

MIECZYŚLAW ŁAPKOWSKI¹⁾, SYLWIA GOLBA^{1)*}, JERZY ŻAK¹⁾, AGNIESZKA STOLARCZYK¹⁾, JADWIGA SOŁODUCHO²⁾, JACEK DOSKOCZ²⁾, WIESŁAW W. SUŁKOWSKI³⁾, MARIOLA BARTOSZEK³⁾

Polimery przewodzące zawierające jednostkę fenotiazynową w łańcuchu głównym

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań polimerów przewodzących otrzymanych z monomerów zbudowanych z układów pięcio- i sześcioczłonowych (tiofenu, furanu lub pirydyny) oraz fenotiazyny (Ph_Het). Metodą cyklicznej woltamperometrii, spektroskopii UV-Vis a także spektroskopii EPR sprzężonej z techniką elektrochemiczną oceniano właściwości elektrochemiczne zarówno monomerów, jak i uzyskanych z nich na drodze elektrosyntezy błon polimerowych. Pomiary wykazały elektroaktywność materiałów. W badanym zakresie potencjałów monomery ulegały dwuetapowemu utlenianiu, na pierwszym etapie do stabilnego kationorodnika, na drugim zaś do dikationu. Woltametryczne skanowanie cząsteczek zawierających heterocykliczne pierścienie tiofenu lub furanu prowadziło do osadzania się na powierzchni elektrody pracującej przewodzącej warstwy polimerowej. W przypadku monomeru z układem pierścieni pirydynowych nie obserwowano tworzenia się polimerowej błonki. Oszacowana wartość szerokości przerwy energetycznej (E_g) powstających warstw polimerów przewodzących mieściła się w przedziale 2,0—2,5 eV.

Słowa kluczowe: polimery przewodzące, fenotiazyna, furan, tiofen, pirydyna, woltamperometria cykliczna, spektroelektrochemia.

CONDUCTIVE POLYMERS CONTAINING PHENOTHIAZINE UNITS IN THE MAIN CHAINS

Summary — The results of investigations of conductive polymers made of monomers built of five or six-membered systems (thiophene, furan or pyridine) and phenothiazine (Ph_Het) are reported. Electrochemical properties of the monomers used (Table 1 and 2, Fig. 1—3, 6, 7) and polymeric films, made of them *via* electro syntheses (Table 3, Fig. 4, 5, 8—11), were evaluated by cyclic voltammetry, UV-Vis spectroscopy and EPR spectroscopy coupled with electrochemical technique. The measurements showed the electro activity of materials. Two-stage oxidation of the monomers (first step — to cation-radical, the other one — to dication) took place in the measured potential range. Voltammetric scanning of the molecules containing heterocyclic thiophene or furan rings led to settling of conductive polymer layer on the surface of working electrode. The deposition of polymer film was not observed in the case of monomer with pyridine rings. Estimated values of (E_g) of conductive polymers layers formed were in the range 2.0 — 2.5 eV.

Key words: conductive polymers, phenothiazine, furan, thiophene, pyridine, cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry.

Polimery przewodzące to organiczne przewodniki elektryczności wykazujące specyficzne właściwości elektronowe, wynikające z obecności w makrocząsteczce skoniugowanego szkieletu π -elektronowego [1—3]. Do głównych przedstawicieli tej grupy materiałów zalicza się układy heterocykliczne, takie jak poli(siarczek fenylenu), polipiroł, politiofen, polifuran, polikarbazol i polianilina [4—19]. Poszukiwania nowych przewodzą-

cych pochodnych koncentrują się na uzyskaniu takich monomerów, jakich utlenianie skutkowałoby otrzymaniem produktów charakteryzujących się małą szerokością przerwy energetycznej (E_g), możliwą do osiągnięcia m.in. na drodze obniżenia potencjału jonizacji. Badania mają na celu także poprawienie efektywności transportu ładunku w makrocząsteczkach oraz wytworzenie materiału o dużej stabilności zarówno termicznej, jak i mechanicznej.

