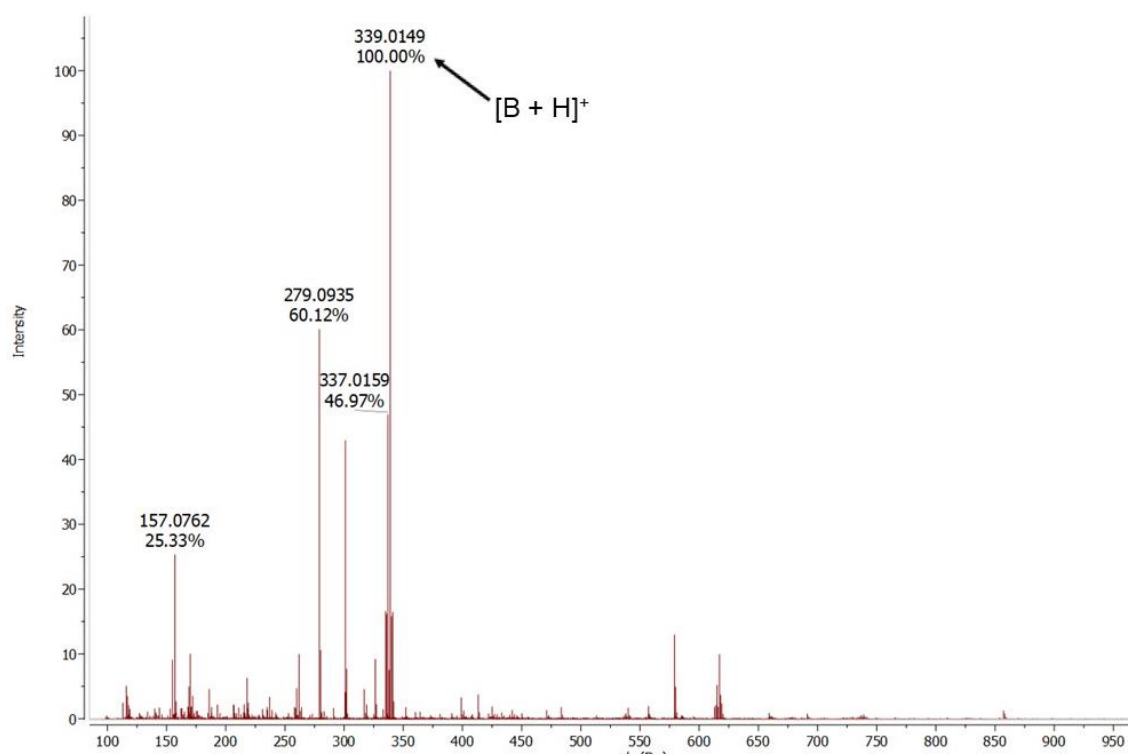


Figure S12. HR-ESI-MS spectra of compound **B**

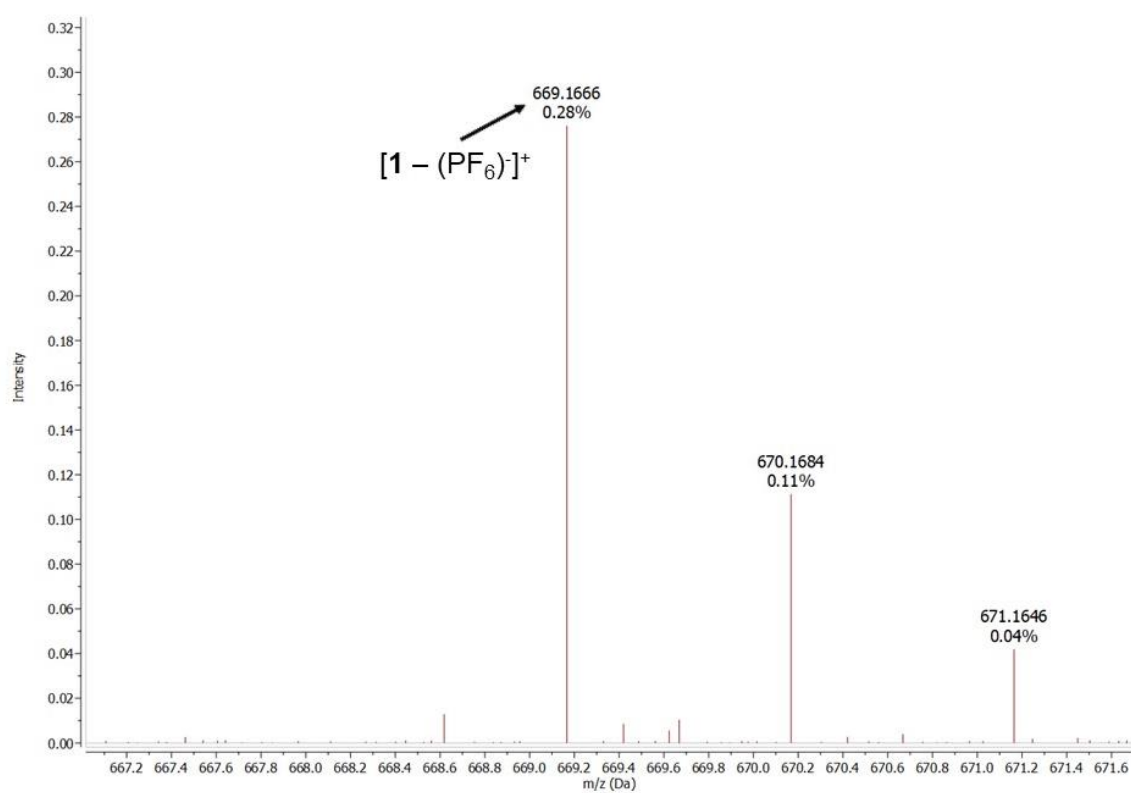


Figure S13. HR-ESI-MS spectra of compound **1**

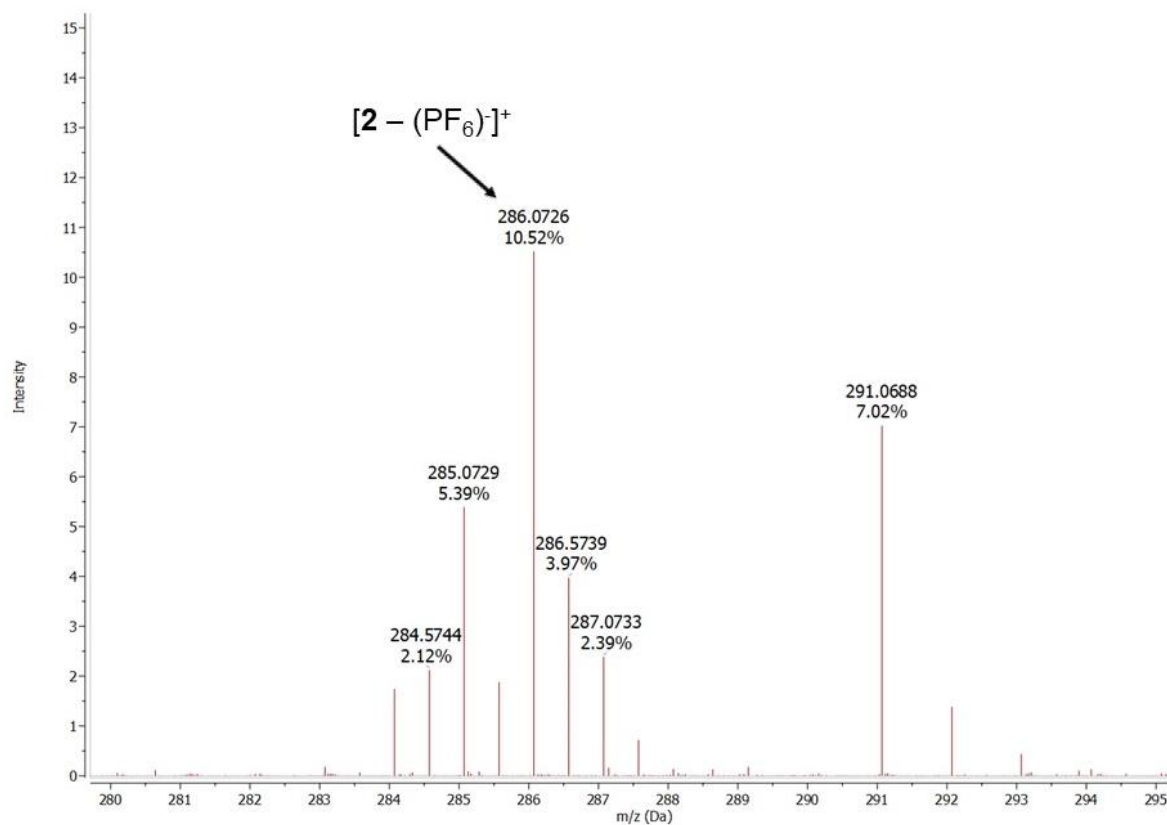
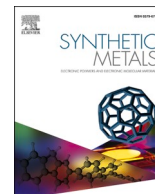


Figure S14. HR-ESI-MS spectra of compound 2

References

- 1 M. Wałęsa-Chorab and W. Skene, *Electron. Mater.*, 2020, **1**, 40–53.
- 2 J. Kim, J. You, B. Kim, T. Park and E. Kim, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4168–4173.
- 3 J. Kim, Y. Kim and E. Kim, *Macromol. Res.*, 2009, **17**, 791–796.
- 4 B. Ding, H. Gao, C. Wang and X. Ma, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 3154–3157.



Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications

Radosław Banasz, Monika Wałęsa-Chorab^{*}

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań 61-614, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Electrochromism
Viologen
Electropolymerization
Benzothiadiazole
Triphenylamine
Benzoselenadiazole

ABSTRACT

Two novel linear pyridine derivatives containing benzothiadiazole (BTZ) (**A**) and benzoselenadiazole (BSeZ) (**B**) cores functionalized by triphenylamine (TPA) group, and their corresponding pyridinium salts with hexyl chains **1** and **2**, were synthesized and characterized by spectroscopic, electrochemical, and spectroelectrochemical methods. The pyridine derivatives **A** and **B** were successfully electropolymerized onto the ITO electrode, obtaining as a result thin polymer films (**poly-A** and **poly-B**) with promising optical properties, including multicolor switching, good optical contrast and electrochromic stability. **Poly-A** and **poly-B** exhibited three reversible color changes (beige $\leftrightarrow$ orange $\leftrightarrow$ green-grey) and their electrochromic stability, response times and optical contrasts were defined. In contrast, the pyridinium salts exhibited a higher number of redox processes, showing multielectrochromic properties with up to five distinct and reversible color changes (yellow $\leftrightarrow$ purple or slightly pink $\leftrightarrow$ colorless $\leftrightarrow$ orange $\leftrightarrow$ grey), corresponding to occurring suitable redox forms. This study presents the example of pyridinium salts exhibiting multielectrochromism. Both polymeric pyridine derivatives and pyridinium salts indicate promising optical properties for using them as the active materials in electrochromic applications.

1. Introduction

In recent years, the systems in which an electron-rich donor is connected with an electron-deficient acceptor (donor-acceptor systems) attract considerable attention due to their various applications, especially in organic electronics and materials science [1–5]. Such systems can be further modified by incorporating pyridine moieties [6–8]. Structural modification through transforming pyridine derivatives into organic salts such as viologens opened new pathways for applications in organic electronics applications [9,10]. To enhance optical contrast and control redox behavior, the applying of donor–acceptor (D–A) moieties has become a widely adopted strategy [11,12]. Strong acceptor units such as benzothiadiazole (BTZ) and benzoselenadiazole (BSeZ) in combination with electron-rich donors like triphenylamine (TPA) are recently demonstrated in organic electronics research [13–16]. These systems could be extended by incorporating pyridine rings and formation the pyridinium salts in the context of rich applications, such as ionic liquids [17], fluorescent biosensor [18], biological applications [19], electronic devices [20] and so on.

So far, pyridine derivatives and pyridinium salts have been

investigated for electrochromic applications [21–23]. Electrochromic materials are able to change the color as a result an electrochemical redox reaction and the color change should be reversible. In addition, multielectrochromism involves reversible switching among multiple distinct colors. This phenomenon is observed in various classes of materials, such as conductive polymers [24,25], donor-acceptor molecular systems [26,27], transition metal complexes [28], hybrid materials [29, 30], inorganic compounds [31,32] and viologens [33,34]. It is also possible to create multiply colored electrochromic films by combining two or more electrochromic materials into a single film [35]. Multi-electrochromic materials can find applications in different device types such as flexible electrochromic pixel displays [36–38], multi-functional smart windows [39,40], smart fabrics [41,42] or optical filters [43,44]. None of pyridine derivatives or pyridinium salts with benzothiadiazole connected to triphenylamine were tested for electrochromic applications. Pyridine derivatives with benzothiadiazole and benzoselenadiazole cores and the pyridinium salts linked to a triphenylamine group containing a simple hexyl group have never been reported before. There are few articles on the study of pyridinium salts and derivatives containing the TPA-BTZ-py system with modification of the pyridinium ring

^{*} Corresponding author.

E-mail address: mchorab@amu.edu.pl (M. Wałęsa-Chorab).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2025.117967>

Received 13 August 2025; Received in revised form 10 September 2025; Accepted 12 September 2025

Available online 13 September 2025

0379-6779/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

and such systems have been investigated for determination of β -glucosidase activity [45], photodynamic antibacterial experiments [46], targeting drugs [47], solar cells [48], or for medical therapy for chronic wound management [49].

In this paper, we report the synthesis and electrochromic properties of a new group of electroactive materials based on linear pyridine derivatives and their pyridinium salts. Two linear donor–acceptor compounds containing benzothiadiazole (A) and benzoselenadiazole (B) cores, as well as their corresponding pyridinium salts **1** and **2** have been designed and obtained. These molecules contain a triphenylamine moiety as the electron-donating group and the hexyl chain to functionalize the molecules, giving them viologen-type behavior.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

Two linear pyridine derivatives with benzothiadiazole (A) and benzoselenadiazole (B) cores and the pyridinium salts (**1** and **2**) linked to the triphenylamine group and the hexyl chain were designed and synthesized according to the synthetic route presented in Fig. 1.

In the first step 4,7-dibromo derivatives of benzothiadiazole and benzoselenadiazole were coupled with 4-pyridinylboronic acid to give the corresponding bromo derivatives containing a pyridine ring directly connected to benzothiadiazole [46,50,51] or benzoselenadiazole moiety. This was done by palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura coupling reaction using the mixture of 1,4-dioxane/water in 3:1 (v/v) ratio as a solvent. The reaction was carried out at 90 °C under an argon atmosphere for 72 h. In the second step, the obtained monoderivatives were reacted with 4-(diphenylamine)phenylboronic acid giving compounds A and B. Subsequently, the new non-symmetrical pyridinium salts **1** and **2** were prepared by the microwave-assisted alkylation reaction between pyridine derivatives (A or B) and 1-iodohexane. Compared to slower conventional methods, microwave-assisted synthesis significantly speeds up the reaction time and increases the yield of compounds [52]. The ion exchange reaction was carried out to replace I^- anions with PF_6^- in order to avoid signals derived from electrochemical reaction of redox couple iodide/tri-iodide which could cause interference in investigation of pyridinium compounds [53]. The formula and purity of the products at each stage of the synthesis were verified by NMR spectroscopy as well as HR-ESI-MS analysis. The corresponding spectra are shown in

Figs. S1–S17.

2.2. Electrochemical and spectroelectrochemical properties of viologens 1 and 2

The measurements were done in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) in dichloromethane as a supporting electrolyte using a platinum working electrode (diameter: $\varnothing = 3$ mm), non-aqueous Ag/Ag⁺ reference electrode and a platinum wire as a counter electrode. Ferrocene was used as an external standard and the voltammograms were calibrated against a ferrocene/ferrocenium couple ($E_{1/2\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0.46$ V vs. SCE in 0.1 M TBAPF₆ in dichloromethane or ($E_{1/2\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0.38$ V vs. SCE in 0.1 M TBAPF₆ in propylene carbonate)[54]. To understand the redox behaviour of the salts with benzothiadiazole or benzoselenadiazole cores connected to TPA group, the cyclic voltammetry method was performed (Fig. 2). Pyridinium salts, such as viologens can easily undergo electroreduction to form radical species in electrochemical reduction range [55,56]. The pyridinium salt **1** exhibited one oxidation/reduction peak at a half-wave potential of +0.78 V vs SCE ($E_{\text{pa}} = +0.83$ V, $E_{\text{pc}} = +0.72$ V). The pyridinium salt **2** containing benzoselenadiazole moiety undergo oxidation/reduction process at the half-wave potential $E_{1/2} = +0.65$ V. The oxidation process occurs at $E_{\text{pa}} = +0.7$ V, which is related to the formation of radical cation upon oxidation in triphenylamine, while the reduction process observed in the reverse scan at $E_{\text{pc}} = +0.59$ V corresponds to the restoration of the neutral form. The less negative half-wave potential of selenium derivative in comparison to sulfur one is probably caused by different energies of HOMO levels. Selenium analogues are known to exhibit a smaller band gap, likely due to greater hybridization of the energy levels of the donor and acceptor fragments with the bulky selenium atom [57,58].

Pyridinium salts undergo three electroreduction processes. For example, in the case of **1** the first reduction process occurs at $E_{\text{pc}1} = -1.1$ V, which is related to the electroreduction of the cation form of the pyridinium salt to radical species, while the second reduction process at $E_{\text{pc}2} = -1.34$ V corresponds to the process in which an electron-accepting unit (benzothiadiazole) undergoes a one-step irreversible reduction leading to formation of a corresponding radical anion [59–61]. The third reduction occurs at $E_{\text{pc}3} = -1.71$ V, which is the result of the introduction of an additional electron accepting moieties into structure to form a dianion (Fig. 3) [62]. Pyridinium salt with benzoselenadiazole

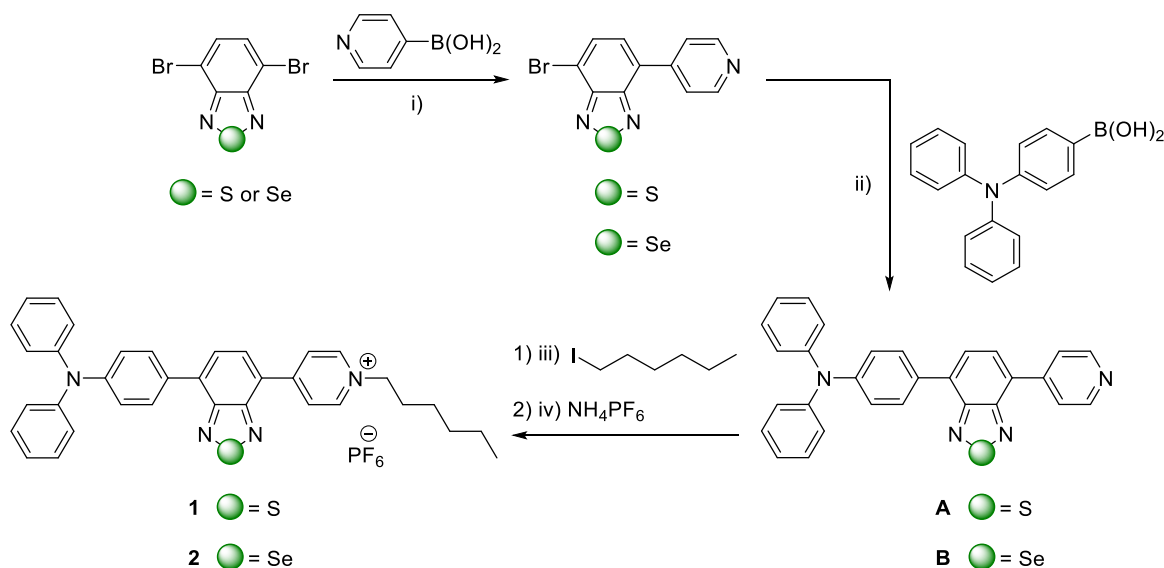


Fig. 1. The synthesis scheme of the tested linear pyridine derivatives (A and B) and pyridinium salts with benzothiadiazole (**1**) and benzoselenadiazole (**2**) cores. Reaction conditions: (i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, 1,4-dioxane/H₂O, 90 °C, 72 h; (ii) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF/H₂O, 1) (iii) acetonitrile/DMF, 135 °C, 2 h, microwave reactor; (2) (iv) NH₄PF_{6(aq)} 25 °C, 24 h, acetonitrile/H₂O.