Bogate w elektrony, pochodzące z dodatkowego atomu siarki, pierścienie fenotiazynowe, stanowią doskonałą jednostkę budulcową produktów o niskim potencjale jonizacji. Możliwość obniżenia potencjału jonizacji folii przewodzących na drodze wprowadzenia do nich fenotiazyny opisano już w publikacjach [20—22]. Struktura fenotiazyny pozwala ponadto na podstawienie atomu azotu, co wpływa na rozpuszczalność oraz aroma-

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

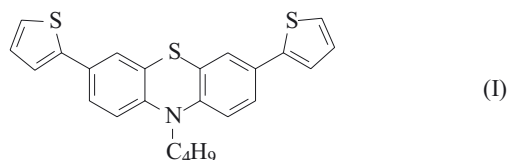
²⁾ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Medycznej i Mikrobiologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

³⁾ Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Zakład Chemii i Technologii Środowiska, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice.

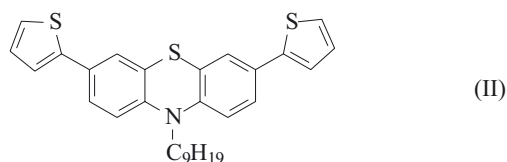
^{*} Adres do korespondencji; e-mail: Sylwia.Golba@polsl.pl

tyczność układu a także na dalszą zdolność do polimeryzacji w wyniku podłączania do pierścieni rozmaitych grup funkcyjnych [23].

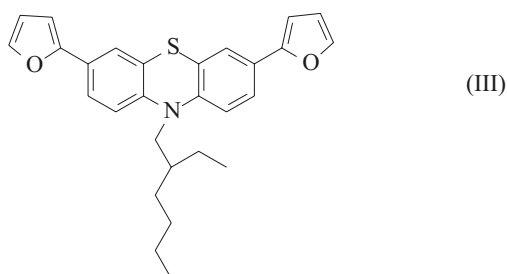
Fenotiazyna od dawna jest znana jako układ elektronadmiarowy o interesujących właściwościach utleniająco-redukujących i elektrochemicznych, zwłaszcza szeroka wiedza dotyczy stabilności kationorodników powstałych w wyniku utlenienia monomeru [24–32]. Wiadomo również, że układ fenotiazyny sam jest zdolny do polimeryzacji i wytworzenia przewodzącej folii [33, 34]. Na tej podstawie założyliśmy, że materiał otrzymany z kopolimeru zbudowanego z jednostki fenotiazynowej oraz heterocyklicznej, powinien charakteryzować się nowymi interesującymi właściwościami elektrochemicznymi i optycznymi. Przedmiotem naszych badań były: *N*-butylo-3,7-bis(tiofeno)fenotiazyna [BTP_C4, wzór (I)], *N*-nonylo-3,7-bis(tiofeno)fenotiazyna [BTP_C9, wzór (II)], *N*-(2-etyloheksylo)-3,7-bis(furano)fenotiazyna [BFP_EtC6, wzór (III)] i *N*-(2-etyloheksylo)-3,7-bis(pirydylo)fenotiazyna [BPP_EtC6, wzór (IV)]. Próbkę porównawczą stanowiła czysta fenotiazyna (Ph). Dla całej serii



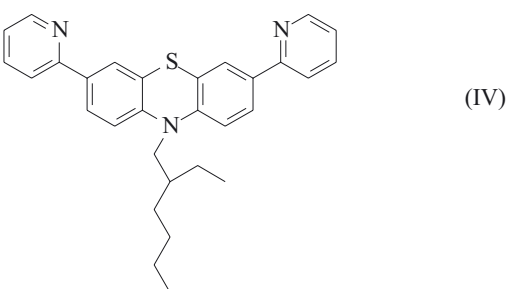
BTP_C4



BTP_C9



BFP_EtC6



BPP_EtC6

pomiarowej przyjęto ogólny symbol Ph_Het. Oceny materiałów dokonywano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) oraz spektrofotometrii UV-Vis a także spektroskopii EPR sprzężonej z metodami elektrochemicznymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Syntezy monomerów [wzór (I)–(IV)] przeprowadzono w zespole dr. hab. J. Sołoducho w Zakładzie Chemii Medycznej i Mikrobiologii Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Metodyka badań

Pomiary elektrochemiczne i spektroeletrochemiczne prowadzono w temperaturze pokojowej w roztworach indywidualnych monomerów (stężenie monomerów w badaniach CV wynosiły 0,5 mM, a w spektroskopii EPR — 0,25 mM) w obecności 0,1 M soli elektrolitu podstawowego, którym był w przypadku CV i UV-Vis tetrafluoroboran tetrabutylamonowy Bu_4NBF_4 (Jansen Chimica, 99 %) rozpuszczony w acetonitrylu (CH_3N do syntezy DNA i peptydów, woda < 10 ppm, POCh, Gliwice), a w przypadku EPR — Bu_4NBF_4 rozpuszczony w dichlorometanie (CH_2Cl_2 do spektroskopii, stabilizowany amylenem, woda max 0,01 %, POCh, Gliwice).

Badania wykonywano w roztworach objętości 2 cm^3 umieszczonych w trójelektrodowej celce. Woltamperogramy i widma UV-Vis naniesionych błonek rejestrowano w roztworze odpowiedniego elektrolitu podstawowego. W przypadku poli(BTP_C4) błonkę do pomiarów EPR naniesiono z roztworu 0,1 M Bu_4NBF_4 w CH_3CN , pomiar natomiast wykonano w 0,1 M Bu_4NBF_4 w CH_2Cl_2 .

Badania elektrochemiczne techniką woltamperometrii cyklicznej obejmujące elektrosyntezy oraz ocenę tworzących się błonek polimerowych prowadzono z wykorzystaniem potencjostatu Ecochemie AUTOLAB, model PGSTAT20 sprzężonego z komputerem. Wyniki analizowano w programie GPES (*General Purpose Electrochemical System*).

Błonki polimerowe syntetyzowano bezpośrednio na powierzchni elektrody platynowej, stanowiącej elektrodę pracującą. W charakterze elektrody pseudoodniesienia stosowano drut Ag lub elektrodę Ag/AgCl, elektrody pomocniczej zaś — spiralę platynową. Wartości potencjałów przeskalowano względem potencjału pary redoks wzorca (ferrocenu).

Stosowana szybkość skanowania wynosiła 0,05 v/s. Przed pomiarem roztwory przedmuchiwano argonem w celu usunięcia tlenu ze środowiska reakcyjnego, a badanie prowadzono w temperaturze pokojowej.

Pomiary spektroeletrochemiczne wykonywano przy użyciu spektrofotometru UV-Vis Cintra 5 połączo-

nego z potencjostatem OMNI 9, Cyperss 2000. Dane analizowano w programie OriginPro 7.5.

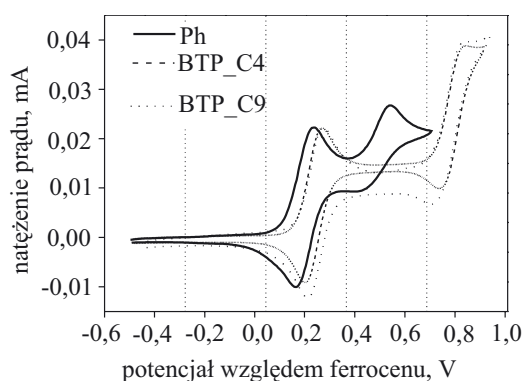
Elektrodą pracującą było szkło pokryte warstwą ITO (*Indium Tin Oxide*), elektrodą pseudoodniesienia był drut Ag, a elektrodą pomocniczą — spirala platynowa. Szerokości przerwy energetycznej (E_g) wytworzonych błonek oszacowano na podstawie punktu przecięcia z linią bazową stycznej do pasma charakteryzującego przejście typu $\pi-\pi^*$. Uzyskaną długość fali przeliczono na odpowiadającą jej wartość energii.

Pomiary spektroelektrochemiczne EPR wykonywano za pomocą spektrometru Bruker ER 041 XG, pracującego w paśmie X, połączonego z potencjostatem OMNI 9, Cyperss 2000. Dane analizowano w programie OriginPro 7.5.

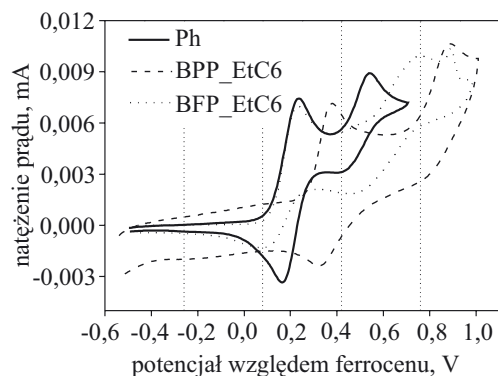
Błony polimerowe syntetyzowano bezpośrednio na powierzchni elektrody platynowej, stanowiącej elektrodę pracującą. Jako elektrodę pseudoodniesienia stosowano drut Ag, elektrodą pomocniczą była spirala platynowa.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Woltamogramy badanych monomerów wykazują w zastosowanym zakresie potencjałów obecność dwóch stopni utlenienia (rys. 1 i 2).