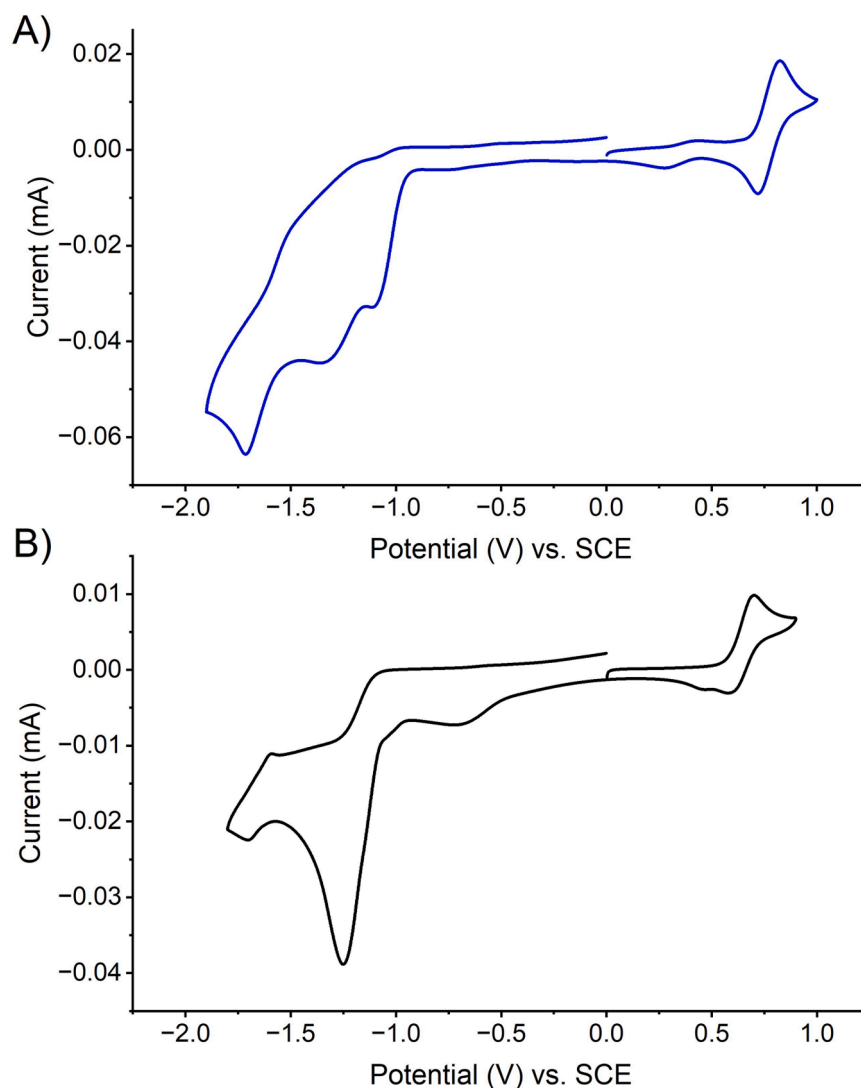


Fig. 2. Cyclic voltammograms of pyridinium salts: A) 1, B) 2 measured in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in propylene carbonate as a supporting electrolyte at 100 mV s⁻¹.

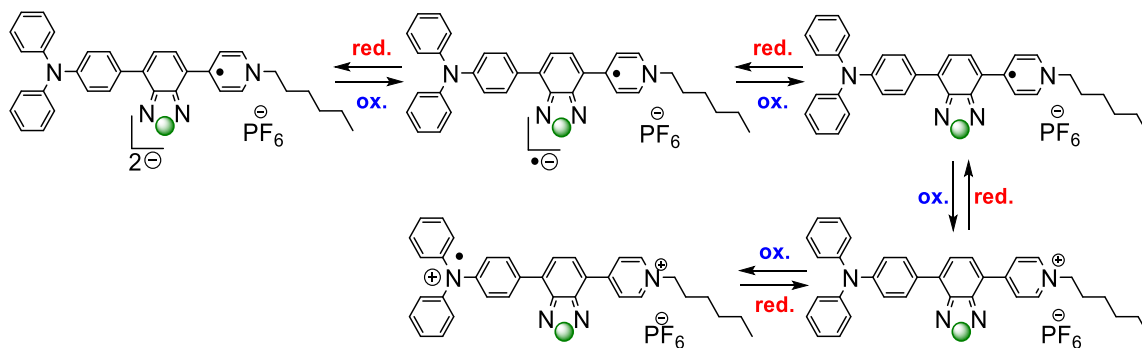


Fig. 3. Mechanism of formation of different redox states in linear pyridinium salts with benzothiadiazole and benzoselenadiazole cores (red. – reduction, ox. – oxidation).

core 2 exhibited first irreversible reduction located at $E_{pc1} = -0.7$ V derived from formation of radical species in pyridine ring, second reduction quasi-reversible process at $E_{pc2} = -1.25$ V and third at $E_{pc3} = -1.70$ V corresponds to two-step reduction process leading to the formation of the radical anion and dianion, respectively [63].

Spectroelectrochemical measurements were carried out in

anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in propylene carbonate using a commercially available honeycomb electrode (Fig. 4). In the cation state at 0 V 1 exhibits two main absorption bands with maxima at 307 nm and 485 nm and therefore it is orange. During the oxidation of 1, at potential of +1.0 V the absorption band at 485 nm diminished and new absorption band 765 nm appeared. The color of the

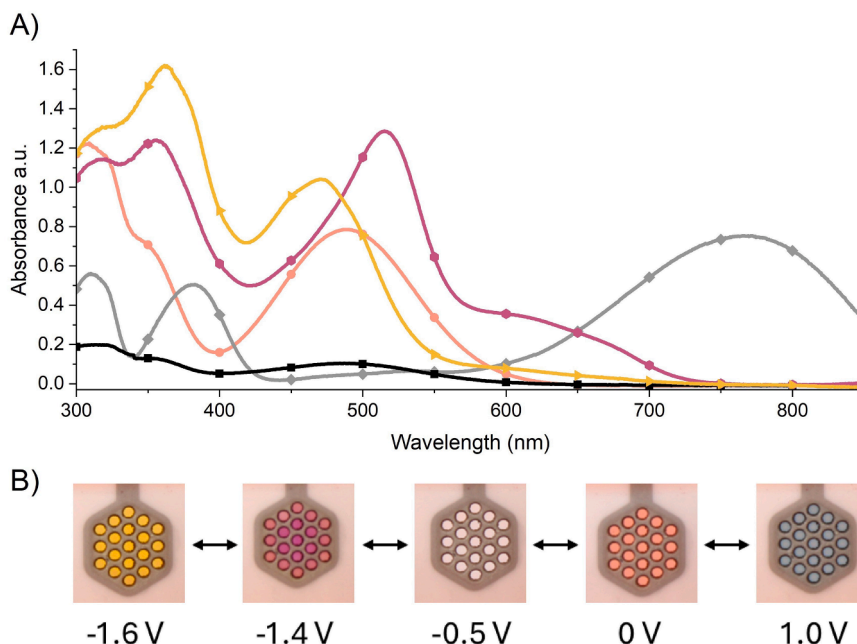


Fig. 4. A) Spectral changes of pyridinium salt (1) measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in propylene carbonate as the supporting electrolyte, in a function of potential: 0 V (●), +1.0 V (●), -0.5 V (■), -1.4 V (●), -1.6 V (▲) held for 30 s per potential. B) photographs showing the compound in different redox states depending on the applied potential.

solution changed from orange to grey. Further, after applying a negative potential of -0.5 V discoloration was observed with the disappearance of the absorption band in the visible range. Applying the potential in the range from -0.5 V to -1.4 V resulted in the formation of the new absorption bands with the maxima at 513 nm and 355 nm. This was the result of reduction BTZ core and formation of the BTZ radical anion. This was accompanied by a color change from colorless to purple. The fifth color (yellow) was noticed when the potential in the range from -1.4 V to -1.6 V was applied. This is related to the formation of dianion form of

BTZ core.

The spectroelectrochemical measurement for the **2** with a benzose-lenadiazole group was done in a similar way to compound **1** (Fig. 5). The cationic form was orange in a solution at 0 V and exhibited absorption bands in the visible range with maxima at 340 nm and 500 nm. After applying a positive voltage up to +1.2 V, grey color was observed when the radical cation on TPA group was formed. This process was associated with the disappearance of the absorption band in the visible range at 500 nm and formation of an absorption band at 770 nm. Another redox

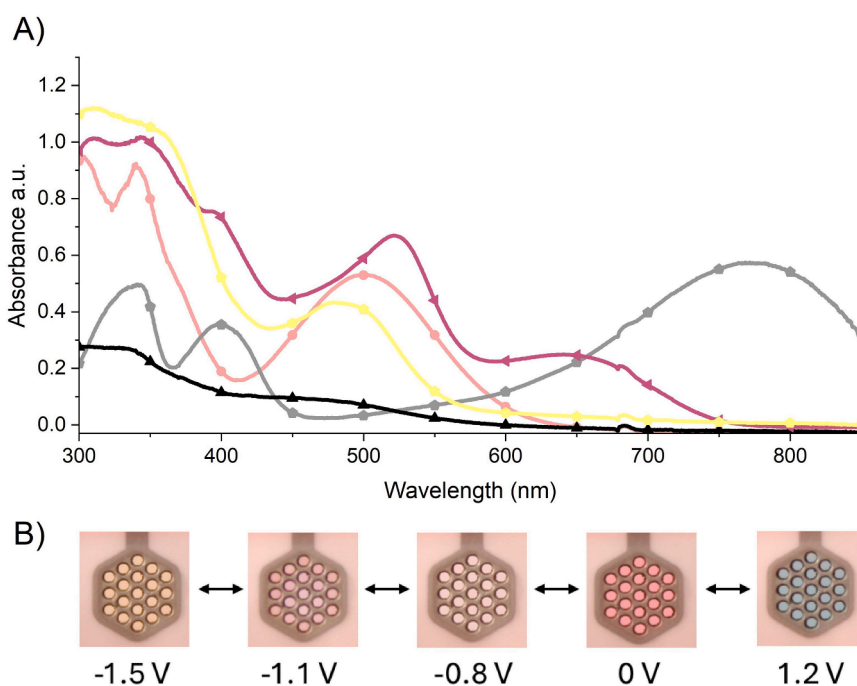


Fig. 5. A) Spectral changes of pyridinium salt (2) measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in propylene carbonate as the supporting electrolyte, in a function of potential: 0 V (●), +1.2 V (●), -0.8 V (■), -1.4 V (●), -1.5 V (▲) held for 30 s per potential. B) photographs showing the compound in different redox states depending on the applied potential.

process of **2** located at -1.1 V was assigned to the formation of the radical anion at benzoselenadiazole core. When the potential in the range from -1.1 V to -1.5 V was applied the visible color change from slightly pink to yellow was observed and it was accompanied by shifting the absorption band from 520 nm to 485 nm. Both salts exhibited multielectrochromic behavior, displaying up to five distinct and reversible colors, which correspond to the formation of multiple redox states.

2.3. Electrochemical properties of pyridine derivatives A and B

Electrochemical properties of **A** containing benzothiadiazole core and **B** containing benzoselenadiazole unit were investigated via cyclic voltammetry (Fig. 6). The electrochemical properties of pyridine derivatives **A** and **B** were measured similarly as compounds **1** and **2** (Fig. 2). The pyridine derivative **A** was found to undergo the oxidation at

the potential of $+0.91$ V vs SCE, while the electrochemical oxidation of **B** occurs at slightly less positive potential of $+0.89$ V. This was related to the oxidation of triphenylamine group and formation of radical cation [64,65].

According to the oxidative electropolymerization mechanism of derivatives containing triphenylamine (TPA), applying the appropriate potential involves the generation of a radical cation upon one-electron oxidation of the TPA group. Subsequently, dimerization of these radical cations occurs and the further oxidation of the triphenylamine units leads to the extension of the main chain and the formation of a polymer layer [65–67]. It has been observed that the ability of triphenylamine derivatives to electropolymerization depends largely on the molecular structure and the amount of charge in the 4' position of the triphenylamine radical cation [65]. As seen in Fig. 6 both **A** and **B** undergo oxidative electropolymerization during multiple oxidation/reduction cycles. The electropolymerization of **A** and **B** lead to deposition of the

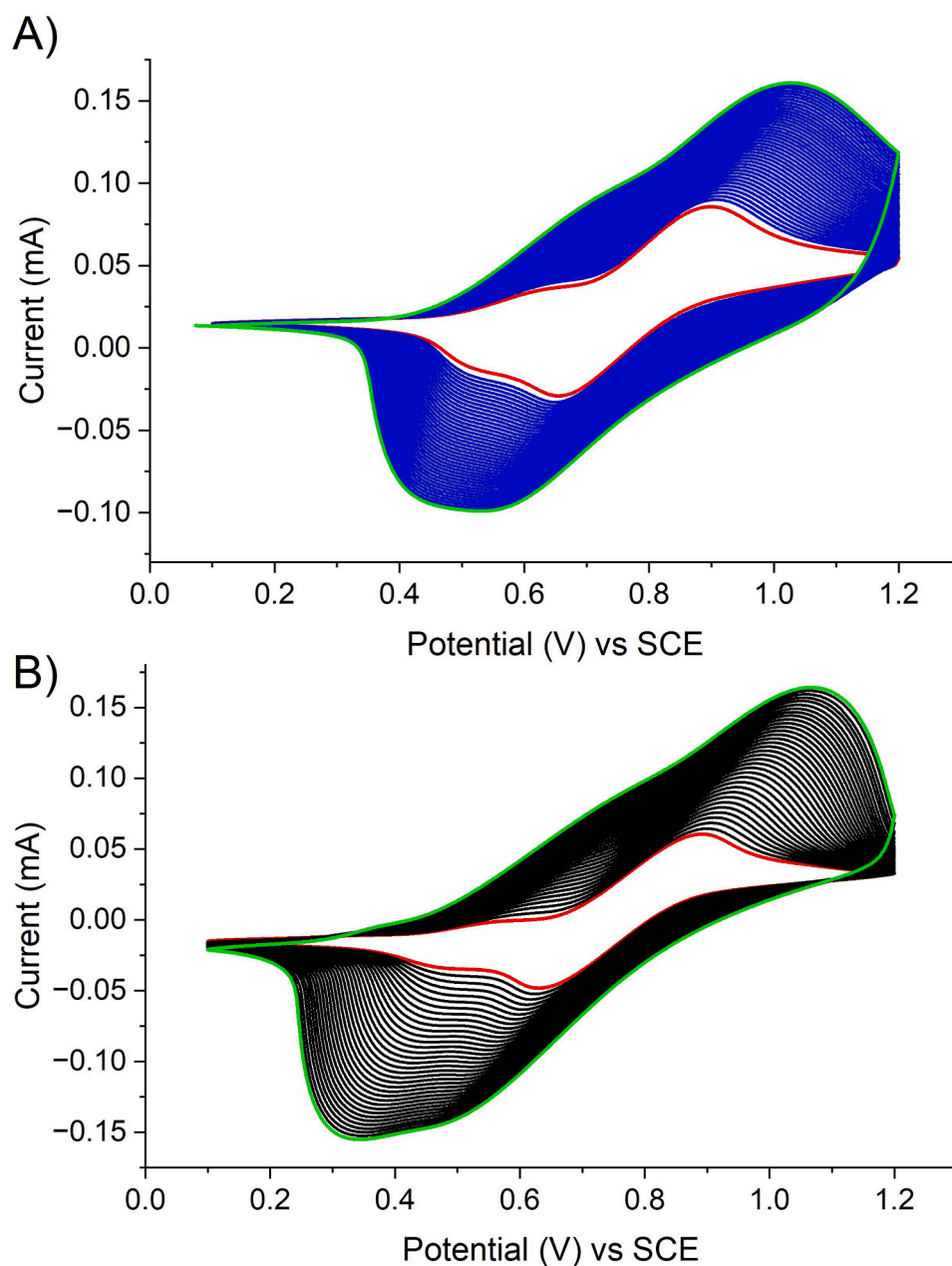


Fig. 6. Electropolymerization of pyridinium derivatives **A** (A) and **B** (B) on platinum working electrode by 35 repeated CVs at scan rate 100 mV s^{-1} , measured in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as a supporting electrolyte.

thin polymeric films of **poly-A** and **poly-B**, respectively on the working electrode. This was confirmed by the increasing current intensity with each redox cycle. After 35 oxidation/reduction cycles at 100 mV s^{-1} , the brownish, thin, insoluble layers of **poly-A** and **poly-B** were obtained. This number of CV cycles was sufficient to cover the electrode surface and obtain a polymer layer visible with the naked eye, and when deposited on ITO electrode, showing the distinct color change during the electrochemical process, which can be tracked visually. The electrochemical properties of both polymers immobilized on the platinum working electrode were further investigated in the monomer-free supporting electrolyte by cyclic voltammetry. The formed polymers were washed with dichloromethane to remove the unreacted monomers and immediately used for further measurements. As seen in Fig. 7A the **poly-A** exhibits two one-electron electrooxidation processes corresponding to formation of radical cation in TPB group at approximately $+0.77 \text{ V}$ which overlap with a further electrooxidation of tetraphenylbenzidine group (TPB) to dication form at potential $+0.97 \text{ V}$. For **poly-B** one-electron oxidation of TPA occurred at around $+0.75 \text{ V}$ which also overlaps with the signal assigned to formation of doubly charged tetraphenylbenzidine unit (Fig. 7B)[68,69].

It was observed that with increasing scan rate, the anodic peak shifted towards more positive potentials, while the reverse peak moved towards less positive potentials. Thus, the redox process can be defined as quasi-reversible or irreversible[70]. The linear regression coefficients were $R^2 = 0.9952$ for anodic process and $R^2 = 0.9945$ for the cathodic process in the case of **poly-A** and $R^2 = 0.9918$ for anodic peak current (I_{pa}) and $R^2 = 0.9935$ for cathodic peak current (I_{pc}) for **poly-B** (Fig. 8). These linear correlations between I_{pa} and I_{pc} and the scan rate indicate that the redox processes are surface-confined, where the electroactive species are tightly attached to the electrode surface as a thin layer[71,

72]. This confirms that the polymers were successfully immobilized on the electrode surface.

2.4. Morphology of the polymer layers

To further assess the properties of the polymers the electropolymerization on indium tin oxide-coated glass slides (ITO) was done. After 35 oxidation/reduction cycles a uniform polymeric film of **poly-A** or **poly-B** were deposited on ITO-coated electrode ($R_s = 8\text{--}12 \Omega$). It is known that the morphology of the polymer layer depends on the type of substrate used for polymerization, particularly its conductivity[73,74]. The ITO substrate was chosen for morphology characterization because it is directly related to the use of polymers in electrochromic devices. To investigate their morphology scanning electron microscopy (SEM) (Fig. 9 and Fig. S18) and atomic force microscopy (AFM) measurements (Fig. S19) were performed.

As seen in Fig. 9 the surface of the electrodes was completely covered with polymers, and the polymer layers are smooth and homogenous without any cracks or pinholes. Film thickness was calculated based on the data recorded by AFM measurements. This was done by mechanically scratching the sample and measuring the step-high difference between the ITO electrode surface and the polymer surface. The average thickness was determined to be approximately $\sim 770 \text{ nm}$ for **poly-A** and $\sim 650 \text{ nm}$ for **poly-B**. Root mean square (RMS) roughness parameter was estimated based on AFM measurement and it was calculated to be 60 nm for **poly-A** and 31 nm for **poly-B**. It is known that the roughness of the polymer surface is governed by the mechanism of nucleation of the polymer as well as deposition-growth mechanisms [75] and depends on many factors such as structure of the monomer [76], ability to formation of aggregates and solubility of monomer and oligomers produced during initial stages of electropolymerization [77]. The higher RMS roughness for **poly-A** compared to **poly-B** suggests that there is a difference in the film growth process during electropolymerization. SEM and AFM images showed that **poly-A** film has a rougher surface, while **poly-B** film is smoother and more homogeneous.