Rys. 1. Woltamogramy monomerów BTP_C4 i BTP_C9
Fig. 1. Voltammograms of BTP_C4 and BTP_C9 monomers



Rys. 2. Woltamogramy monomerów BPP_EtC6 i BFP_EtC6
Fig. 2. Voltammograms of BPP_EtC6 and BFP_EtC6 monomers

Obserwowane piki przypisano dwuetapowemu utlenieniu monomeru do kationorodnika (1), a następnie do dikationu (2):

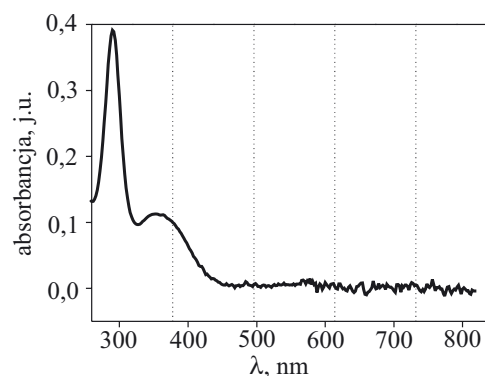


Jedynie pierwszy etap jest procesem odwracalnym a tworzący się kationorodnik charakteryzuje się znaczną stabilnością. Potencjały obu stopni utlenienia są najniższe w przypadku BFP_EtC6, najwyższe natomiast w przypadku BPP_EtC6 (tabela 1). Podstawienie pierścieni fenotiazynowych układami heterocyklicznymi prowadzi także do wyraźnego rozsunienia obu pojawiających się pików, co sugeruje, że przejście do drugiego stopnia utlenienia jest utrudnione.

T a b e l a 1. Potencjały utlenienia pierwszego (E_{ox1}) i drugiego (E_{ox2}) stopnia monomerów w roztworze 0.1 M Bu_4NBF_4 w CH_3CN
T a b l e 1. Oxidation potentials of monomers for the first (E_{ox1}) and second (E_{ox2}) steps of oxidation, recorded in 0.1 M Bu_4NBF_4 in CH_3CN

	Ph	BTP_C4	BTP_C9	BPP_EtC6	BFP_EtC6
E_{ox1} , V	0,233	0,271	0,275	0,379	0,228
E_{ox2} , V	0,542	0,835	0,835	0,882	0,760

Rysunek 3 przedstawia przykładowe widmo UV-Vis badanych monomerów; widoczne pasma absorpcji wynikają z obecności w cząsteczkach układu sprzężonych wiązań podwójnych a także wolnych par elektronowych.



Rys. 3. Widmo UV-Vis monomeru BTP_C4
Fig. 3. UV-Vis spectrum of BTP_C4 monomer

We wszystkich przypadkach zarejestrowano dwa pasma pochodzące od przejść typu $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$. Batochromowe przesunięcie w stosunku do położenia pasm jednostki rdzennej, obserwowane w widmie pochodnych fenotiazyny potwierdza zwiększenie skoniugowania w obrębie cząsteczek (tabela 2).

Przemiatanie potencjałem roztworów monomerów BTP_C4 oraz BTP_C9 w zakresie obejmującym oba ukła-

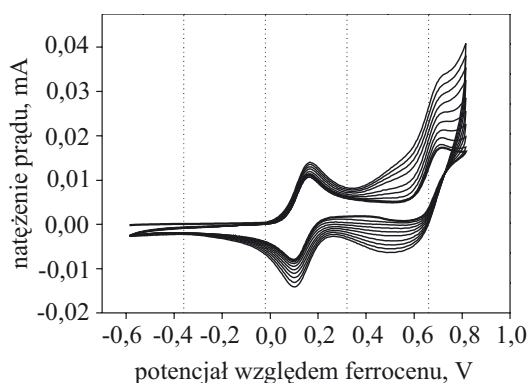
dy redoks prowadzi do wzrostu różnicy natężenia prądu pomiędzy dwoma pikami, jest to związane z pojawieniem się na powierzchni elektrody pracującej przewodzącej warstwy polimerowej. Przykładowe krzywe ilustruje rys. 4.

T a b e l a 2. Maksyma absorpcji na widmie UV-Vis badanych monomerów

T a b l e 2. Absorption maxima at UV-Vis spectra of monomers studied

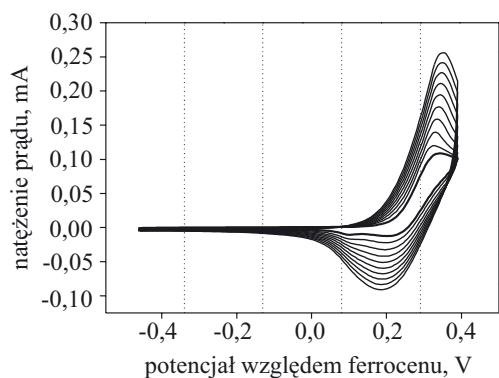
	Ph	BTP_C4	BTP_C9	BPP_EtC6	BFP_EtC6
λ_1 , nm	254	290	290	286	288
λ_2 , nm	316	354	354	364	348

Ograniczenie zakresu potencjału do wartości odpowiadającej pierwszemu pikowi nie pozwala na wytworzenie błonki. W zależności od liczby zadanych cykli otrzymuje się warstwy różniące się grubością, a więc i odpowiedzią elektrochemiczną, co znajduje odzwierciedlenie w kształcie krzywej woltamperometrycznej.



Rys. 4. Woltamogram zarejestrowany podczas polimeryzacji BTP_C4

Fig. 4. Voltammogram recorded during BTP_C4 polymerization



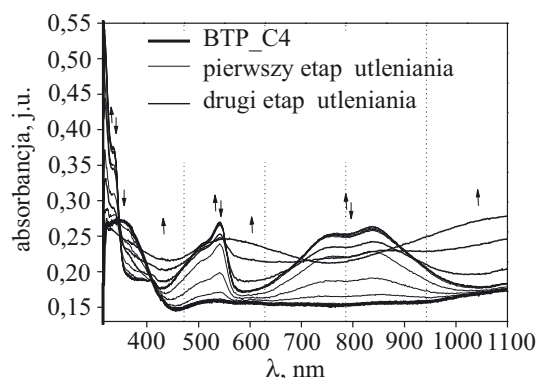
Rys. 5. Woltamogram zarejestrowany podczas polimeryzacji BFP_EtC6

Fig. 5. Voltammogram recorded during BFP_EtC6 polymerization

W przypadku monomeru BFP_EtC6 błonka przewodząca pojawia się już w warunkach przemiatacia potencjałem zakresu występowania pierwszego pik (rys. 5).

Obliczenia teoretyczne wskazują, iż w przypadku tej furanowej pochodnej kąt wychylenia pierścieni bocznych jest znacznie mniejszy niż w pochodnej tiofenowej. Podobną zależność obserwuje się w odniesieniu do kationorodników wywodzących się z tych monomerów. Mniejszy kąt stwarza możliwość większego skoniugowania wiązań π w cząsteczce, co skutkuje łatwiejszym utlenianiem monomeru. Inną przyczynę obserwowanego zjawiska może stanowić także większa gęstość spinowa w pozycji α pierścienia furanowego niż tiofenowego. Na woltamperogramie BPP_EtC6 nie zaobserwowano efektów powstawania polimerowej błonki.

Widma UV-Vis rejestrowane w cienkiej warstwie BTP_C4 obrazują proces utleniania monomeru oraz ewentualnego powstawania polimeru (rys. 6).

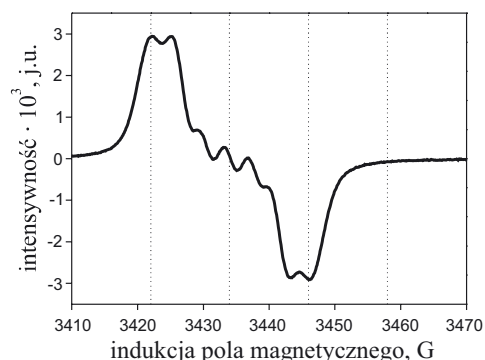


Rys. 6. Widma UV-Vis zarejestrowane w cienkiej warstwie BTP_C4

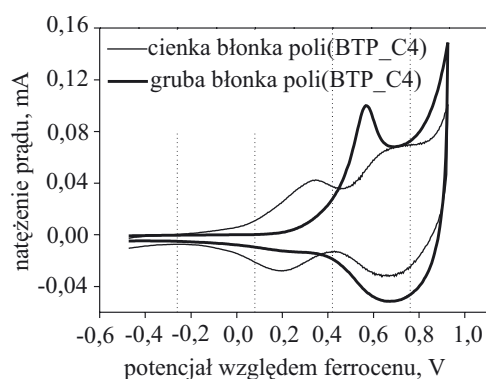
Fig. 6. UV-Vis spectra of BTP_C4 in thin layers