2.5. Spectroelectrochemical properties of polymeric films poly-A and poly-B

The spectroelectrochemical properties of the polymers were further investigated to check their usefulness as active materials for electrochromic applications. Both polymers were deposited on ITO-coated electrode for spectroelectrochemical measurements. As seen in Fig. 10A **poly-A** exhibited at 0 V a red color in the neutral form and it corresponded to the UV-Vis absorption spectra containing an absorption band with the maximum at 464 nm , which can be attributed to the intramolecular charge transfer (ICT) between donor and acceptor groups [78]. Afterwards, the neutral layer was electrochemically oxidized by applying gradually increasing potentials in the range from 0 V to $+0.7 \text{ V}$ to form a radical cation on the TPA group. During this process the new broad absorption band in the NIR region ($\sim 1400 \text{ nm}$) arises, which results in a color change from beige to orange[79]. This absorption band was the result of the intervalence charge transfer transition (IVCT) between the two TPA groups in TPB moiety being in two different redox states. The intramolecular charge transfer absorption band did not change during this process, indicating that the oxidation of one triphenylamine group has almost no effect on the donor-acceptor characteristics of the polymer. With further increasing the potential up to $+1.1 \text{ V}$, the new band appeared at visible range at around 840 nm and the color of the **poly-A** changed from orange to green-grey. This band was attributed to the formation of the dicationic species of the TPB unit. Similar spectroelectrochemical changes were observed for **poly-B** (Fig. 10B). In comparison to **poly-A**, **poly-B** shows a red-shift of its ICT absorption band to 490 nm . The larger atomic size of selenium and its lower electronegativity compared to sulfur results in a greater separation of the positive and negative charges during the ICT

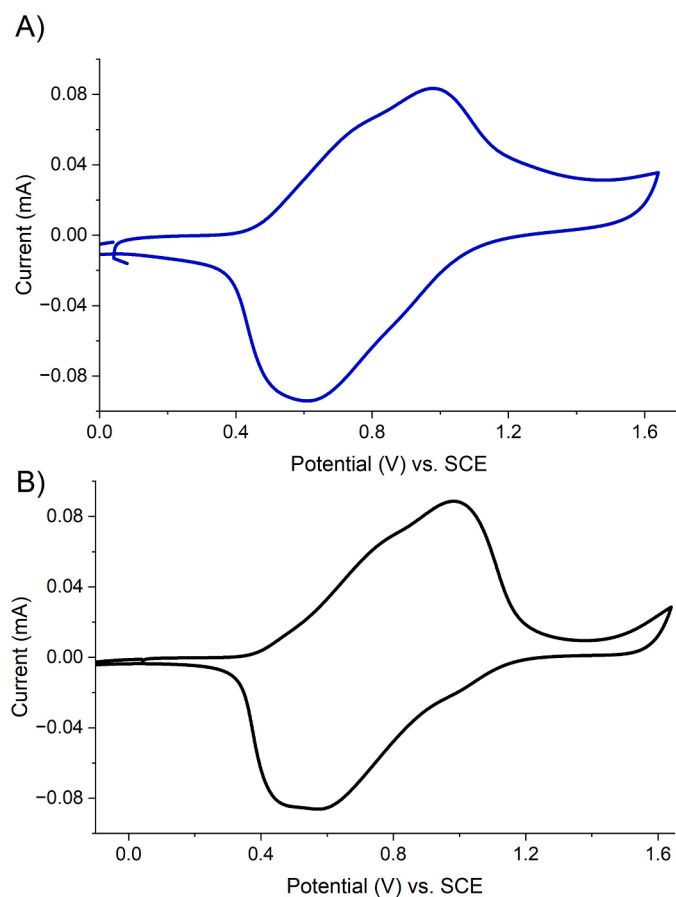


Fig. 7. Cyclic voltammograms of **poly-A** (A) and **poly-B** (B) measured in monomer-free electrolyte at the scan rate of 50 mV s^{-1} .

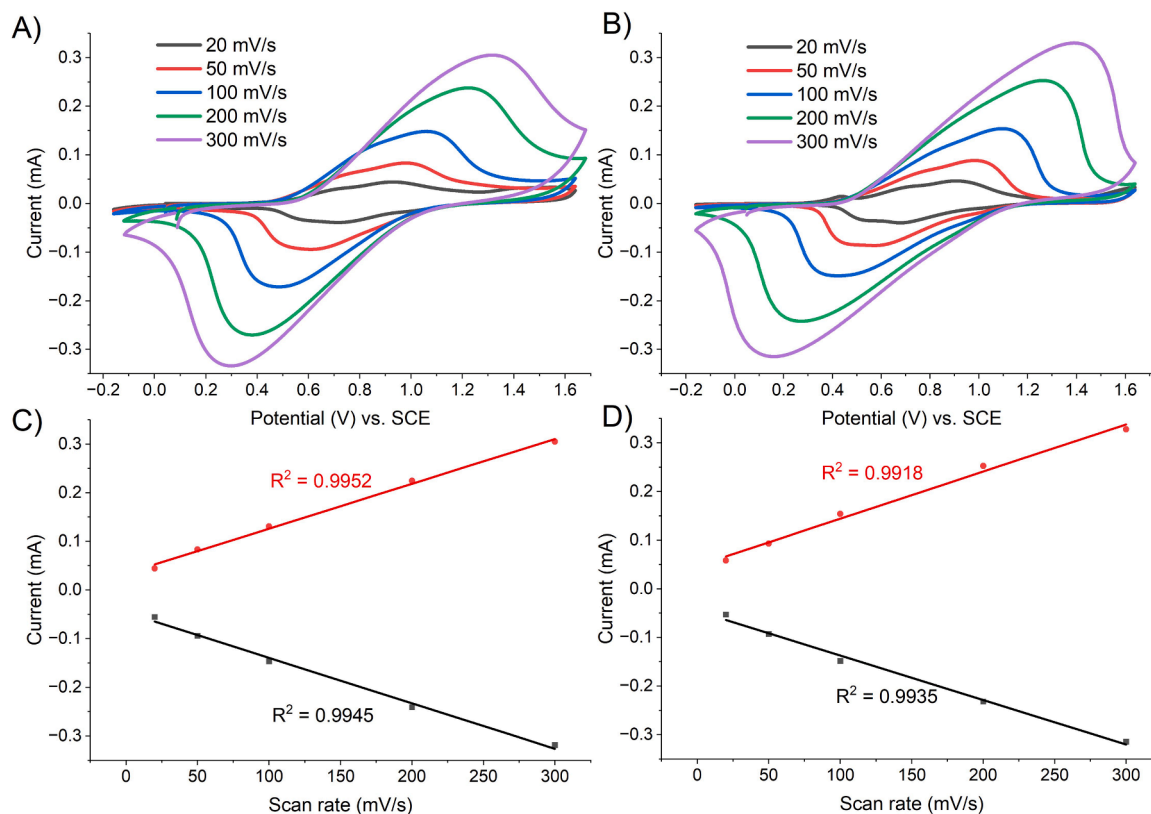


Fig. 8. Cyclic voltammetry of A) **poly-A** and B) **poly-B** at various scan rates from 20 mV s⁻¹ to 300 mV s⁻¹ measured on platinum electrode. Dependence of the anodic and cathodic peak currents versus scan rates C) **poly-A** and D) **poly-B**.

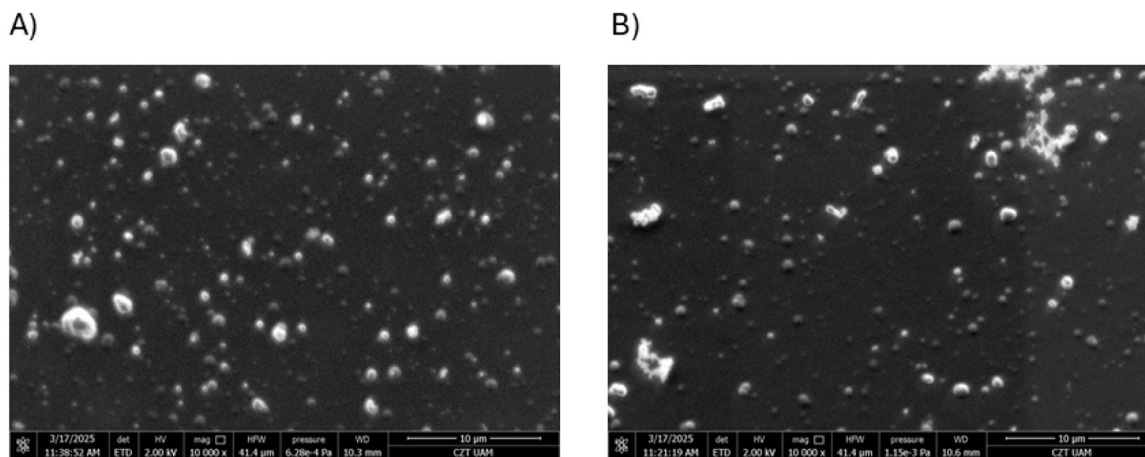


Fig. 9. SEM images of the A) **poly-A** and B) **poly-B** with magnification $\times 10,000$.

process, which leads to a stronger ICT band and a shift towards longer wavelengths in the UV-Vis absorption spectrum [80–82]. Applying of gradually increasing potential in the range from 0 V to +0.7 V resulted in the formation of new absorption band emerged in the near-infrared region at around 1400 nm. The formation of the low intensity band at around 830 nm indicates that the oxidation of the second TPA group in TPB moiety and formation of TPB dication partially overlaps with the formation of radical cation [79]. A further oxidation at +1.2 V of **poly-B** caused a decreasing of the absorption band in NIR region, disappearance of the band at ~ 470 –480 nm and appearance of the new absorption band with the maximum at 826 nm. These spectral changes were associated with formation of the tetraphenylbenzidine dication form [83]. The visible reversible color changes of the **poly-B** were from red to

orange to green.

The electrochromic stability of the polymers and switching times were studied by potential step chronoamperometry measurements connected with UV-Vis-NIR spectroscopy. The durability of the polymeric films of pyridine derivatives was monitored by recording the changes in transmittance between the neutral and oxidized states of the material as a function of time at the wavelength of 840 nm for **poly-A** (Fig. 11) and 826 nm for **poly-B** (Fig. 12). The studies were carried out in anhydrous and deaerated 0.1 M TBAClO₄ solution in a 1:1 (v/v) toluene/dichloromethane mixture with a potential range between 0 V and +1.1 V for **poly-A** and between 0 V and +1.2 V for **poly-B** with time intervals of 40, 30, 20, 10 and 5 s. The initial contrast ratio ($\Delta T\%$) was calculated to be 74.9 % when the potential was changed every 40 s.

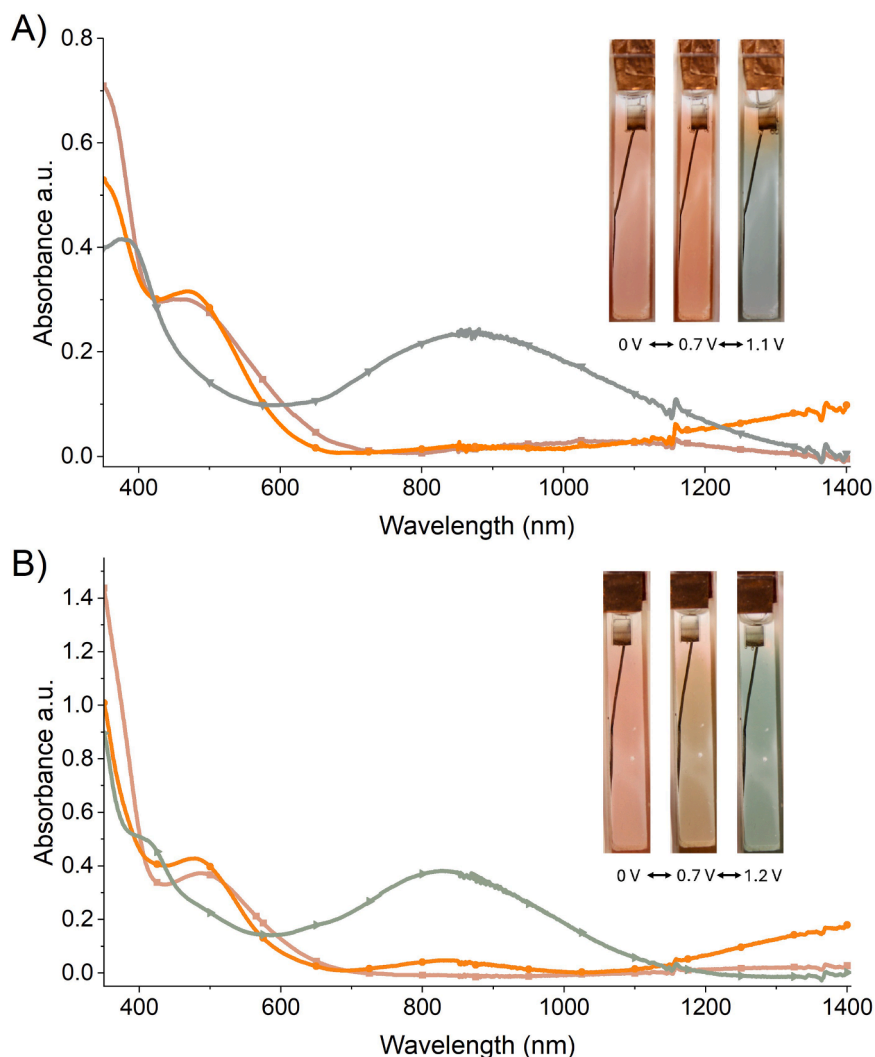


Fig. 10. Spectroelectrochemical behaviour of A) **poly-A** and B) **poly-B** immobilized on ITO-coated electrode measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte with applied potentials of 0 V (beige), +0.7 V (orange), +1.1 V and +1.2 V (green-gray), versus Ag/Ag⁺ held for 30 s per potential. Insert: the photograph of A) **poly-A** and B) **poly-B** in different oxidation states: in neutral state at 0 V (left), in 1st oxidation state at +0.7 V (middle) and in 2nd oxidation state at A) +1.1 V or B) +1.2 V (right).

Afterwards contrast ratio of the **poly-A** film decreased to 65.1 %, 61 %, 50.45 % and 36.1 % when the applied pulse length shortened to 30, 20, 10 and 5 s, respectively (Fig. 11A). As seen in Fig. 12A the changes in transmittance between the neutral and oxidized states for **poly-B** every 40 s was 64.4 %. It was observed that in different applied pulse length: 30, 20, 10 and 5 s, the contrast ratio decreased to 62.1 %, 60 %, 42.1 %, 25.9 %, respectively. Similar behavior was observed for other electrochromic polymers containing TPA and BTZ groups described in the literature. Such donor–acceptor polymers with TPA group achieve $\Delta T\%$ values with the range from around ~20 % to ~90 % at various switching times [84–87]. For donor–acceptor type electrochromic polymer with benzothiadiazole group decrease of the optical contrast from ~77 to 20 % was observed when pulse length shortened from 10 s to 1 s [88]. Another example is conjugated donor- π -bridge-donor-acceptor polymers with BTZ groups, which achieved the optical contrast in the range of 17 % - 65 % depending of the pulse length [89] or polymers with benzoselenadiazole for which $\Delta T\%$ was found to be in range from 11.65 % to 45.89 % maximum [90]. The polymer with 2, 5-bis-dithienyl-1*H*-pyrrole connected BSeZ unit exhibited comparable contrast ratio $\Delta T\% = 51\%$ with **poly-B** [91].

The electrochromic stability with transmittance changes maintained within the range of approximately 52.1–47.4 % was observed

throughout ~170 oxidation/reduction cycles for the polymer with the benzothiadiazole group (**poly-A**) in 10 s intervals (Fig. 11C), while **poly-B** could be switched between neutral and oxidized states over 160 cycles and only small decrease in transmittance from 39.1 % to 34.3 % was observed (Fig. 12C). In comparison, the polymer poly-[TPA-(BTZ)₃-TPA] exhibited an optical contrast of 35 % with a stability during ~180 oxidation/reduction cycles [92]. Electrochromic films based on another polymer with TPA groups and cyclopentadithiophene unit shows $\Delta T\% = 55\%$, but the contrast stability decreased significantly (25 % loss of optical contrast) over tens of cycles, and polymer with TPA group connected to fluorene unit exhibited 60 % optical contrast, with 17 % loss of $\Delta T\%$ after 1000 cycles [93]. Other benzothiadiazole, hexylthiophene and alkoxy benzene-based polymers exhibited optical contrasts as 25 %, 28 %, 45 %, respectively and their switching ability significant decrease in electrochromic contrast with increasing the switching rate [89]. Other conjugated polymers bearing TPA units and BTZ groups achieve optical contrast $\Delta T\% = 23\%$ [94].

The coloration and bleaching time were calculated as the time required to achieve 90 % of the final change in transmittance difference, and they were found to be 19.5 s for coloration time and 10.5 s for bleaching time, respectively (Fig. 11B) for **poly-A**. For **poly-B** the response times were found to be shorter, and they were calculated to be

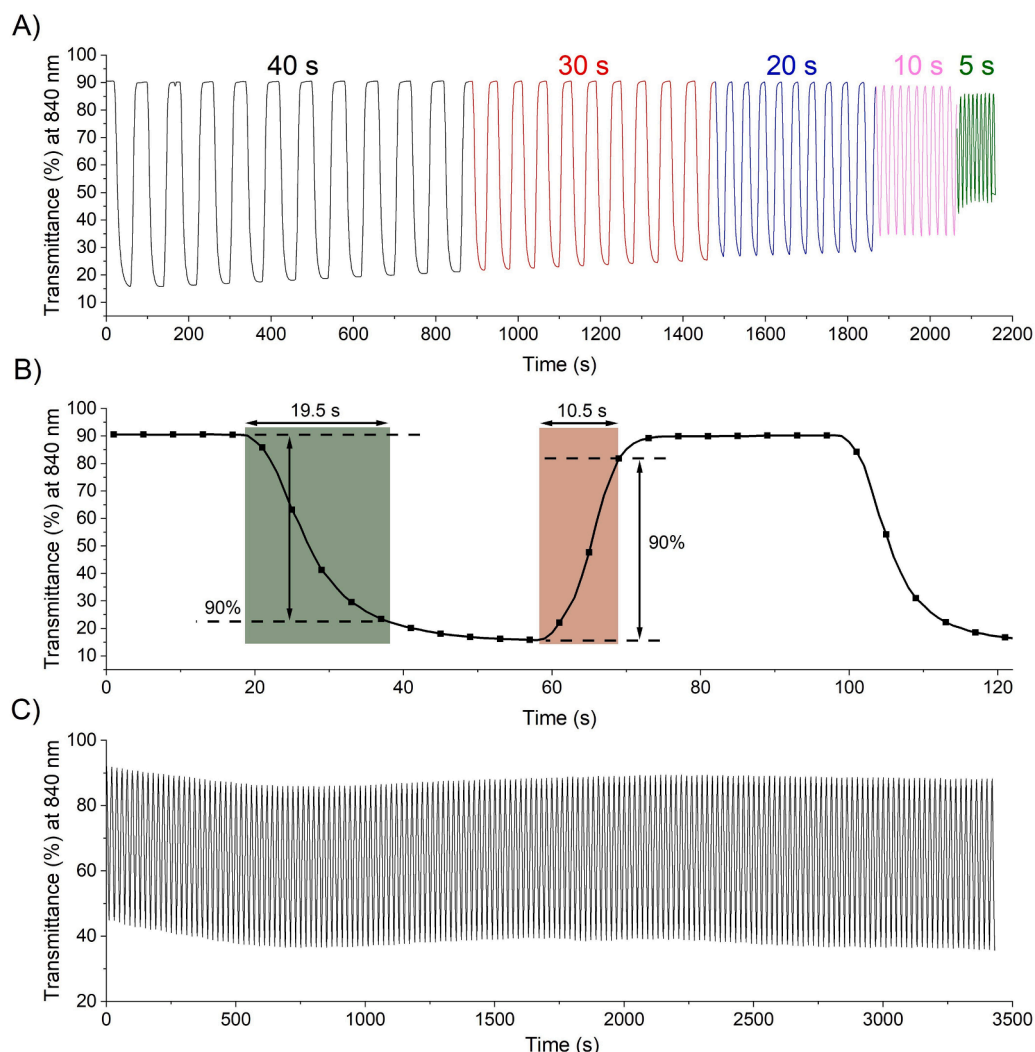


Fig. 11. A) Transmittance changes monitored at 840 nm between neutral (at 0 V) and oxidized (at +1.1 V) states of the **poly-A** with pulse length of 40, 30, 20, 10 and 5 s, B) Switching times of the **poly-A** between beige and green color, C) Electrochromic stability of **poly-A** measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAClO₄ in toluene/dichloromethane (1:1 v/v) in 10 s intervals and monitored at 840 nm.

8.8 s and 5.4 (Fig. 12B). The switching times are comparable or slightly longer compared to some systems described in the literature but nevertheless fall within the acceptable response time range for electrochromic applications. For example, poly-[TPA-(BTZ)₃-TPA] was found to exhibit 8.0 s and 2.8 s for coloration time and bleaching steps, respectively [92]. Another example are TPA-based polymers with cyclopentadithiophene or with fluorene units, which response times were found to be in range 3.2–3.7 s [93] or DATPFMA polymer containing TPA unit, which coloring and bleaching response time were 4.1 and 11.0 sec, respectively [95]. Baran et al. described polymers from pyrrole bis-substituted benzoselenadiazole with response times of ~1–2 s [96]. Xu et al. reported BSeZ–carbazole systems with switching times were about 3–4 s [90], and Baycan Koyuncu et al. described BSeZ–dithienylpyrrole polymers showing switching times was about 1 s [91].

3. Experimental section

3.1. 4-bromo-7-(pyridin-4-yl)benzothiadiazole (Br-BTZ-py) [97,98]

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (0.5 g, 1.7 mmol), 4-pyridylboronic acid (0.21 g, 1.71 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.08 g, 0.07 mmol) and K₂CO₃ (1.18 g, 8.52 mmol) were solubilized in 40 mL of 1,4-

dioxane/H₂O (3:1, v/v). The mixture was degassed in the steam of argon, and it was heated and stirred at 90 °C under an argon atmosphere for 72 h. After cooling to room temperature, dichloromethane (20 mL) was added, and the mixture was extracted with water (2 × 20 mL). The organic layer was separated and dried over an anhydrous MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford the desired product as the yellow solids. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/acetone 10:1 (v/v) to give a product as a yellow powder (0.31 g, yield: 63 %) ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.78 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.88–7.84 (m, 2H), 7.69 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H) ppm. HR-ESI-MS *m/z* = [Br-BTZ-py+H]⁺ calculated: 293.9518 found: 293.9507 (100 %).