W zakresie potencjałów obejmującym piki utleniania pojawiają się trzy podwójne pasma absorpcji w przedziałach 300–350 nm, 430–560 nm i 650–960 nm przypisywane powstającym stabilnym kationorodnikom. Widoczne są również dwa punkty izobestyczne. Dalsze zwiększanie potencjału powoduje zmniejszenie intensywności tych pasm na korzyść nowych kolejnych pasm z maksimum położonym przy $\lambda = 560$ nm i powyżej 1100 nm pochodzących od tworzącego się dikationu; jednocześnie pojawia się także 5 punktów izobestycznych. W przypadku pochodnych tiofenowych po przejściu do pierwszego stopnia utlenienia możliwy był powrót do stanu pierwotnego (zredukowanego), po przekroczeniu natomiast potencjału drugiego pik zaczynał się proces polimeryzacji. Widmo EPR przedstawione na rys. 7 potwierdza pojawienie się w roztworze kationorodników.

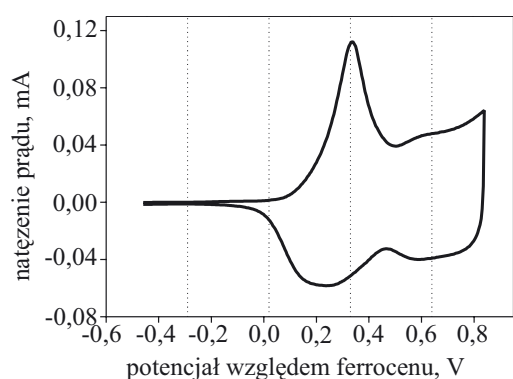
Wytworzone w toku elektrosyntezy błonki polimerowe wykazują elektroaktywność i w środowisku elektrolitu podstawowego dają odpowiedzi elektrochemiczne zilustrowane na rys. 8 i 9.



Rys. 7. Widmo EPR monomeru BTP_C4
Fig. 7. EPR spectrum of BTP_C4 monomer

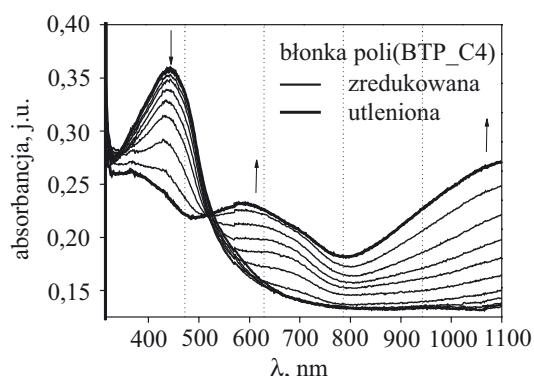


Rys. 8. Woltamogramy błon poli(BTP_C4)
Fig. 8. Voltammograms of poly(BTP_C4) films



Rys. 9. Woltamogram błonki poli(BFP_EtC6)
Fig. 9. Voltammograms of poly(BFP_EtC6) films

Widoczne są dwa układy pików odpowiadające utlenianiu jednostki fenotiazynowej (potencjał 0,34 V) oraz jednostek biheterocyklicznych (potencjały 0,63–0,71 V). W odniesieniu do pochodnej tiofenowej (rys. 8) są widoczne zmiany w zachowaniu warstwy polimerowej wraz ze wzrostem jej grubości, mianowicie zanik pierwszego układu redoksoowego i pojawienie się pojedynczego pików przy potencjale nieco niższym niż potencjał drugiego układu (0,56 V) następuje w przypadku błon grubszych. Najprawdopodobniej wiąże się to ze strukturą powstającego polimeru, której nieuporządkowanie rośnie wraz z grubością warstwy. Zmniejsza się zdolność



Rys. 10. Widma UV-Vis błonki poli(BTP_C4)
Fig. 10. UV-Vis spectra of poly(BTP_C4) film

jednostek fenotiazyny do wzajemnych oddziaływań przestrzennych, gdyż coraz trudniejsze staje się dopasowanie przestrzenne. Dopiero przekroczenie wartości potencjału utleniania jednostek bitiofenowych umożliwia przewodzenie wzdłuż całego obejmującego fenotiazynę łańcucha makrocząsteczki.