3.2. 4-bromo-7-(pyridin-4-yl)selenadiazole (Br-BSeZ-py)

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]selenadiazole (1.0 g, 2.93 mmol) 4-pyridylboronic acid (0.36 g, 2.93 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.4 g, 0.35 mmol) and K₂CO₃ (2.84 g, 8.33 mmol) were solubilized in 80 mL of 1,4-dioxane/H₂O (3:1, v/v). The mixture was degassed in the steam of argon, and it was heated and stirred at 90 °C under an argon atmosphere for 72 h. After cooling to room temperature, dichloromethane (20 mL) was added, and the mixture was extracted with water (2 × 20 mL). Afterwards, the organic layer was separated and dried over an anhydrous

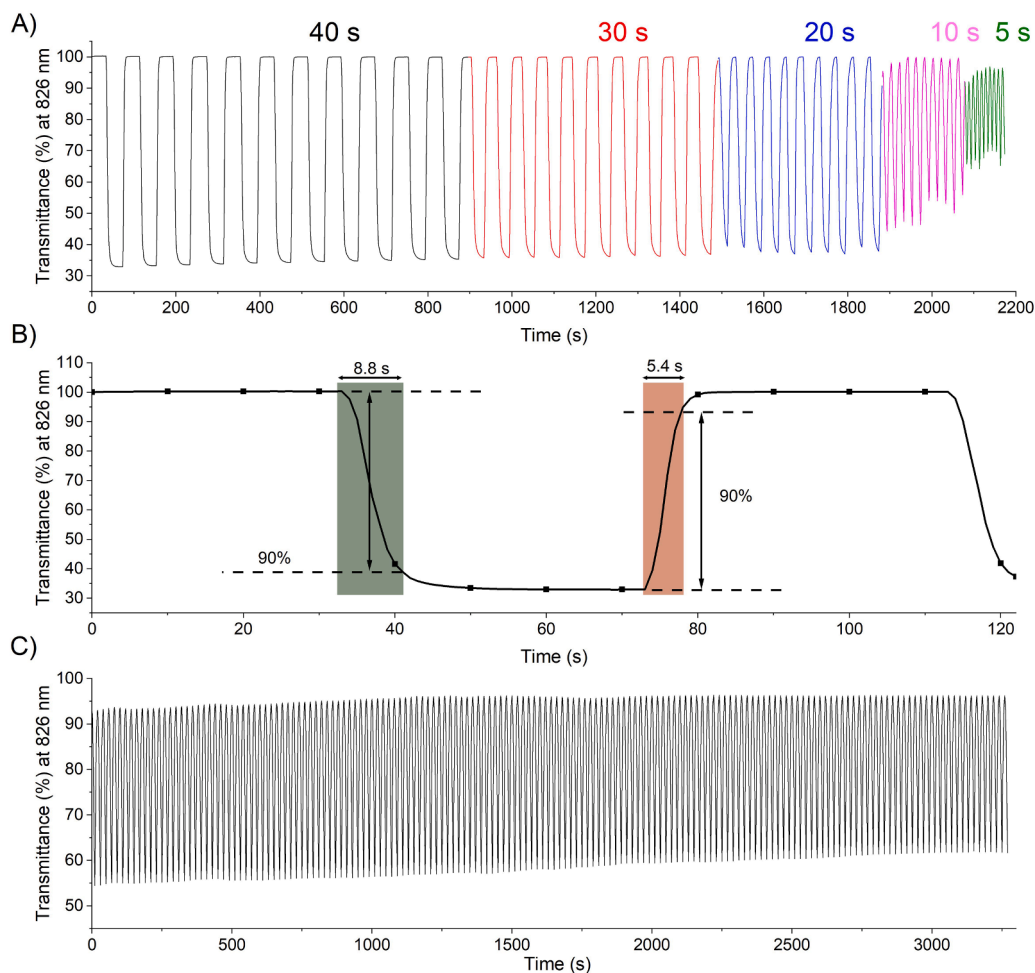


Fig. 12. A) Transmittance changes monitored at 840 nm between neutral (at 0 V) and oxidized (at +1.2 V) states of the **poly-B** with pulse length of 40, 30, 20, 10 and 5 s, B) Switching times of the **poly-B** between beige and green color, C) Electrochromic stability of **poly-B** measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAClO₄ in toluene/dichloromethane (1:1 v/v) in 10 s intervals and monitored at 826 nm.

MgSO₄ The solvent was evaporated under reduced pressure to afford the desired product as the yellow solid. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/acetone 20:1 (v/v) to give a product as a pale-yellow powder (0.35 g, yield: 35 %) ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.76 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.8, 157.9, 150.4, 145.0, 133.0, 132.4, 129.5, 124.2, 118.2 ppm. HR-ESI-MS *m/z* = [**Br-BSeZ-py**+H]⁺ calculated: 339.8983 found: 339.8991 (100 %).

3.3. *N,N*-diphenyl-4-(7-(pyridin-4-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)aniline (A) [47,48,99]

4-bromo-7-(pyridin-4-yl)benzothiadiazole **Br-BTZ-py** (0.20 g, 0.68 mmol), 4-(*N,N*-diphenylamino)-1-phenylboronic acid (0.24 g, 0.82 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.095 g, 0.08 mmol) and K₂CO₃ (0.57 g, 4.12 mmol) were solubilized with 20 mL THF/H₂O (2:1, v/v). The mixture was degassed in the steam of argon, and it was heated and stirred at 60 °C under an argon atmosphere for 72 h. After cooling to room temperature, dichloromethane (20 mL) was added, and the mixture was extracted with water and dried over anhydrous MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford the desired product as the yellow solid. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/methanol 20:1 (v/v) to give a product as a red powder (0.22 g, yield: 70 %) ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.78 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H),

7.92–7.87 (m, 3H), 7.79 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.34–7.28 (m, 4H), 7.25–7.17 (m, 6H), 7.09 (tt, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 2H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 154.0, 153.6, 150.1, 148.4, 147.3, 144.7, 134.6, 130.1, 130.0, 129.3, 129.2, 128., 126.8, 125.0, 123.5, 123.4, 122.5 ppm. HR-ESI-MS *m/z* = [**A**+H]⁺ calculated: 457.1481 found: 457.1472 (100 %).

3.4. *N,N*-diphenyl-4-(7-(pyridin-4-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol-4-yl)aniline (B)

4-bromo-7-(pyridin-4-yl)selenadiazole (**Br-BSeZ-py**) (0.1 g, 0.3 mmol), 4-(*N,N*-diphenylamino)-1-phenylboronic acid (0.1 g, 0.35 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.041 g, 0.035 mmol) and K₂CO₃ (0.25 g, 1.80 mmol) were solubilized with 20 mL THF/H₂O (3:1, v/v). The mixture was degassed in the steam of argon, and it was heated and stirred at 60 °C under the atmosphere of the argon for 72 h. After cooling to room temperature, dichloromethane (20 mL) was added, and the mixture was extracted with water (2 × 20 mL) and dried over anhydrous MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford the desired product as the yellow solid. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/acetone/methanol 20:2:1 (v/v) to give a product as a purple powder 0.09 g, yield: 60 %) ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.77 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 0.5 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.32–7.28 (m, 4H), 7.21–7.18 (m, 6H), 7.10–7.06 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 159.6, 159.2, 149.8, 148.5, 147.5, 145.8, 136.5, 131.3, 131.0, 130.5, 129.7,

129.5, 127.3, 125.2, 124.1, 123.6, 122.6 ppm. HR-ESI-MS $m/z = [\text{B}+\text{H}]^+$ calculated: 505.0926 found: 505.0936 (100 %).

3.5. 4-(7-(4-(diphenylamino)phenyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-1-hexylpyridin-1-ium (1)

1-Iodoheptane (0.04 mL, 0.26 mmol) was added into a solution of compound **A** (0.1 g, 0.22 mmol) in an acetonitrile/DMF mixture (5 mL, 10:1, v/v). The reaction mixture darkened while stirring and heating at 135 °C for 2 h in a microwave reactor. After cooling, the mixture was concentrated to the minimum amount and then hexane was added to precipitate the pyridinium salt. The dark residue was filtered off, washed with hexane, diethyl ether and dried in desiccator. The obtained powder was solubilized in the acetonitrile/water mixture (25:1, v/v) and a solution of NH_4PF_6 (0.16 g, 0.92 mmol) in acetonitrile was added. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting dark violet mixture was extracted with ethyl acetate and washed with water and brine. The separated organic phase was dried over magnesium sulphate, and the solvent was evaporated under vacuum. The final product was obtained as a dark violet solid (0.075 g, yield: 51 %). ^1H NMR (600 MHz, d_6 -DMSO) δ 9.21 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 8.91 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.07–8.03 (m, 2H), 7.44–7.33 (m, 4H), 7.19–7.06 (m, 8H), 4.63 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.99 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.38–1.26 (m, 6H), 0.92–0.81 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) δ 153.2, 152.6, 151.5, 148.4, 146.6, 144.5, 136.3, 132.2, 130.6, 129.8, 129.0, 126.7, 126.3, 124.9, 124.2, 124.0, 121.5, 60.1, 35.8, 30.6, 25.1, 21.9, 13.8 ppm. HR-ESI-MS $m/z = [\text{1}-(\text{PF}_6)]^+$ calculated: 541.2420 found: 541.2454 (100 %).

3.6. 4-(7-(4-(diphenylamino)phenyl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol-4-yl)-1-hexylpyridin-1-ium (2)

1-Iodoheptane (0.03 mL, 0.18 mmol) was added into a solution of compound **B** (0.09 g, 0.18 mmol) in an acetonitrile/DMF mixture (5 mL, 10:1, v/v). The reaction mixture darkened while stirring and heating at 135 °C for 2 h in a microwave reactor. After cooling, the mixture was concentrated to the minimum amount and then hexane was added to precipitate the pyridinium salt. The dark residue was filtered off, washed with hexane, diethyl ether and dried in desiccator. The obtained powder was solubilized in the acetonitrile/water mixture (25:1, v/v) and a solution of NH_4PF_6 (0.16 g, 0.92 mmol) in acetonitrile was added. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting dark violet mixture was extracted with ethyl acetate and washed with water and brine. The separated organic phase was dried over magnesium sulphate, and the solvent was evaporated under vacuum. The final product was obtained as a dark purple solid (0.15 g, yield: 46 %). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 9.26 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 8.85 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.31 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.18 (dd, $J = 15.9$, 8.4 Hz, 6H), 7.11 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.90 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.13–2.05 (m, 2H), 1.45 (p, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 1.39–1.26 (m, 4 H), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 159.4, 158.2, 153.5, 149.3, 147.2, 144.1, 140.1, 133.3, 130.8, 129.6, 129.6, 127.3, 126.7, 125.6, 125.2, 124.1, 121.9, 61.6, 31.9, 31.3, 25.9, 22.5, 14.7 ppm. HR-ESI-MS $m/z = [\text{2}-(\text{PF}_6)]^+$ calculated: 589.1865 found: 589.1884 (100 %).

4. Conclusions

In conclusion, the two linear pyridine derivatives with benzothiadiazole (**A**) and benzoselenadiazole (**B**) cores and the pyridinium salts (**1** and **2**) linked to the triphenylamine group and the hexyl chain were obtained and analyzed by spectroscopic, electrochemical, spectroelectrochemical methods. Due to the substituted pyridine ring in linear pyridinium salts by hexyl chain, compound **1** and **2** showed higher

number of oxidation/reduction processes compared to the pyridine derivatives. Both salts were investigated, showing multielectrochromic properties and the presence of five color changes, namely yellow $\leftrightarrow$ purple and slightly pink $\leftrightarrow$ colorless $\leftrightarrow$ orange $\leftrightarrow$ grey was observed. This resulted from the formation of five different redox states. This represents the first reported example of linear pyridinium salts displaying such a high number of color changes. As a result of the incorporation of the triphenylamine (TPA) moiety into the structure of the BTZ- and BSeZ-based pyridine derivatives, successful electropolymerization was performed on the surface of the working electrode, leading to the formation of thin layers of polymers: **poly-A** and **poly-B**. The resulting polymeric layers were investigated in terms of their electrochemical behavior and electrochromic properties. Both polymers exhibited three reversible color changes, between beige $\leftrightarrow$ orange $\leftrightarrow$ green-grey. Although the colors presented by the described compounds are not close to the primary colors used in electrochromic displays, they may find applications where multicolor properties, having variety of colors and nice visual effects are desired, for example in creating dynamic and eye-catching displays or wearable electronic devices [100, 101]. The polymers could be switched between their neutral and oxidized states for 160–170 cycles with an optical contrast of ~ 50 % for **poly-A** and ~ 37 % for **poly-B**. The response times of the polymers were calculated to be in the range of a few to a dozen or so seconds. Electrochromic materials with such response times are best suited for applications where infrequent state changes are needed, such as in digital billboards, electronic paper, or information storage [102]. Further, the response times could be shortened by optimizing the device structure for example by using nanoporous electrodes [103,104], which can significantly increase ion diffusion by increasing the surface area. Another promising approach is to adjust the diffusion dynamics of EC materials in gel or liquid electrolytes [105] or add the complementary layer [106].

CRedit authorship contribution statement

Monika Wałęsa-Chorab: Writing – review & editing, Supervision, Resources, Methodology, Conceptualization. **Radosław Banasz**: Writing – original draft, Project administration, Investigation, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This scientific work has been supported from the budget for science in the years 2020–2025, by Ministry of Science and Higher Education, Republic of Poland, as a research project under the “Diamond Grant” program no. DI2019/0164/49. Radosław Banasz has been awarded a scholarship from the Adam Mickiewicz University Foundation in Poznań for the 2024/2025 academic year.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.synthmet.2025.117967](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2025.117967).

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] L. Wang, W. Zhu, Organic donor-acceptor systems for photocatalysis, *Adv. Sci.* 11 (2024) 2307227, <https://doi.org/10.1002/advs.202307227>.
- [2] P. Ledwon, Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications, *Org. Electron.* 75 (2019) 105422, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105422>.
- [3] O.S. Ipek, S. Topal, T. Ozturk, Synthesis, characterization and sensing properties of donor-acceptor systems based Dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene and boron, *Dyes Pigments* 192 (2021) 109458, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109458>.
- [4] S. Jaswal, J. Kumar, Review on fluorescent donor-acceptor conjugated system as molecular probes, *Mater. Today Proc.* 26 (2020) 566–580, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.161>.
- [5] S. Holliday, Y. Li, C.K. Luscombe, Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics, *Prog. Polym. Sci.* 70 (2017) 34–51, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.003>.
- [6] N. Kato, T. Nanjo, Y. Takemoto, A Pyridine-Based Donor-Acceptor molecule: a highly reactive organophotocatalyst that enables the reductive cleavage of C-Br bonds through halogen bonding, *ACS Catal.* 12 (2022) 7843–7849, <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02067>.
- [7] S. Ming, S. Zhen, X. Liu, K. Lin, H. Liu, Y. Zhao, et al., Chalcogenodiazolo[3,4-c]pyridine based donor-acceptor polymers for Green and near-infrared electrochromics, *Polym. Chem.* 6 (2015) 8248–8258, <https://doi.org/10.1039/C5PY01321F>.
- [8] K. Mahesh, S. Karpagam, K. Pandian, How to design donor-acceptor based heterocyclic conjugated polymers for applications from organic electronics to sensors, *Top. Curr. Chem.* 377 (2019) 12, <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0237-4>.
- [9] M. Kathiresan, B. Ambrose, N. Angulakshmi, D.E. Mathew, D. Sujatha, A. M. Stephan, Viologens: a versatile organic molecule for energy storage applications, *J. Mater. Chem. A Mater.* 9 (2021) 27215–27233, <https://doi.org/10.1039/D1TA07201C>.
- [10] R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab, Novel Star-Shaped viologens containing phenyl and triphenylamine moieties for electrochromic applications, *Molecules* 29 (2024), <https://doi.org/10.3390/molecules29092006>.
- [11] L. Shi, C. He, D. Zhu, Q. He, Y. Li, Y. Chen, et al., High performance aniline vapor detection based on multi-branched fluorescent triphenylamine-benzothiadiazole derivatives: branch effect and aggregation control of the sensing performance, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11629–11635, <https://doi.org/10.1039/C2JM30933E>.
- [12] M. Panneerselvam, A. Kathiravan, R.V. Solomon, M. Jacob, The role of π -linkers in tuning the optoelectronic properties of triphenylamine derivatives for solar cell applications – a DFT/TDDFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 6153–6163, <https://doi.org/10.1039/C6CP07768D>.
- [13] L. Caliò, B.R. Patil, J. Benduhn, K. Vandewal, H.-G. Rubahn, M. Madsen, et al., Benzothiadiazole-triphenylamine as an efficient exciton blocking layer in small molecule based organic solar cells, *Sustain. Energy Fuels* 2 (2018) 2296–2302, <https://doi.org/10.1039/C8SE00251G>.
- [14] A. Tripathi, V. Kumar, P. Chetti, Impact of internal (donor/acceptor) moieties and π -spacer in triphenylamine-based dyes for DSSCs, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 426 (2022) 113738, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113738>.
- [15] M. Wałęsa-Chorab, W.G. Skene, Leveraging reversible bonds for property modification of electrochromes and their immobilization by dual modes: thermal and electrochemical polymerization, *Prog. Org. Coat.* 187 (2024) 108113, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108113>.
- [16] M. Wałęsa-Chorab, C. Yao, G. Tuner, W.G. Skene, Electrochemical and Solvent-Mediated Visible-to-Near-Infrared spectroscopic switching of benzoselenadiazole fluorophores, *Chem. A Eur. J.* 26 (2020) 17416–17427, <https://doi.org/10.1002/chem.201903291>.
- [17] S. Sowmiah, J.M.S.S. Esperança, L.P.N. Rebelo, C.A.M. Afonso, Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications, *Org. Chem. Front.* 5 (2018) 453–493, <https://doi.org/10.1039/C7QO00836H>.
- [18] J. Ding, C. Zheng, L. Wang, C. Lu, B. Zhang, Y. Chen, et al., Viologen-inspired functional materials: synthetic strategies and applications, *J. Mater. Chem. A Mater.* 7 (2019) 23337–23360, <https://doi.org/10.1039/C9TA01724K>.
- [19] D. Sahu, P.S.R. Sreekanth, P.K. Behera, M.K. Pradhan, A. Patnaik, S. Salunkhe, et al., Advances in synthesis, medicinal properties and biomedical applications of pyridine derivatives: a comprehensive review, *Eur. J. Med. Chem. Rep.* 12 (2024) 100210, <https://doi.org/10.1016/j.ejmc.2024.100210>.
- [20] G. Huseynova, J. Ràfols-Ribé, E. Auroux, P. Huang, S. Tang, C. Larsen, et al., Chemical doping to control the in-situ formed doping structure in light-emitting electrochemical cells, *Sci. Rep.* 13 (2023) 11457, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38006-y>.
- [21] R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab, Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups, *RSC Adv.* 13 (2023) 16206–16210, <https://doi.org/10.1039/D3RA02287K>.
- [22] Y. Han, Z. Gu, Y. Pei, P. Gao, Y. Pan, J. Tao, et al., Molecular engineering of π -extended viologens with four arms for efficient and tunable electrochromic devices, *Dyes Pigments* 219 (2023) 111556, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111556>.
- [23] L. Cheng, W. Luo, Y. Liu, X. Zeng, X. Yu, Y. Zhang, Electrochromism and bistable electrochromic devices of Five-Membered-Heterocycle bridged viologen polymers, *ACS Appl. Polym. Mater.* 6 (2024) 8191–8199, <https://doi.org/10.1021/acsp.4c01077>.
- [24] B.-H. Chen, S.-Y. Kao, C.-W. Hu, M. Higuchi, K.-C. Ho, Y.-C. Liao, Printed multicolor high-contrast electrochromic devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 25069–25076, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08061>.
- [25] M.K. Bera, Y. Ninomiya, M. Higuchi, Constructing alternated heterometallic [Fe(II)/Os(II)] supramolecular polymers with diverse solubility for facile fabrication of Voltage-Tunable multicolor electrochromic devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 14376–14385, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21966>.
- [26] M. Zhang, W. Zhou, B. Zhuang, Z. Zheng, Q. Zhang, H. Wang, Theoretical investigation of electrochromic mechanism in D-A conjugated polymers in visible and infrared bands, *RSC Adv.* 13 (2023) 11337–11345, <https://doi.org/10.1039/D3RA01600E>.
- [27] J. Sun, X. Lv, P. Wang, Y. Zhang, Y. Dai, Q. Wu, et al., A donor-acceptor cruciform π -system: high contrast mechanochromic properties and multicolour electrochromic behavior, *J. Mater. Chem. C Mater.* 2 (2014) 5365–5371, <https://doi.org/10.1039/C4TC00516C>.
- [28] M. Wałęsa-Chorab, R. Banasz, D. Marcinkowski, M. Kubicki, V. Patroniak, Electrochromism and electrochemical properties of complexes of transition metal ions with benzimidazole-based ligand, *RSC Adv.* 7 (2017) 50858–50867, <https://doi.org/10.1039/C7RA10451K>.
- [29] Z. Liang, K. Nakamura, N. Kobayashi, A multicolor electrochromic device having hybrid capacitor architecture with a porous carbon electrode, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 200 (2019) 109914, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109914>.
- [30] X. Zhao, Z. Li, Q. Guo, X. Yang, G. Nie, High performance organic-inorganic hybrid material with multi-color change and high energy storage capacity for intelligent supercapacitor application, *J. Alloy. Compd.* 855 (2021) 157480, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157480>.
- [31] X. Wang, Y. Zheng, L. Chen, R. Ge, C. Jiang, G. Xu, et al., Multicolor V2O5/TiO2 electrochromic films with fast switching and long lifespan for camouflage and information display, *Sci. China Mater.* 67 (2024) 2807–2817, <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2837-x>.
- [32] W. Zhang, H. Li, W.W. Yu, A.Y. Elezzabi, Transparent inorganic multicolour displays enabled by zinc-based electrochromic devices, *Light Sci. Appl.* 9 (2020) 121, <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00366-9>.
- [33] H.C. Moon, C.-H. Kim, T.P. Lodge, C.D. Frisbie, Multicolored, low-power, flexible electrochromic devices based on ion gels, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 6252–6260, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01307>.
- [34] Y. Jiang, Q. Ma, S. Dong, Well-matched materials: color palettes-like multicolor electrochromic displays, *Appl. Mater. Today* 37 (2024) 102119, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102119>.
- [35] D.M. DeLongchamp, P.T. Hammond, Multiple-color electrochromism from layer-by-layer-assembled Polyaniline/Prussian blue nanocomposite thin films, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4799–4805, <https://doi.org/10.1021/cm0496624>.
- [36] H.C. Moon, C.-H. Kim, T.P. Lodge, C.D. Frisbie, Multicolored, low-power, flexible electrochromic devices based on ion gels, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 6252–6260, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01307>.
- [37] H. Gong, A. Li, G. Fu, M. Zhang, Z. Zheng, Q. Zhang, et al., Ultrathin flexible electrochromic devices enabled by highly transparent ion-conducting films, *J. Mater. Chem. A Mater.* 11 (2023) 8939–8949, <https://doi.org/10.1039/D2TA09807E>.
- [38] H.M. Cho, Y.J. Hwang, H.S. Oh, H.S. Hwang, K. Kim, S.-U. Kim, et al., Recent advances in electrochromic devices: from multicolor to flexible applications, *Adv. Photonics Res* 6 (2025) 2400103, <https://doi.org/10.1002/adpr.202400103>.
- [39] J. Yu, S. Wang, L. Gao, G. Qiao, M.-F. Lin, C. Wei, et al., Recent advances in flexible multifunctional electrochromic devices, *Nanoscale* 17 (2025) 6919–6937, <https://doi.org/10.1039/D4NR04074K>.
- [40] X. Yu, P. Guo, J. Chen, S. Li, H. Li, Recent advances in multifunctional electrochromic devices, *Responsive Mater.* 2 (2024) e20240013, <https://doi.org/10.1002/rpm.20240013>.
- [41] X. Gao, Y. Wang, M. Wu, C. Zhi, J. Meng, L. Zhang, Multicolor electrochromic fabric with a simple structure of PEDOT:PSS/DMSO, *Dyes Pigments* 219 (2023) 111642, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111642>.
- [42] K. Li, Q. Zhang, H. Wang, Y. Li, Red, Green, blue (RGB) electrochromic fibers for the new smart color change fabrics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 13043–13050, <https://doi.org/10.1021/am502929p>.
- [43] W. Zhang, H. Li, E. Hopmann, A.Y. Elezzabi, Nanostructured inorganic electrochromic materials for light applications, *Nanophotonics* 10 (2021) 825–850, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0474>.
- [44] A. Hein, C. Kortz, E. Oesterschulze, Tunable graduated filters based on electrochromic materials for spatial image control, *Sci. Rep.* 9 (2019) 15822, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52080-1>.
- [45] B. Yao, J. Zhao, S. Ding, M.-C. Giel, G. Zhang, D. Ding, et al., A novel red-emitting aggregation-induced emission probe for determination of β -glucosidase activity, *Biomaterials* 295 (2023) 122046, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2023.122046>.
- [46] G. Ding, J. Tong, J. Gong, Z. Wang, Z. Su, L. Liu, et al., Molecular engineering to achieve AIE-active photosensitizers with NIR emission and rapid ROS generation efficiency, *J. Mater. Chem. B* 10 (2022) 5272–5278, <https://doi.org/10.1039/D1TB02738G>.
- [47] X. Shi, S.H.P. Sung, M.M.S. Lee, R.T.K. Kwok, H.H.Y. Sung, H. Liu, et al., A lipophilic AIEgen for lipid droplet imaging and evaluation of the efficacy of HIF-1 targeting drugs, *J. Mater. Chem. B* 8 (2020) 1516–1523, <https://doi.org/10.1039/C9TB02848J>.
- [48] L. Wang, X. Yang, J. Zhao, F. Zhang, X. Wang, L. Sun, Efficient organic sensitizers with Pyridine-N-oxide as an anchor group for Dye-Sensitized solar cells, *ChemSusChem* 7 (2014) 2640–2646, <https://doi.org/10.1002/cssc.201402208>.