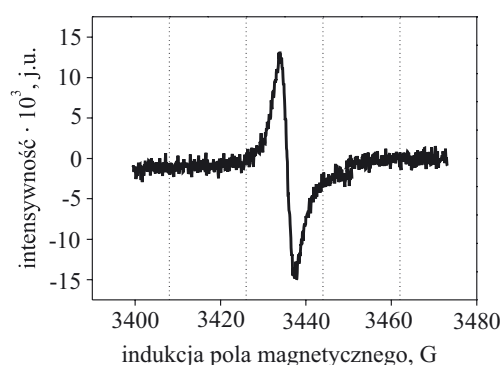
Widma UV-Vis otrzymanych błon zarejestrowane podczas ich utlenienia wykazują pojawianie się kationorodników (rys. 10).

T a b e l a 3. Maksima absorpcji oraz fluorescencji badanych błon polimerowych na widmie UV-Vis

T a b l e 3. Absorption and fluorescence maxima at UV-Vis spectra of polymer films studied

	poli(BTP_C4)	poli(BTP_C9)	poli(BFP_EtC6)
λ_{abs} , nm	442	427	416
λ_{fluor} , nm	522	517	—

Widoczne na widmie polimeru w stanie neutralnym pojedyncze pasmo absorpcji przy $\lambda = 442$ nm można przypisać przejściu elektronowemu $\pi \rightarrow \pi^*$. Utlenianie prowadzi do spadku intensywności pasma; jednocześnie pojawia się nowe szerokie pasmo przy $\lambda = 670$ nm, które w trakcie domieszkowania ulega przesunięciu hipsochromowemu. Pasmo to przypisuje się kationorodnikom, powstającym w toku domieszkowania (tabela 3).



Rys. 11. Widmo EPR błonki poli(BTP_C4)
Fig. 11. EPR spectrum of poly(BTP_C4) film

Ich obecność stwierdzono również na widmie EPR, gdzie obserwuje się jedno dobrze wykształcone pasmo (rys. 11). Kationorodnik zlokalizowany w pobliżu fragmentów fenotiazynowych w polimerze ulega oddziaływaniom międzycząsteczkowym w wyniku czego na widmie EPR obserwuje się pojedynczy uśredniony sygnał widma. Sygnał ten jest rejestrowany podczas pierwszego stopnia utleniania polimeru, dalsze zwiększanie potencjału powoduje natomiast zmniejszenie intensywności pasma. Po odłączeniu przyłożonego potencjału sygnał zanika. W przypadku zaś widm UV-Vis zwiększanie potencjału powyżej wartości odpowiadającej pierwszemu stopniu utleniania prowadzi do pojawienia się nowego szerokiego pasma z maksimum przy ok. 1050 nm przypisywanego obecności bipolaronów.

Szerokość przerwy energetycznej oznaczona metodą cyklicznej woltamperometrii wynosi, w przypadku błonki poli(BTP_C4) — 2,15 eV, błonki poli(BTP_C9) — 1,96 eV a błonki poli(BFP_EtC6) — 2,50 eV. Metodą spektroskopii UV-Vis uzyskano natomiast następujące wyniki: poli(BTP_C4) — 2,07 eV, poli(BTP_C9) — 1,92 eV, poli(BFP_EtC6) — 2,57 eV.

PODSUMOWANIE

Badane monomery są elektroaktywne i charakteryzują się w stosowanym zakresie potencjałów dwoma stopniami utlenienia, mianowicie do kationorodnika, a następnie do dikationu. Potencjały odpowiednich pików są najniższe w przypadku BFP_C6, najwyższe natomiast w przypadku BPP_EtC6.

Skanowanie woltametryczne monomerów BTP_C4, BTP_C9 oraz BFP_EtC6 prowadzi do pojawienia się na powierzchni elektrody pracującej polimerowej warstwy przewodzącej. Naniesienie warstw różniących się grubością znajduje odzwierciedlenie w kształcie krzywej woltamperometrycznej. W przypadku monomeru BPP_EtC6 nie zaobserwowano powstawania błonki polimerowej.

W widmach UV-Vis rejestrowanych w zakresie potencjałów obejmujących piki utleniania są widoczne pasma absorpcji przypisywane pojawiającym się stabilnym kationorodnikom. Dalsze zwiększanie potencjału powoduje pojawienie się pasma pochodzącego od tworzącego się dikationu. Obecność kationorodników potwierdzono także w pomiarach EPR.

Otrzymane warstwy polimerowe są elektroaktywne. Na krzywych rejestrowanych w środowisku elektrolitu podstawowego widać dwa układy pików odpowiadających utlenianiu jednostki fenotiazynowej oraz jednostek biheterocyklicznych. W przypadku pochodnej tiofenowej obserwuje się zmiany w zachowaniu błonki wraz ze wzrostem jej grubości.

Widma UV-Vis oraz EPR otrzymanych polimerów uzyskane podczas ich utlenienia wykazują pojawianie się w trakcie domieszkiwania kationorodników. Oszacowane na podstawie pomiarów wartości szerokości

przerwy energetycznej uzyskanych warstw polimerowych pozwalają na stwierdzenie, że wśród pochodnych fenotiazynowych są to układy o niewielkiej wartości E_g .

Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w ramach funduszy BW-440/RCh4/2006/4.

LITERATURA

- Gondek E., Sanetra J., Armatus P., Nizioł J., Chaczaturian K., Danel A.: *Polimery* 2004, **49**, 163.
- Heeger A. J.: *Curr. App. Phys.* 2001, **1**, 247.
- Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P. R.: „Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems”, CRC Press, 2003.
- Biniak M., Biniak S.: *Polimery* 1987, **32**, 1.
- Łapkowski M., Genies E. M.: *Polimery* 1989, **34**, 45.
- Jurga J., Haruszka P., Hańczak H.: *Polimery* 1989, **34**, 165.
- Jeszka J. K.: *Polimery* 1996, **41**, 129.
- Stolarczyk A., Łapkowski M., Nowicka M.: *Polimery* 2000, **45**, 814.
- Feast W. J., Tsibouklis J., Pouwer K. L.: *Polymer* 1996, **37**, 5017.
- McCullough R. D.: *Adv. Mater.* 1998, **10**, 93.
- Inzelt G., Pineri M., Schultze J. W., Vorotyntsev M. A.: *Electrochim. Acta* 2000, **45**, 2403.
- Gurunathan K., Vadivel Murugan A., Marimuthu R., Mulik U. P., Amalnerkar D. P.: *Mater. Chem. Phys.* 1991, **61**, 173.
- van Mullekom H. A. M., Vekemans J. A. J. M., Havinga E. E., Meijer E. W.: *Mater. Sci. Eng.* 2001, **32**, 1.
- On Chan H. S., Ng S. C.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 1167.
- Roncali J.: *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C Phys. Chem.* 1999, **95**, 47.
- Bargon J., Mohmand S., Waltman R. J.: *J. Res. Develop.* 1983, **27**, 330.
- Shilabin A. G., Entezami A. A.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 2005.
- Grazuleviciusa J. V., Strohriegel P., Pielichowski J., Pielichowski K.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1297.
- Łapkowski M., Wagner P., Żak J., Waśkiewicz K., Wagner K.: *Polimery* 2008, **53**, 99.
- Kong X., Kulkarni A., Jenekhe S. A.: *Macromolecules* 2003, **36**, 8992.
- Sun X., Liu Y., Xu X., Yang Ch., Yu G., Chen S., Zhao Z., Qiu W., Li Y., Zhu D.: *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 10 786.
- Jiao G., Loudet A., Lee H., Kalinin S., Johansson L., Burgess K.: *Tetrahedron* 2003, **59**, 3109.
- Xu F., Wang Ch., Yang L., Yin S., Wedel A., Janietz S., Kruger H., Hua Y.: *Synth. Met.* 2005, **152**, 221.
- Cauquis G., Deronzier A., Serve D.: *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973, **47**, 193.
- Badoz J., Stojkovic D.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 2709.
- Billon J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1960, 1784.
- Bruin M., Bruin F., Heineken W.: *J. Org. Chem.* 1964, **29**, 507.
- Tinker L., Bard A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 2316.
- Bordwell F., Bausch M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 2473.
- Petrushenko K., Klyba L., Smirnov V., Shevchenko S.: *Russ. Chem. Bull.* 2001, **50**, 798.
- Guo Q., Liang Z., Liu B., Yao S., Liu Y.: *J. Photochem. Photobiol. A* 1996, **93**, 27.
- Jian H., Xiang J., Sun K., Sun J., Chen C., Zhou B., Liu Y., Xu G.: *J. Colloid Interface Sci.* 2000, **229**, 212.
- Schlereth D., Karyakin A.: *J. Electroanal. Chem.* 1995, **395**, 221.
- Kontrec J., Svetlicic V.: *Electrochim. Acta* 1998, **43**, 589.

Otrzymano 16 I 2008 r.