- [49] X. Liu, M. Wang, L. Cao, J. Zhuang, D. Wang, M. Wu, et al., Living artificial skin: photosensitizer and cell sandwiched bacterial cellulose for chronic wound healing, *Adv. Mater.* 36 (2024) 2403355, <https://doi.org/10.1002/adma.202403355>.
- [50] B. Ding, H. Gao, C. Wang, X. Ma, Reversible room-temperature phosphorescence in response to light stimulation based on a photochromic copolymer, *Chem. Commun.* 57 (2021) 3154–3157, <https://doi.org/10.1039/D1CC00613D>.
- [51] W. Li, L. Wang, H. Tang, D. Cao, An interface-targeting and H2O2-activatable probe liberating AIEgen: enabling on-site imaging and dynamic movement tracking of lipid droplets, *Chem. Commun.* 55 (2019) 4491–4494, <https://doi.org/10.1039/C9CC01404G>.
- [52] G. Garbay, L. Giraud, S.M. Gali, G. Hadzioannou, E. Grau, S. Grelier, et al., Divanillin-based polyazomethines: toward biobased and metal-free π -conjugated polymers, *ACS Omega* 5 (2020) 5176–5181, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04181>.
- [53] L. Bay, K. West, B. Winther-Jensen, T. Jacobsen, Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cell—the iodide/tri-iodide redox system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 341–351, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.040>.
- [54] N.G. Connelly, W.E. Geiger, Chemical redox agents for organometallic chemistry, *Chem. Rev.* 96 (1996) 877–910, <https://doi.org/10.1021/cr940053x>.
- [55] S. Zhang, X. Liu, G. Li, S. Yu, N. Yan, G. He, Novel dithienozaborine viologen derivatives with two different π -conjugated extensions for electrochromic application, *Dyes Pigments* 196 (2021) 109814, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109814>.
- [56] C. Reus, M. Stolar, J. Vanderkley, J. Nebauer, T. Baumgartner, A convenient N-Arylation route for Electron-Deficient pyridines: the case of π -Extended electrochromic phosphaviologens, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11710–11717, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06413>.
- [57] G. Qian, B. Dai, M. Luo, D. Yu, J. Zhan, Z. Zhang, et al., Band gap tunable, donor–acceptor–donor charge-transfer Heteroquinoid-Based chromophores: near infrared photoluminescence and electroluminescence, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6208–6216, <https://doi.org/10.1021/cm801911n>.
- [58] Y. Liu, H. Wang, P. Liao, P. Shen, R. Lv, X. Li, et al., First principles study of electronic and optical properties of copolymers PBDTX-BY (X, Y O, S, Se, Te), *Phys. B Condens Matter* 575 (2019) 311485, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.05.040>.
- [59] M. Hromádová, P.P. Lainé, Recent advances in electrochemistry of pyridinium-based electrophores: a structonic approach, *Curr. Opin. Electrochem.* 34 (2022) 100996, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.100996>.
- [60] M. Pan, Q. Zhou, J. Liu, Q. He, C. Gong, Q. Tang, et al., Electrochromic materials containing pyridinium salt and benzoate moieties with dual-colored and long-life performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 240 (2022) 111712, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111712>.
- [61] P. Camilleri, A. Dearing, D.J. Cole-Hamilton, O'Neill P. One-electron reduction of 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-dicarbonitrile in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1986) 569–572, <https://doi.org/10.1039/P29860000569>.
- [62] S. Pluczyk-Malek, D. Honisz, A. Akkuratov, P. Troshin, M. Lapkowski, Tuning the electrochemical and optical properties of donor-acceptor D-A2-A1-A2-D derivatives with central benzothiadiazole core by changing the A2 strength, *Electro Acta* 368 (2021) 137540, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137540>.
- [63] R. Gańczarczyk, R. Rybakiewicz-Sekita, M. Gryszel, J. Drapała, M. Zagórska, E. D. Glowacki, Polymeric benzothiadiazole, benzooxadiazole, and benzoselenadiazole photocathodes for photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide, *Adv. Mater. Interfaces* 10 (2023) 2300270, <https://doi.org/10.1002/admi.202300270>.
- [64] K. Muras, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, Benzochalcodiazole-based donor-acceptor-donor non-symmetric small molecules as dual-functioning electrochromic and electrofluorochromic materials, *Dyes Pigments* 212 (2023) 111098, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111098>.
- [65] K. Muras, P. Rybak, S. Napierała, M. Hoffmann, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, Bis(triphenylamine) derivatives: Structure-dependent photophysical properties and electropolymerization ability, *Dyes Pigments* 240 (2025) 112811, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.112811>.
- [66] R. Banasz, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, Electrochemistry and electrochromic performance of a metallopolymer formed by electropolymerization of a Fe(II) complex with a Triphenylamine-Hydrazone ligand, *ChemPhysChem* 23 (2022) e202100780, <https://doi.org/10.1002/cphc.202100780>.
- [67] T.-G. Sun, Z.-J. Li, J.-Y. Shao, Y.-W. Zhong, Electrochromism in electropolymerized films of Pyrene-Triphenylamine derivatives, *Polymers* 11 (2019) 73, <https://doi.org/10.3390/polym11010073>.
- [68] S.-H. Hsiao, Y.-T. Chiu, Electrosynthesis and electrochromic properties of poly (amide-triarylamines) containing triptycene units, *RSC Adv.* 5 (2015) 90941–90951, <https://doi.org/10.1039/C5RA18757E>.
- [69] N. Guven, Ö. Şener Cemaloğlu, P. Camurlu, Fast switching Triphenylamine-Based electrochromic polymers with fluorene core: electrochemical synthesis and optoelectronic properties, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 026511, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4f71>.
- [70] A.L. Eckermann, D.J. Feld, J.A. Shaw, T.J. Meade, Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1769–1802, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.023>.
- [71] L. Yang, L. Wang, K. Li, B. Ye, Sensitive voltammetric determination of neohesperidin dihydrochalcone based on SWNTs modified glassy carbon electrode, *Anal. Methods* 6 (2014) 9410–9418, <https://doi.org/10.1039/C4AY02004A>.
- [72] J.C. Zuaznabar-Gardona, A. Fragos, Electrochemical characterisation of the adsorption of ferrocenemethanol on carbon nano-onion modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 871 (2020) 114314, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114314>.
- [73] S. Lin, Q. Wu, Y. Lu, Recent progress of the application of electropolymerization in batteries and supercapacitors: specific design of functions in electrodes, *ChemElectroChem* 11 (2024), <https://doi.org/10.1002/celec.202300776>.
- [74] K. Sahu, A.K. Kar, Dependency of morphological and optical properties of electropolymerized PAni thin films on different substrate for supercapacitor applications, *Mater. Lett.* 302 (2021) 130450, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130450>.
- [75] S. Golba, J. Kubisztal, The influence of roughness on the properties of electroactive polypyrrole, *Molecules* 29 (2024) 5436, <https://doi.org/10.3390/molecules29225436>.
- [76] K. Ziegler, D. Ihiwakrim, O. Ersen, E. Maillard, L. Prädél, C.V. Synatsck, et al., Electrodeposition of dihydroxypyridine-based films: strong influence of the used isomer on the film structure, *Colloids Surf. A Physicochem Eng. Asp.* 716 (2025) 136743, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.136743>.
- [77] E. Poverenov, M. Li, A. Bitler, M. Bendikov, Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4019–4025, <https://doi.org/10.1021/cm100561d>.
- [78] Z.-F. Chang, L.-M. Jing, B. Chen, M. Zhang, X. Cai, J.-J. Liu, et al., Rational design of asymmetric red fluorescent probes for live cell imaging with high AIE effects and large two-photon absorption cross sections using tunable terminal groups, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4527–4536, <https://doi.org/10.1039/C5SC04920B>.
- [79] M. Nowacki, M. Wałęsa-Chorab, Influence of temperature on electrochemical and electrochromic properties of naphthalenediimide-triphenylamine-based polymer, *Prog. Org. Coat.* 182 (2023) 107691, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107691>.
- [80] L.C. Karabay, B. Karabay, M.S. Karakoy, A. Cihaner, Effect of furan, thiophene and selenophene donor groups on benzoselenadiazole based donor-acceptor-donor systems, *J. Electroanal. Chem.* 780 (2016) 84–89, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.039>.
- [81] S. Mondal, A. Rashid, P. Ghosh, Benzoselenadiazole containing donor–acceptor–donor receptor as a superior and selective probe for fluoride in DMSO, *Inorg. Chim. Acta* 538 (2022) 120973, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120973>.
- [82] M. Planells, B.C. Schroeder, I. McCulloch, Effect of chalcogen atom substitution on the optoelectronic properties in cyclopentadithiophene polymers, *Macromolecules* 47 (2014) 5889–5894, <https://doi.org/10.1021/ma5014308>.
- [83] P. Blanchard, C. Malacrida, C. Cabanetos, J. Roncali, S. Ludwigs, Triphenylamine and some of its derivatives as versatile building blocks for organic electronic applications, *Polym. Int.* 68 (2019) 589–606, <https://doi.org/10.1002/pi.5695>.
- [84] N. Guven, Ö. Şener Cemaloğlu, P. Camurlu, Fast switching Triphenylamine-Based electrochromic polymers with fluorene core: electrochemical synthesis and optoelectronic properties, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 026511, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4f71>.
- [85] Y. Pan, Z. Duan, H. Chen, X.-P. Zhang, Z. Wu, J. Liu, Molecular engineering of colorless triphenylamine-based polymers for multicolor electrochromism and energy storage, *Eur. Polym. J.* 215 (2024) 113255, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113255>.
- [86] H.-M. Wang, S.-H. Hsiao, Ambipolar, multi-electrochromic polypyromellitimides and polyphthalimides containing di(tert-butyl)-substituted bis(triarylamines) units, *J. Mater. Chem. C Mater.* 2 (2014) 1553–1564, <https://doi.org/10.1039/C3TC32005G>.
- [87] S. Nad, S. Malik, Design, synthesis, and electrochromic behaviors of donor-acceptor-donor type triphenylamine-iso-naphthalenediimide derivatives, *ChemElectroChem* 7 (2020) 4144–4152, <https://doi.org/10.1002/celec.202001114>.
- [88] Y. Zhang, L. Kong, X. Ju, J. Zhao, Effects of fluoro substitution on the electrochromic performance of alternating benzotriazole and Benzothiadiazole-Based Donor–Acceptor type copolymers, *Polymers* 10 (2018), <https://doi.org/10.3390/polym10010023>.
- [89] Z. Xu, H. Du, M. Yin, B. Wang, J. Zhao, Y. Xie, Benzothiadiazole, hexylthiophene and alkoxy benzene based solution processable copolymer: effect of the electron withdrawing substituents (fluorine atoms) on electrochemical, optical and electrochromic properties, *Org. Electron.* 61 (2018) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.06.048>.
- [90] J. Xu, Q. Ji, L. Kong, H. Du, X. Ju, J. Zhao, Soluble electrochromic polymers incorporating benzoselenadiazole and electron donor units (carbazole or fluorene): synthesis and electronic-optical properties, *Polymers* 10 (2018), <https://doi.org/10.3390/polym10040450>.
- [91] F. Baycan Koyuncu, E. Sefer, S. Koyuncu, E. Ozdemir, A new low band gap electrochromic polymer containing 2,5-bis-dithienyl-1H-pyrrole and 2,1,3-benzoselenadiazole moiety with high contrast ratio, *Polymers* 52 (2011) 5772–5779, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.017>.
- [92] M. Roszyk, M. Wałęsa-Chorab, Electrochemical and optical properties of D-A-A-A-D azomethine triad and its NIR-Active polymer, *Molecules* 29 (2024), <https://doi.org/10.3390/molecules29184470>.
- [93] L. Chang, Y. Hou, J. Bai, H. Xu, Y. Zhang, S. Miao, et al., Optoelectronic/memory storage properties of triphenylamine-based dual-function electrochromic materials, *Mater. Chem. Phys.* 275 (2022) 125196, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125196>.
- [94] F. Ma, F. Liu, Y. Hou, H. Niu, C. Wang, Electrochromic materials based on novel polymers containing triphenylamine units and benzo[c][1,2,5]thiadiazole units,

- Synth. Met 259 (2020) 116235, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116235>.
- [95] R. Zheng, J. Zhang, C. Jia, Z. Wan, Y. Fan, X. Weng, et al., A novel self-healing electrochromic film based on a triphenylamine cross-linked polymer, *Polym. Chem.* 8 (2017) 6981–6988, <https://doi.org/10.1039/C7PY01434A>.
- [96] D. Baran, G. Oktem, S. Celebi, L. Toppare, Neutral-State Green conjugated polymers from pyrrole Bis-Substituted benzothiadiazole and benzoselenadiazole for electrochromic devices, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 799–805, <https://doi.org/10.1002/macp.201000744>.
- [97] G. Ding, J. Tong, J. Gong, Z. Wang, Z. Su, L. Liu, et al., Molecular engineering to achieve AIE-active photosensitizers with NIR emission and rapid ROS generation efficiency, *J. Mater. Chem. B* 10 (2022), <https://doi.org/10.1039/d1tb02738g>.
- [98] B. Ding, H. Gao, C. Wang, X. Ma, Reversible room-temperature phosphorescence in response to light stimulation based on a photochromic copolymer, *Chem. Commun.* 57 (2021) 3154–3157, <https://doi.org/10.1039/D1CC00613D>.
- [99] X. Wang, X. Zhang, G. Zheng, M. Dong, Z. Huang, L. Lin, et al., Mitochondria-targeted pentacyclic triterpene NIR-AIE derivatives for enhanced chemotherapeutic and chemo-photodynamic combined therapy, *Eur. J. Med. Chem.* 264 (2024) 115975, <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2023.115975>.
- [100] H.M. Cho, Y.J. Hwang, H.S. Oh, H.S. Hwang, K. Kim, S. Kim, et al., Recent advances in electrochromic devices: from multicolor to flexible applications, *Adv. Photonics Res.* 6 (2025), <https://doi.org/10.1002/adpr.202400103>.
- [101] S.-J. Oh, S.-E. Choi, I.S. Park, J.W. Bae, Stretchable, self-adhesive, multicolored, electrochromic devices based on crosslinked polybutyl acrylate gels for wearable display applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 149 (2025) 751–763, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.02.036>.
- [102] F. Shahi, H. Afshar, A. Jafari, Developing electrochromic materials and devices for Next-Generation display technologies: a review, *Polym. Adv. Technol.* 36 (2025), <https://doi.org/10.1002/pat.70233>.
- [103] C. Kortz, A. Hein, M. Ciobanu, L. Walder, E. Oesterschulze, Complementary hybrid electrodes for high contrast electrochromic devices with fast response, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4874, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12617-4>.
- [104] K.-W. Kim, T.Y. Yun, S.-H. You, X. Tang, J. Lee, Y. Seo, et al., Extremely fast electrochromic supercapacitors based on mesoporous WO₃ prepared by an evaporation-induced self-assembly, *NPG Asia Mater.* 12 (2020) 84, <https://doi.org/10.1038/s41427-020-00257-w>.
- [105] S.Y. Kim, Y.J. Jang, Y.M. Kim, J.K. Lee, H.C. Moon, Tailoring diffusion dynamics in energy storage ionic conductors for high-performance, multi-function, single-layer electrochromic supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022), <https://doi.org/10.1002/adfm.202200757>.
- [106] Y. Yue, H. Li, K. Li, J. Wang, H. Wang, Q. Zhang, et al., High-performance complementary electrochromic device based on WO₃-0.33H₂O/PEDOT and prussian blue electrodes, *J. Phys. Chem. Solids* 110 (2017) 284–289, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.06.022>.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

**Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts
for electrochromic applications**

Radosław Banasz and Monika Wałęsa-Chorab*

*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614
Poznań, Poland*

Table of contents

Materials and methods	3
Figure S1. ¹ H NMR spectra of compound Br-BTZ-py in CDCl ₃	4
Figure S2. ¹ H NMR spectra of compound Br-BSeZ-py in CDCl ₃	4
Figure S3. ¹³ C NMR spectra of compound Br-BSeZ-py in CDCl ₃	5
Figure S4. ¹ H NMR spectra of compound A in CDCl ₃	5
Figure S5. ¹³ C NMR spectra of compound A in CDCl ₃	6
Figure S6. ¹ H NMR spectra of compound B in CDCl ₃	6
Figure S7. ¹³ C NMR spectra of compound B in CDCl ₃	7
Figure S8. ¹ H NMR spectra of compound 1 in d ₆ -DMSO	7
Figure S9. ¹³ C NMR spectra of compound 1 in d ₆ -DMSO	8
Figure S10. ¹ H NMR spectra of compound 2 in CDCl ₃	8
Figure S11. ¹³ C NMR spectra of compound 2 in CDCl ₃	9
Figure S12. HR-ESI-MS spectra of compound Br-BTZ-py	9
Figure S13. HR-ESI-MS spectra of compound Br-BSeZ-py	10
Figure S14. HR-ESI-MS spectra of compound A.....	10
Figure S15. HR-ESI-MS spectra of compound B	11
Figure S16. HR-ESI-MS spectra of compound 1.....	11
Figure S17. HR-ESI-MS spectra of compound 2.....	12
Figure S18. SEM images of the poly-A and poly-B with magnification ×500.....	12
Figure S19. 3D AFM micrograph and AFM profiles of the poly-A and poly-B	13

Materials and methods

A Bruker Avance 600 MHz apparatus was used in performing ^1H NMR and ^{13}C NMR spectral measurements. The analysis was performed in deuterated solvents from Deutero GmbH, and the spectra were referenced against the solvent signal ($\text{CDCl}_3 = 7.26$ ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO} = 2.5$ ppm). A QTOF mass spectrometer (Impact HD, Bruker) in positive-ion mode was used as an instrument to measure HR-ESI-MS spectra. Electrochemical measurements were performed using a Bio-Logic VSP potentiometer. The electrochemical measurements were conducted via cyclic voltammetry at room temperature, by using a conventional three-electrode system with a platinum disc working electrode, a platinum wire as a counter electrode and an Ag/AgNO_3 nonaqueous reference electrode. The cyclic voltammograms were taken at a 100 mVs^{-1} scan rate in a degassed and anhydrous solvent (acetonitrile, dichloromethane, propylene carbonate) with 0.1 M (TBAPF_6) or TBAClO_4 as a supporting electrolyte. Connecting a Bio-Logic VSP potentiostat (BioLogic, Seyssinet-Pariset, France) to a UV–Vis–NIR spectrometer (Jasco V770, Jasco, Tokyo, Japan) allowed us to conduct spectroelectrochemical measurements. The UV–Vis spectra and their color changes were measured by stepwise increasing the applied potential (the chronoamperometry method). The solution of pyridine derivatives and pyridinium salts in solvents (dichloromethane or propylene carbonate) with 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) as the supporting electrolyte were tested using a honeycomb electrode (Pine Research Instrumentation, Inc., Durham, NC, USA) in a quartz cuvette with a silver wire as a reference electrode. To investigate the electrochromic behavior of the compounds, a solution of viologens with the supporting electrolyte was placed in a quartz cuvette with the platinum honeycomb electrode as the working electrode, as well as a silver wire as the reference electrode. Polymers were investigated onto ITO-coated glass as a working electrode in the solution of TBAPF_6 . The visible color changes were recorded using a digital camera. The measurements were done in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) in dichloromethane as a supporting electrolyte using a platinum working electrode, an Ag/Ag^+ reference electrode and a platinum wire as a counter electrode. Ferrocene was used as an external standard. The voltammograms were calibrated against a ferrocene/ferrocenium couple to make sure that the potentials during spectroelectrochemical measurements were consistent with those during the cyclic voltammograms. The microwave-assisted reactions were conducted in a microwave reactor (Discovery 2.0 CEM Corporation).

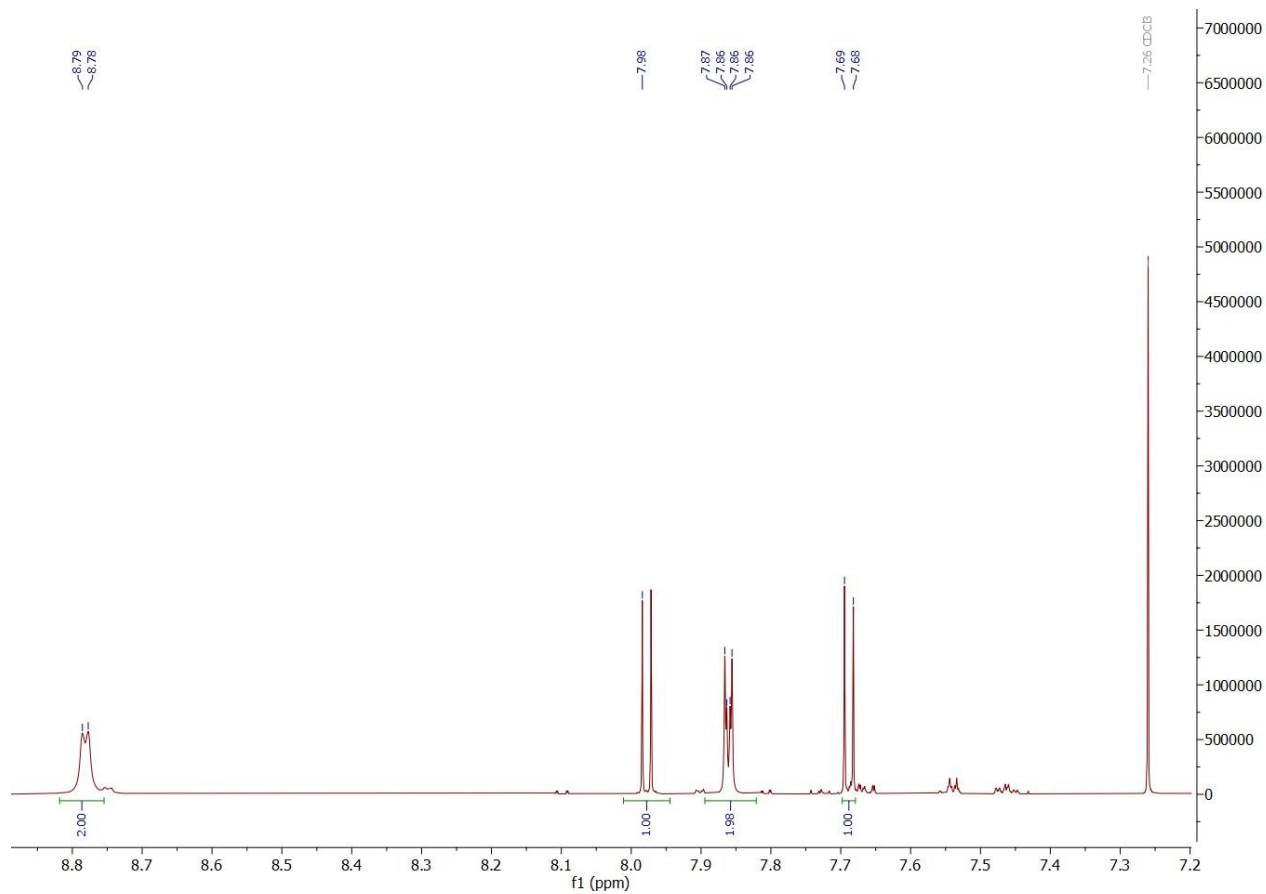


Figure S1. ^1H NMR spectra of compound **Br-BTZ-py** in CDCl_3

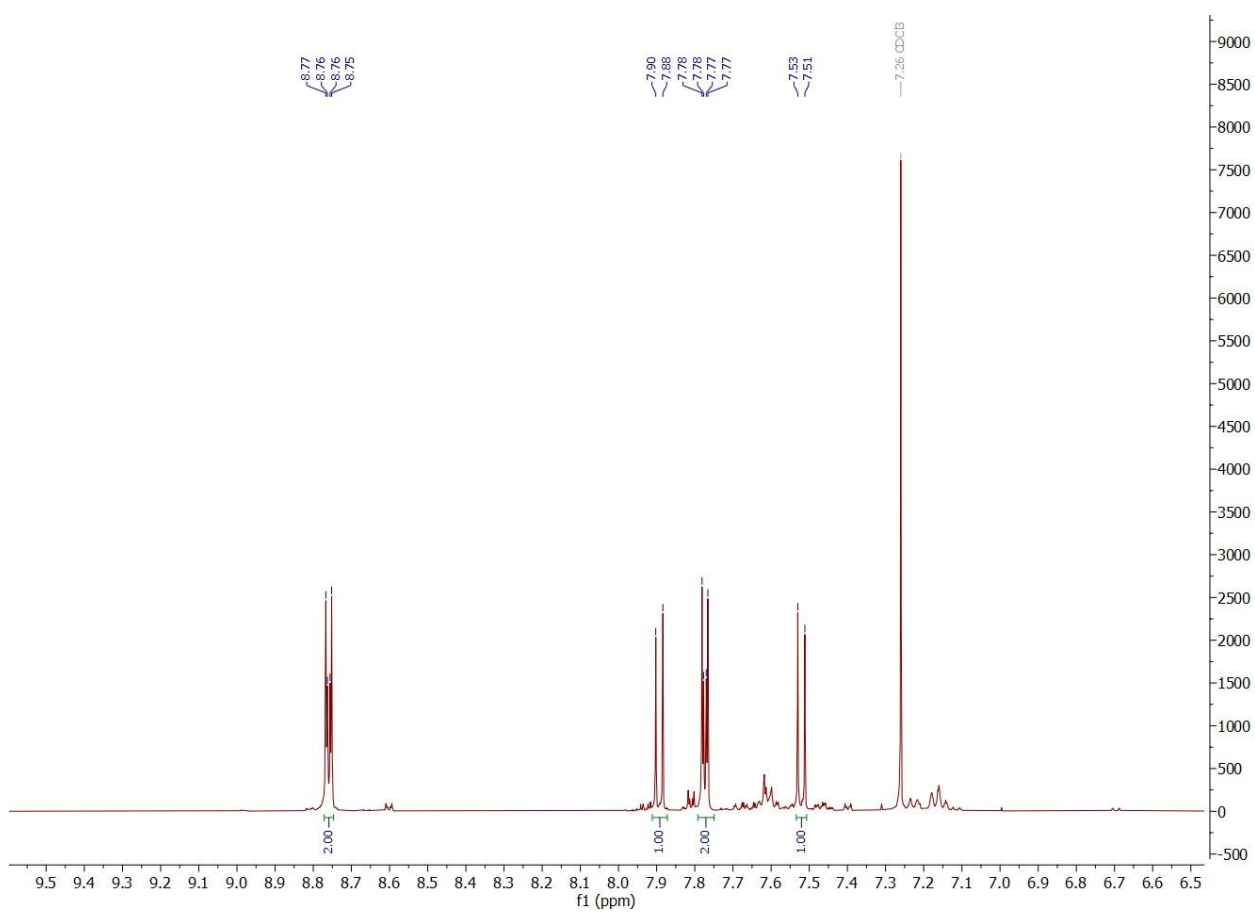


Figure S2. ^1H NMR spectra of compound **Br-BSeZ-py** in CDCl_3

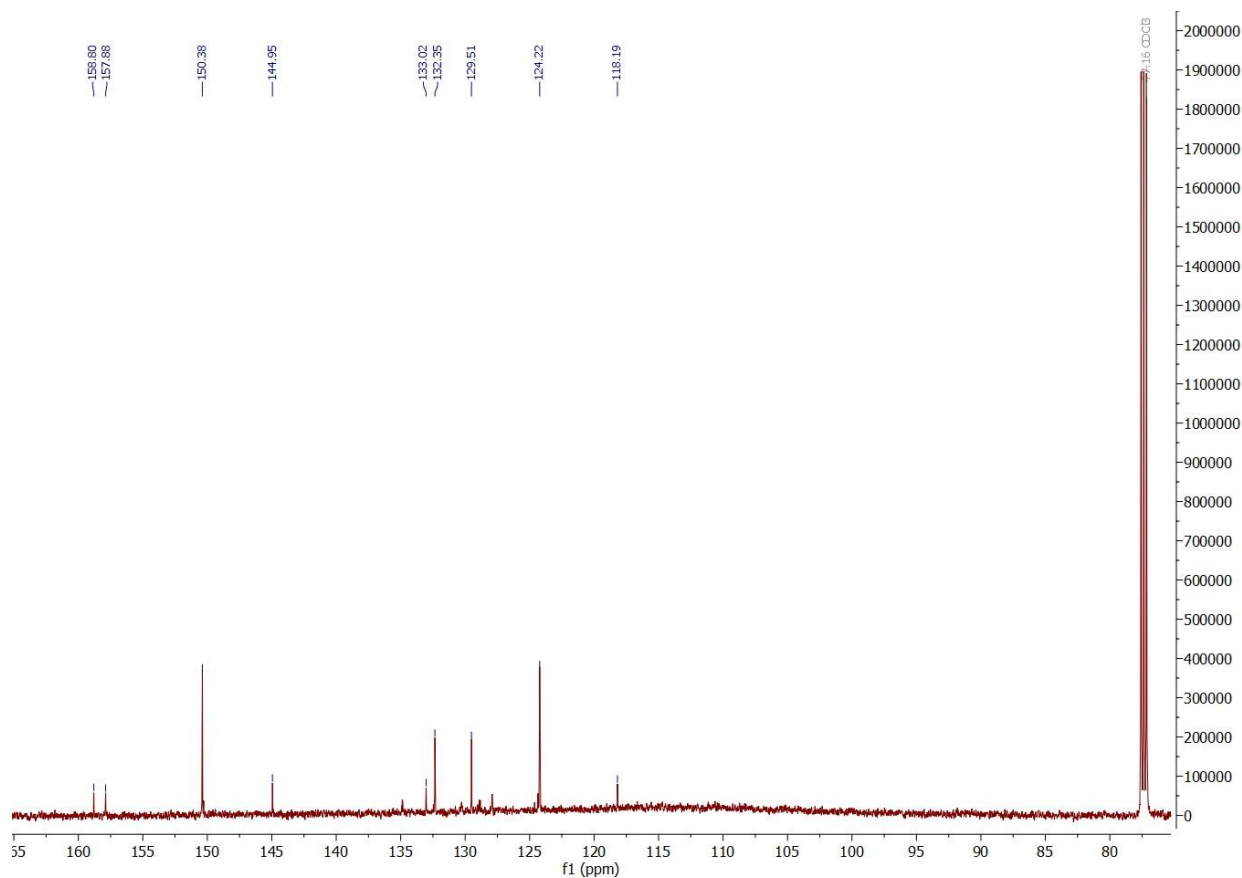


Figure S3. ¹³C NMR spectra of compound **Br-BSeZ-py** in CDCl₃

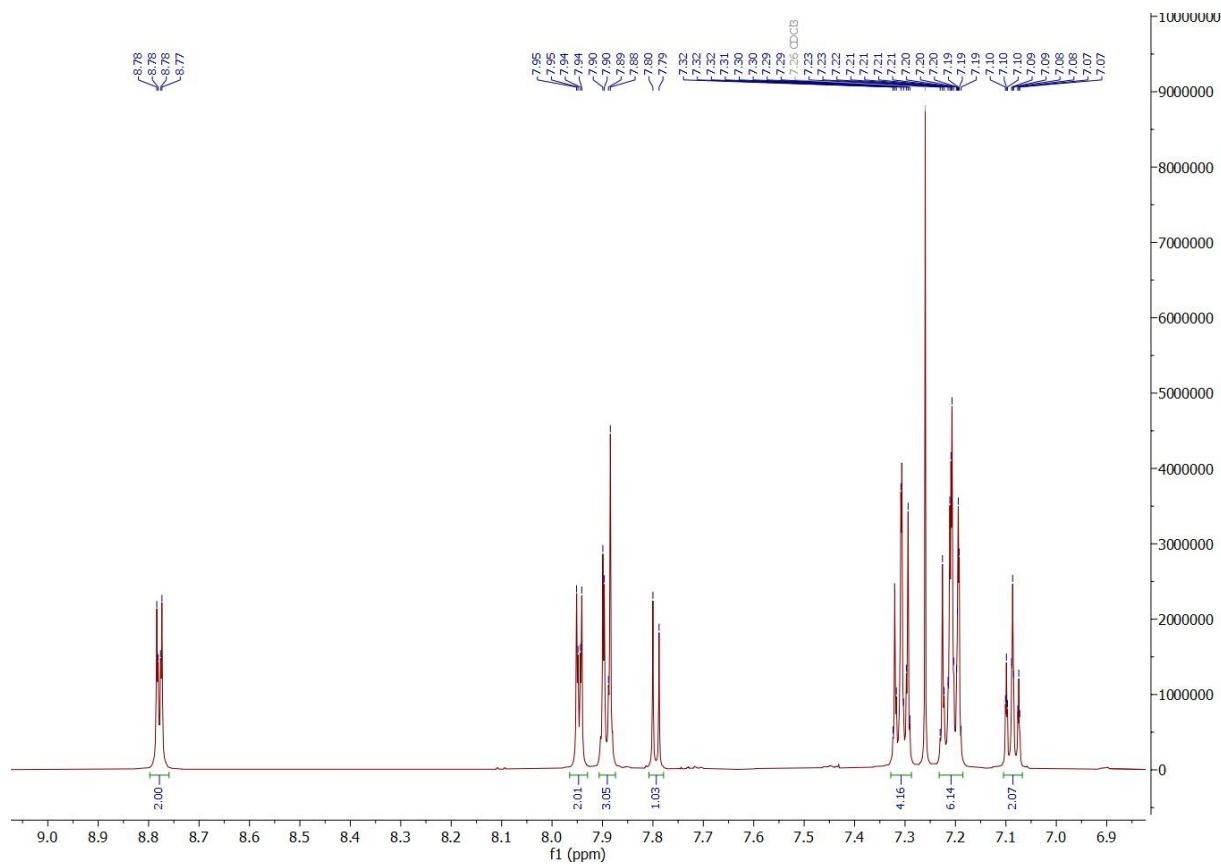


Figure S4. ¹H NMR spectra of compound **A** in CDCl₃

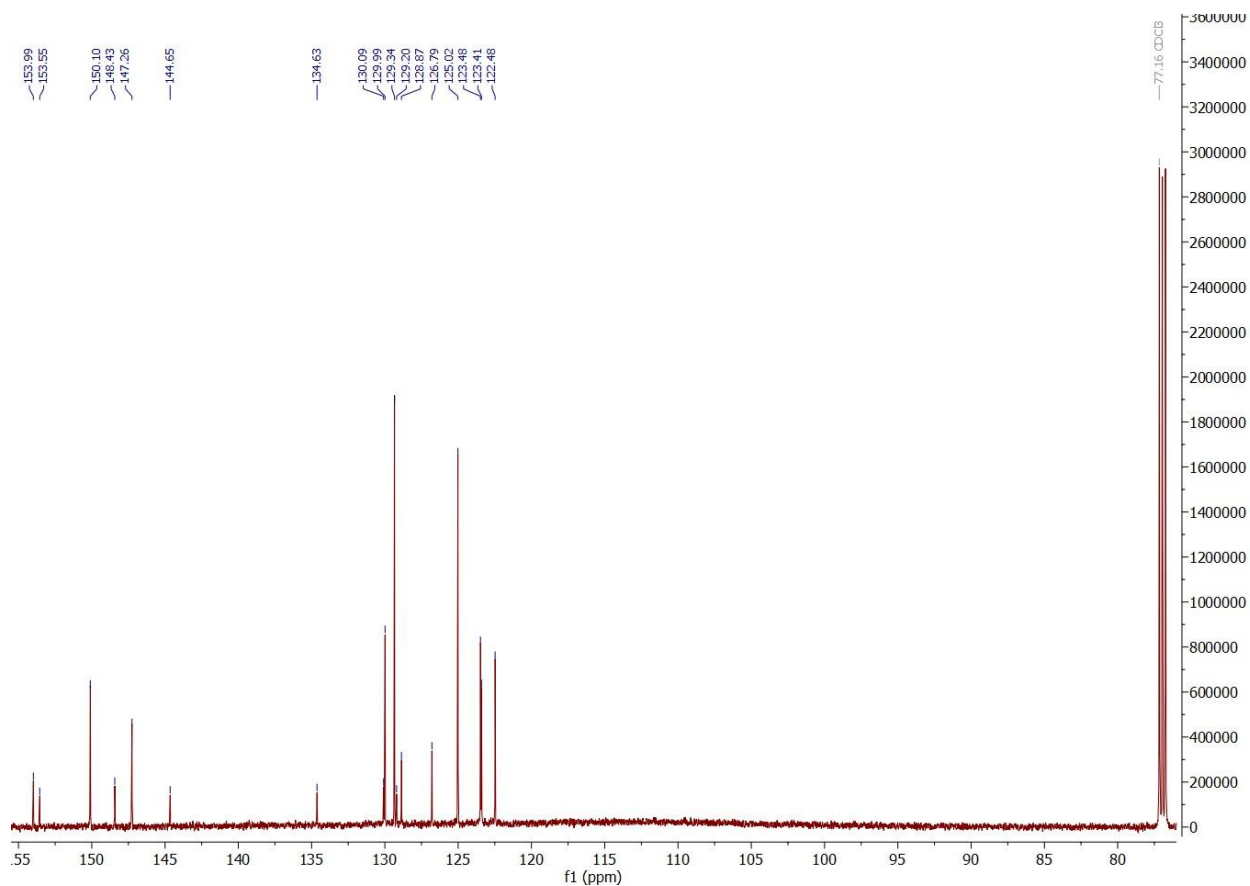


Figure S5. ¹³C NMR spectra of compound **A** in CDCl₃

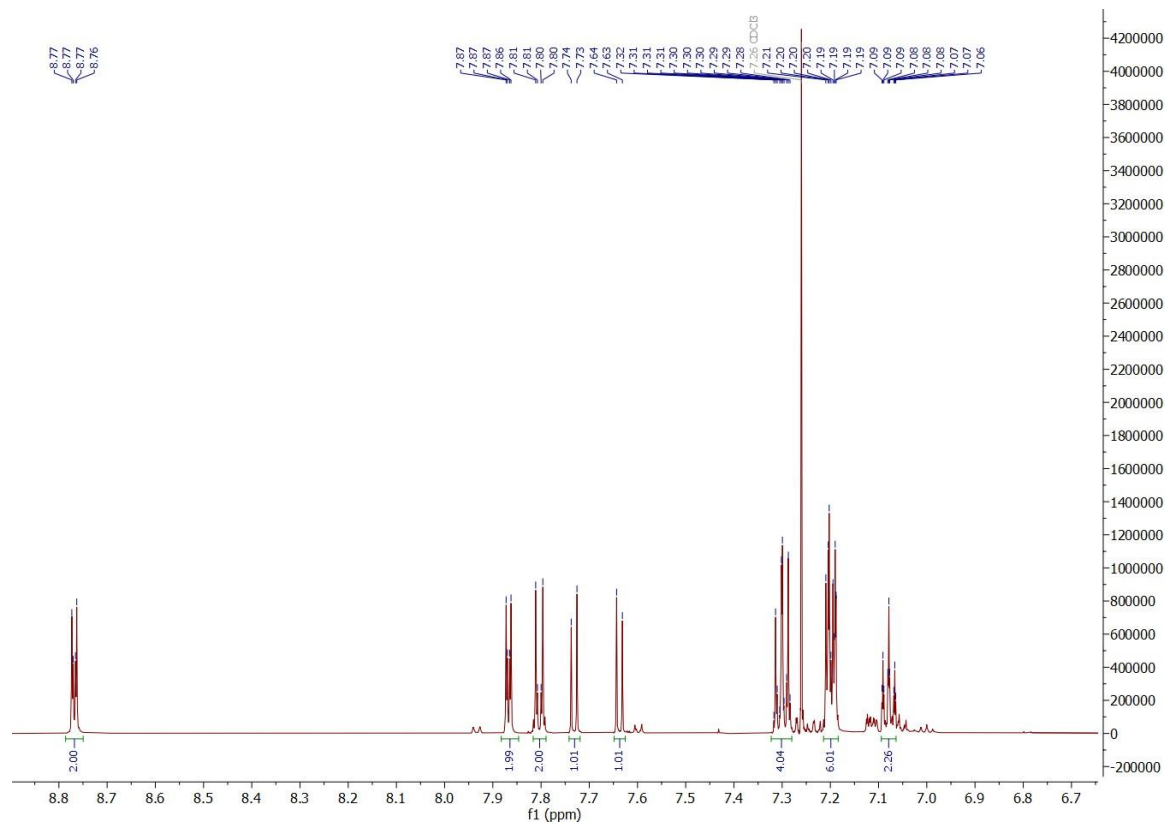


Figure S6. ¹H NMR spectra of compound **B** in CDCl₃

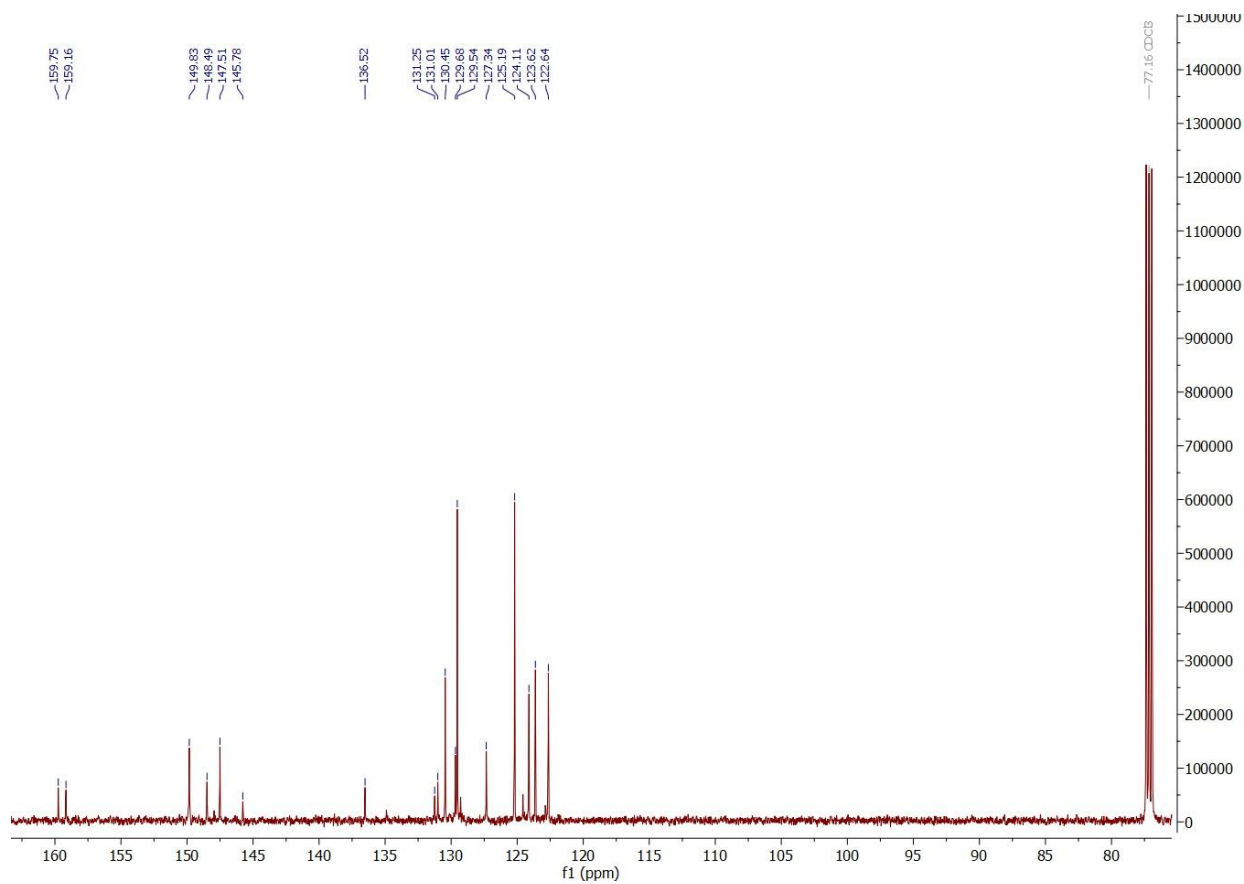


Figure S7. ¹³C NMR spectra of compound **B** in CDCl₃

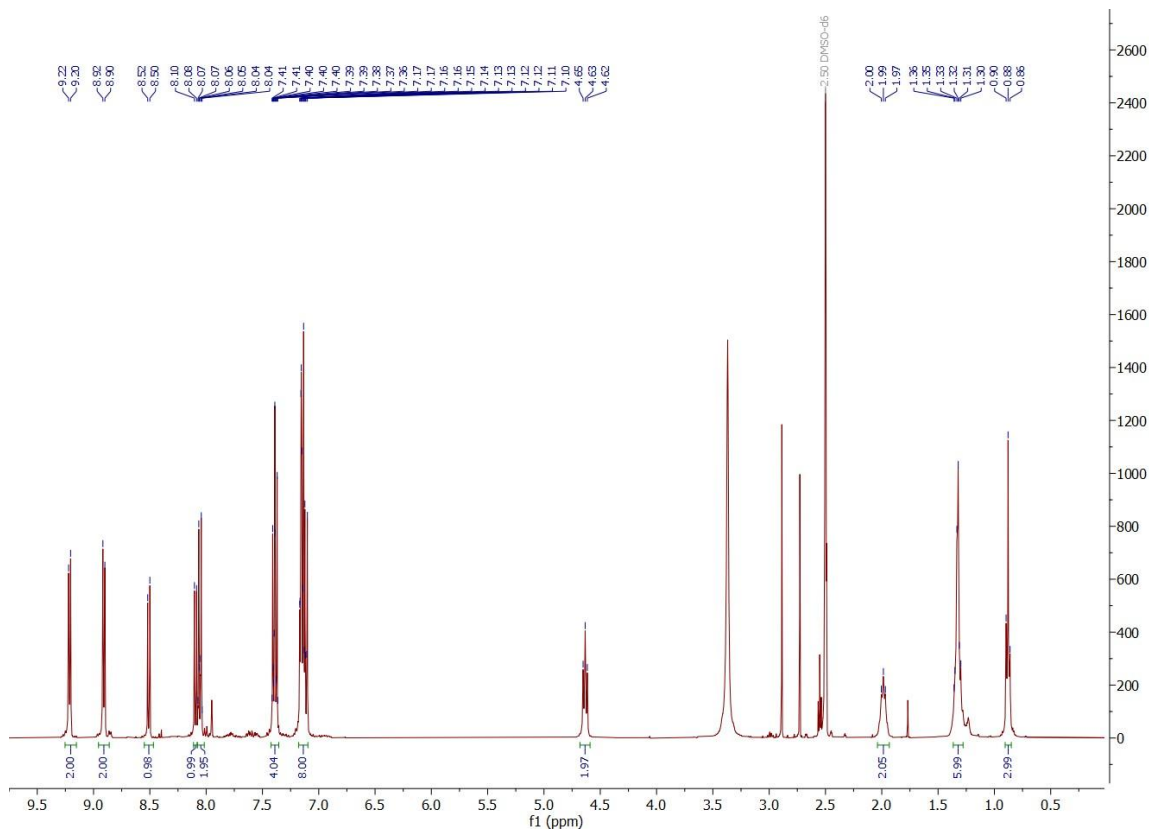


Figure S8. ¹H NMR spectra of compound **1** in d₆-DMSO

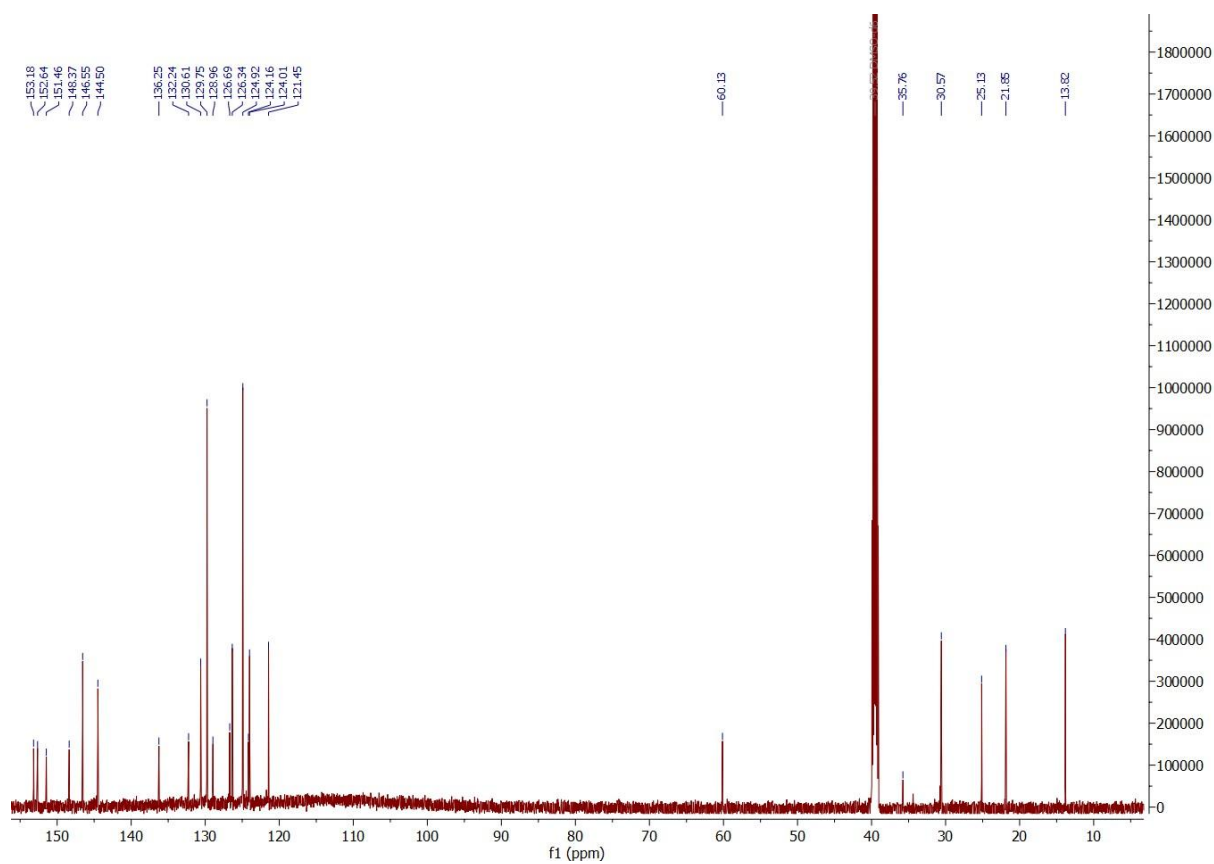


Figure S9. ¹³C NMR spectra of compound **1** in d₆-DMSO

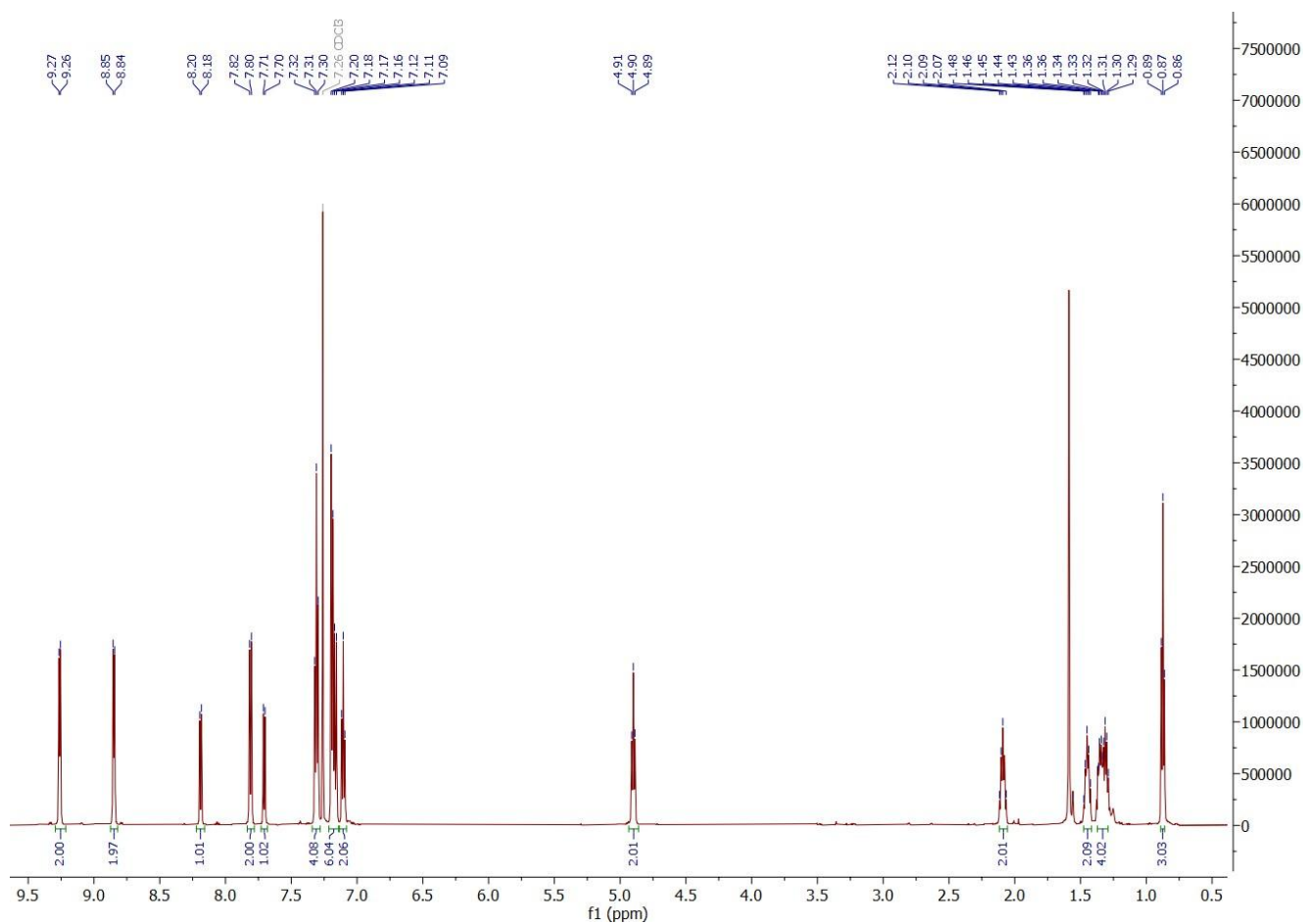


Figure S10. ¹H NMR spectra of compound **2** in CDCl₃

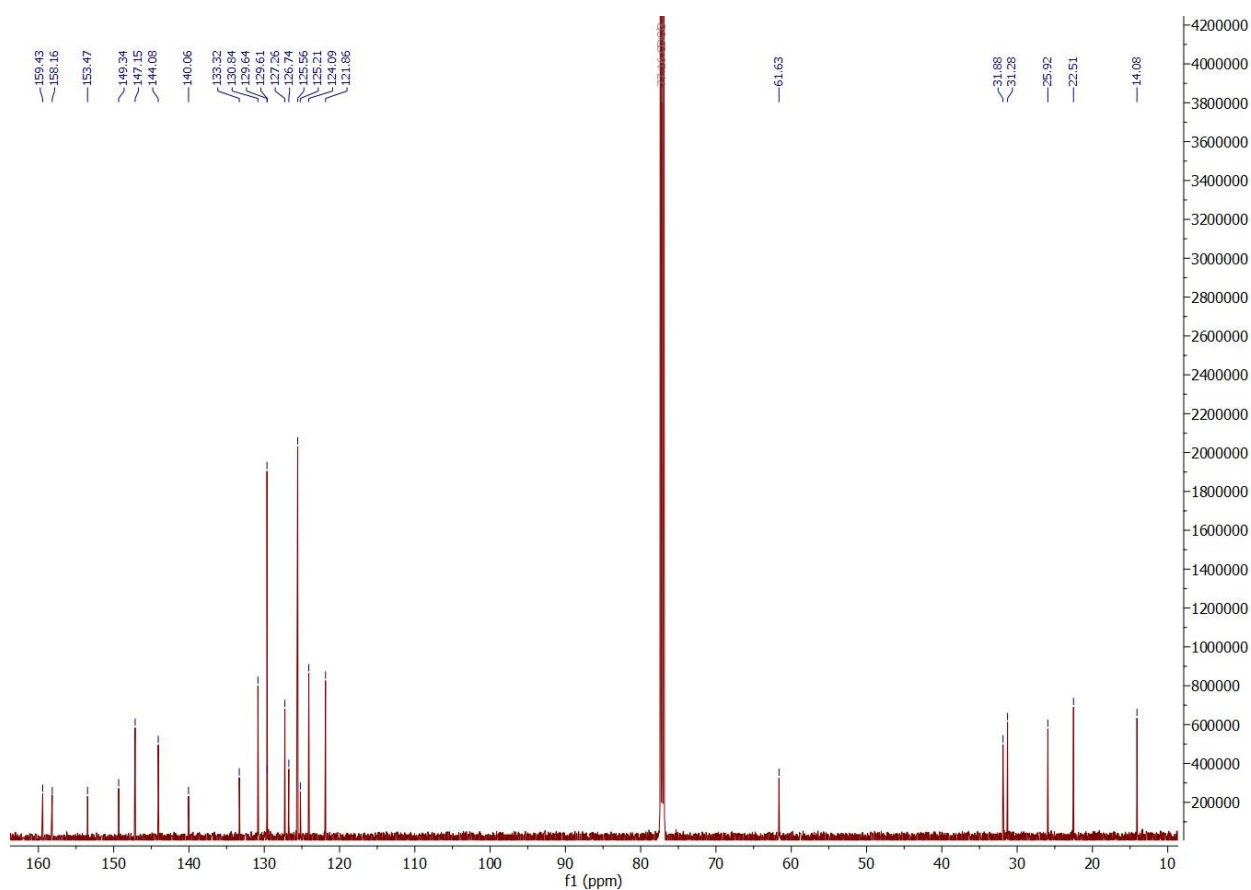


Figure S11. ^{13}C NMR spectra of compound **2** in CDCl_3

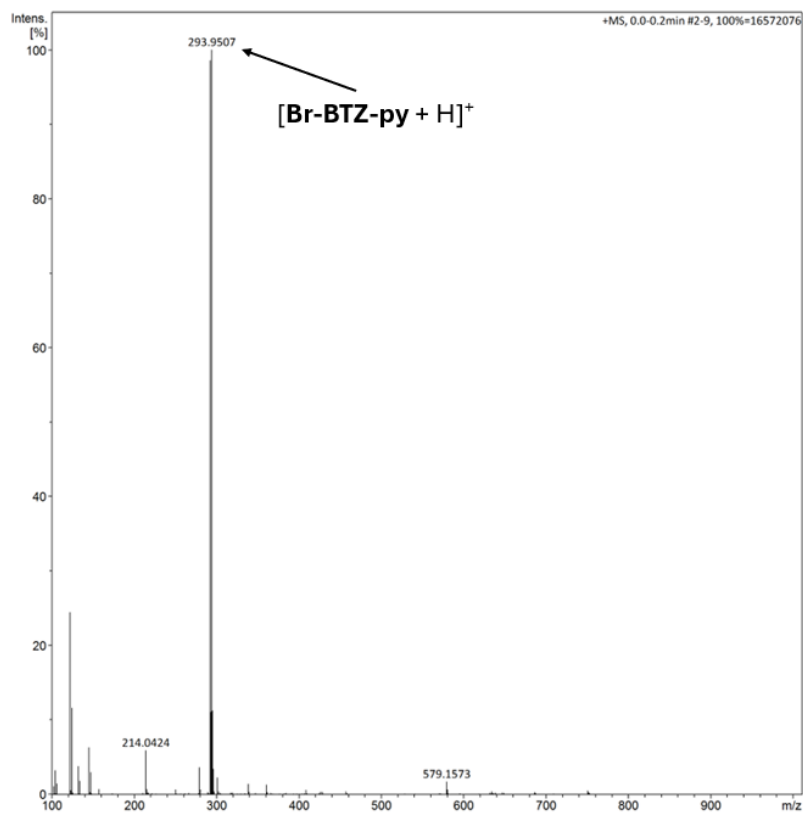


Figure S12. HR-ESI-MS spectra of compound **Br-BTZ-py**

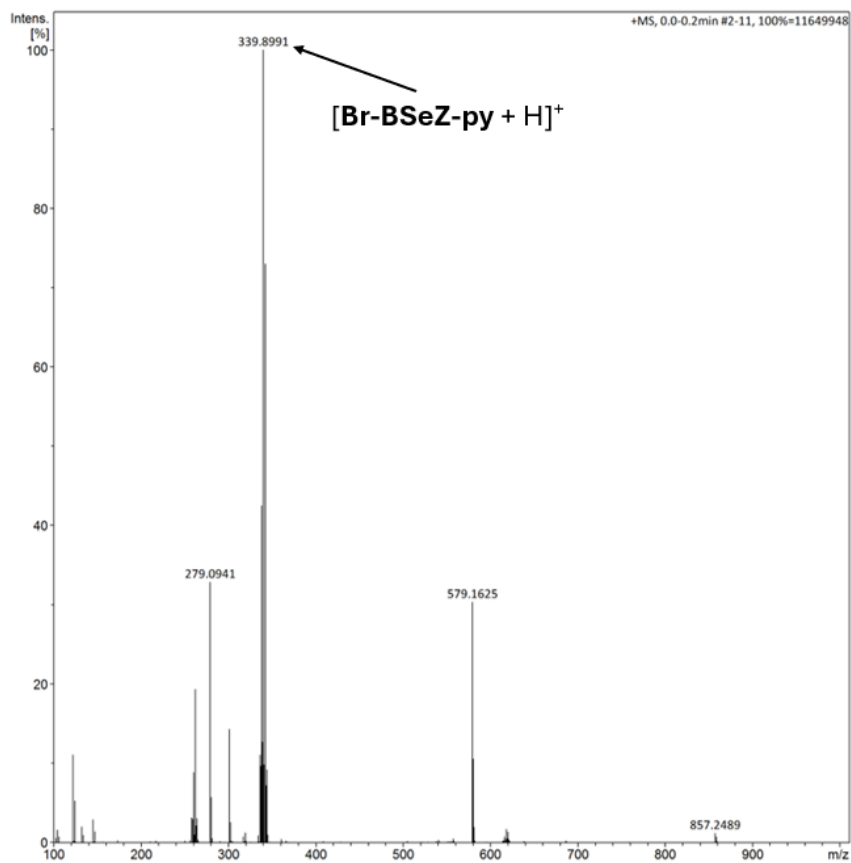


Figure S13. HR-ESI-MS spectra of compound **Br-BSeZ-py**

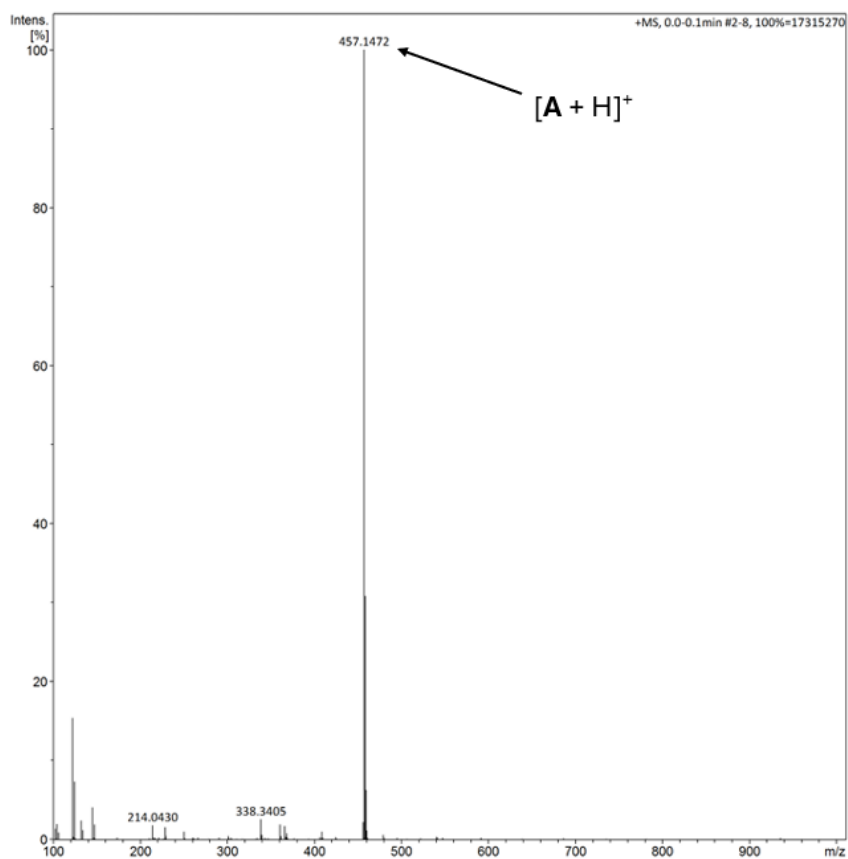


Figure S14. HR-ESI-MS spectra of compound **A**

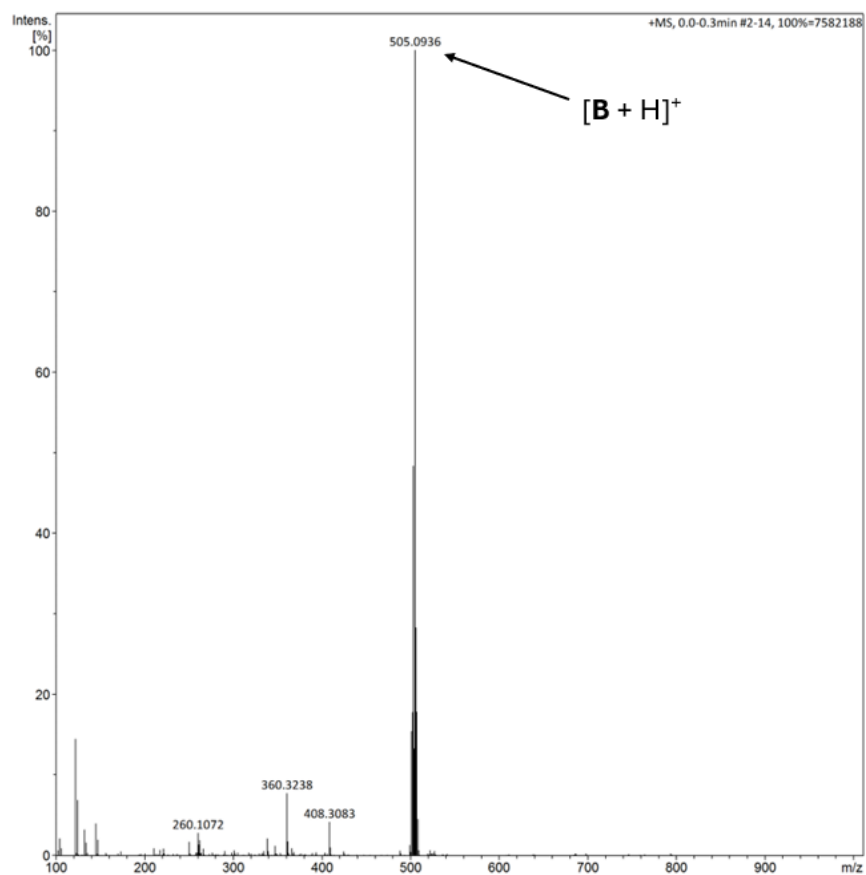


Figure S15. HR-ESI-MS spectra of compound **B**

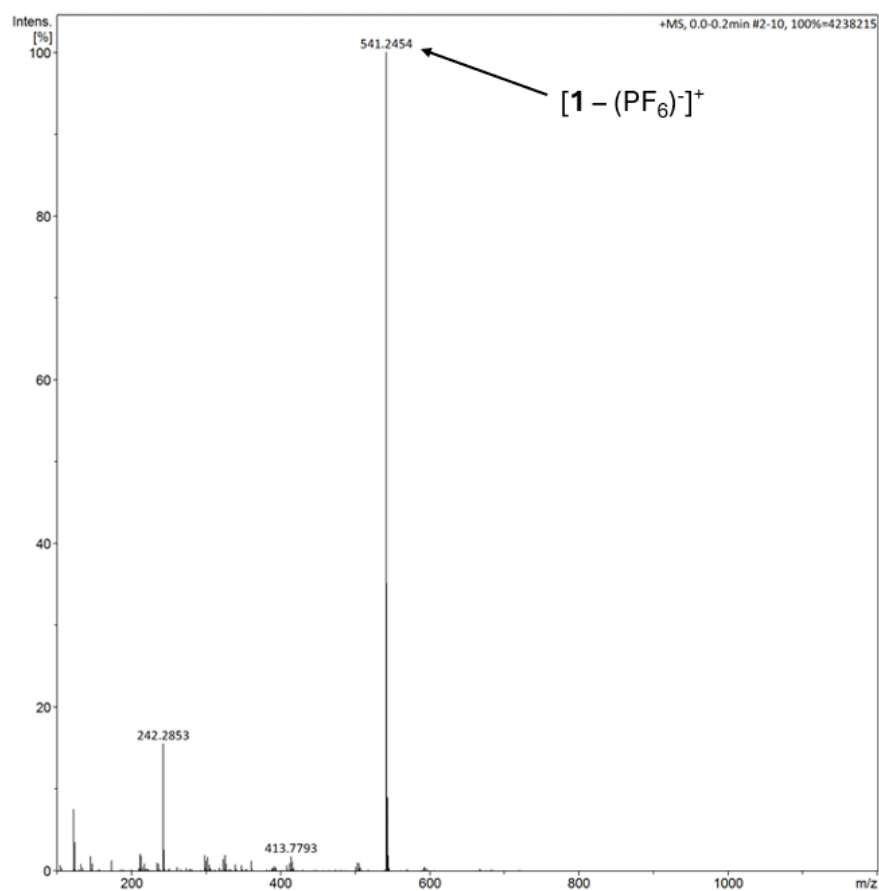


Figure S16. HR-ESI-MS spectra of compound **1**

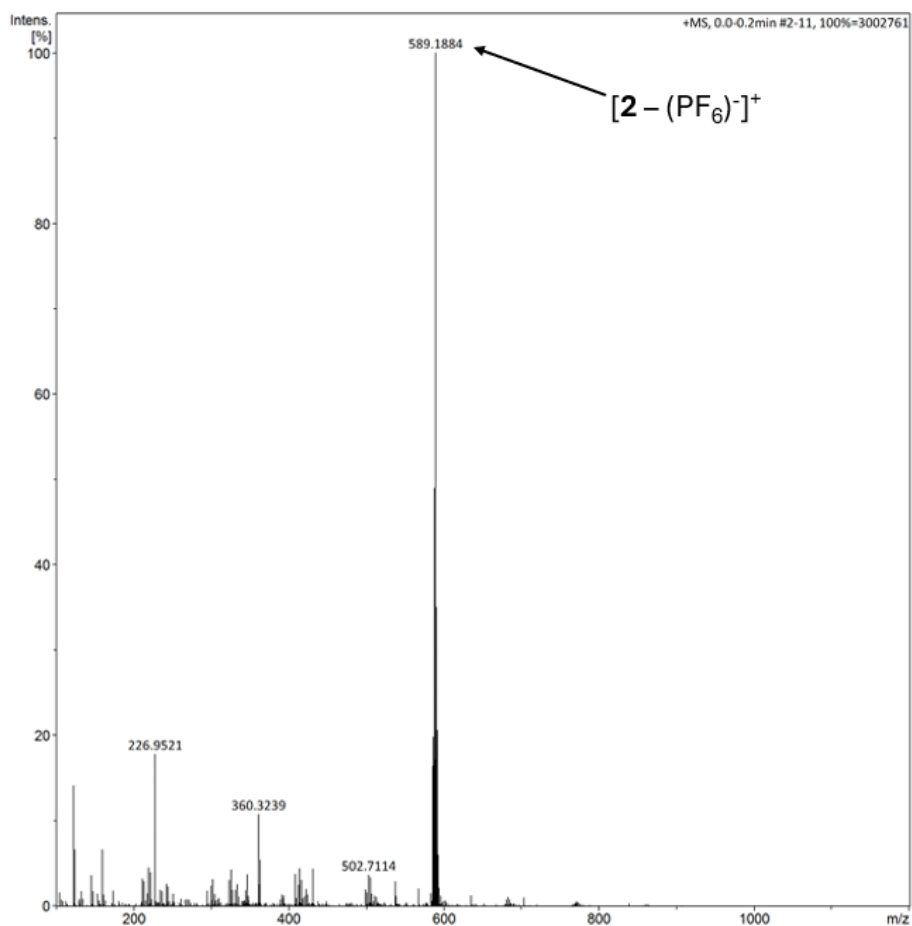
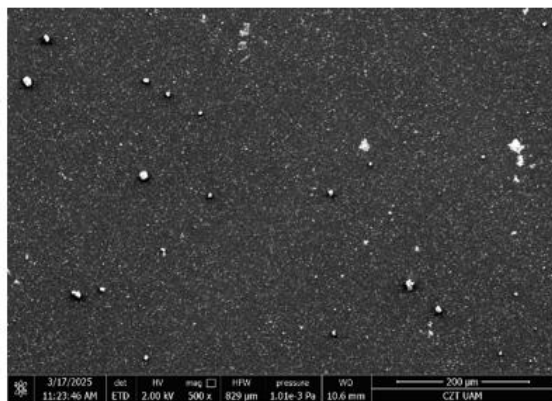


Figure S17. HR-ESI-MS spectra of compound **2**

A)



B)

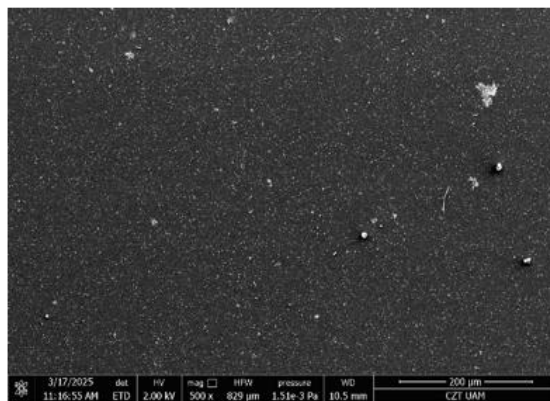


Figure S18. SEM images of the A) **poly-A** and B) **poly-B** with magnification $\times 500$.

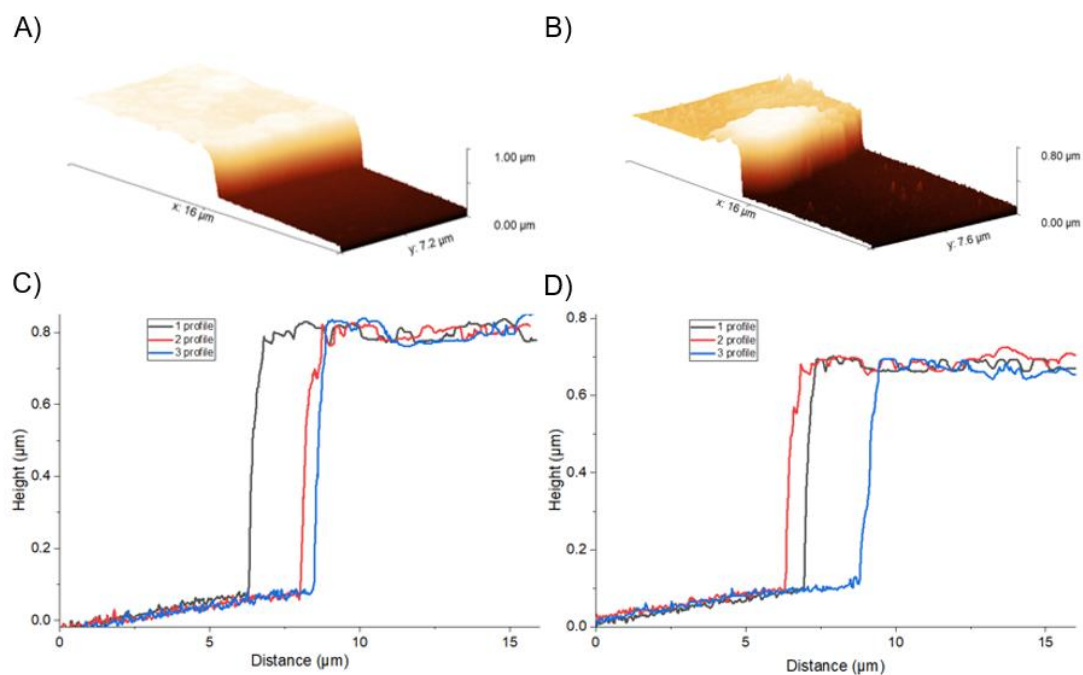


Figure S19. 3D AFM micrograph of A) **poly-A** B) **poly-B** deposited on ITO electrode; AFM cross-sectional profiles measured at three different positions of the sample C) **poly-A** and D) **poly-B**.

Poznań, 17.11.2024 r.

dr hab. Monika Wałęsa-Chorab, Prof. UAM
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii

**Oświadczenie w związku z pracą doktorską
mgr. Radosława Banasza**

Dotyczy publikacji:

P.1. Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for Electrochromic Applications.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

Molecules, 2024, 29, 2006

DOI: 10.3390/molecules29092006

P.2. Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

RSC Advances, 2023, 13, 15154-15162

DOI: 10.1039/D3RA02287K

P.3. Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

Synthetic Metals, 2025, 117967

Oświadczam, że wykonane przeze mnie czynności badawcze w ramach publikacji **P.1.-P.3.** obejmują konceptualizację pracy, planowanie i koordynację badań, udział w analizie i dyskusji wyników oraz przygotowanie artykułu.

Monika Wałęsa-Chorab

mgr Radosław Banasz
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii

Poznań, 17.11.2025

**Oświadczenie w związku z pracą doktorską
mgr Radosława Banasz**

Dotyczy publikacji:

P.1. Novel Star-Shaped Viologens Containing Phenyl and Triphenylamine Moieties for electrochromic applications.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

Molecules, 2024, 29, 2006

DOI: 10.3390/molecules29092006

P.2. Photolithographic patterning of viologens containing styrene groups.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

RSC Advances, 2023, 13, 15154-15162

DOI: 10.1039/D3RA02287K

P.3. Electropolymerized pyridine derivatives and linear pyridinium salts for electrochromic applications.

R. Banasz, M. Wałęsa-Chorab

Synthetic Metals, 2025, 117967

DOI: 10.1016/j.synthmet.2025.117967

Oświadczam, że wykonane przeze mnie czynności badawcze w ramach publikacji P.1.-P.3. obejmują realizację i koordynację badań eksperymentalnych, zarządzanie projektem, pozyskanie środków finansowych na realizację zadań, analizę i opracowanie wyników, a także przygotowanie artykułów.

Podpis

Radosław Banasz