

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy syntezy i charakterystyki wybranych właściwości politiofenu oraz funkcjonalizowanych pochodnych politiofenu. Część teoretyczna stanowi wprowadzenie do tematyki dysertacji, zawiera bowiem informacje o budowie, otrzymywaniu, właściwościach i zastosowaniu polimerów przewodzących ze szczególnym uwzględnieniem polimeru będącego głównym przedmiotem badań tj. politiofenu oraz grupy skoniugowanych polielektrolitów, do której należą nowo syntetyzowane związki makromolekularne zawierające w łańcuchu głównym jednostki tiofenowe, a w podstawnikach bocznych grupy jonowymienne. W pracy zawarte są także informacje o wykorzystanej metodzie syntezy tzn. o polimeryzacji emulsyjnej, będącej procesem chemicznym przyjaznym dla środowiska naturalnego.

Część doświadczalna została podzielona na dwa zasadnicze fragmenty. Pierwszy, dotyczy warunków polimeryzacji emulsyjnej tiofenu oraz właściwości otrzymanego polimeru. Dowiedziono w tej części, że polimery przewodzące można z powodzeniem syntetyzować poprzez 2-5 utleniające sprzężanie pierścieni tiofenowych w środowisku wodnym. Drugi fragment przedstawia istotę rozprawy, bowiem obejmuje syntezę i charakterystykę właściwości nowego polimeru przewodzącego, tj. poli(kwasu 4-(tiofeno-3-ylometoksy)-butano-1-sulfonowego) – PTMBSA – oraz produktów kopolimeryzacji kwasu 4-(tiofeno-3-ylometoksy)butano-1-sulfonowego – TMBSA – z tiofenem lub 3-heksylotiofenem lub 3-oktylotiofenem.

Analiza porównawcza właściwości elektrycznych politiofenu oraz homopolimeru i kopolimerów na bazie TMBSA ukazuje, że wprowadzenie zmian strukturalnych w postaci grupy jonowej w podstawniku bocznym skutkuje wzrostem przewodnictwa elektrycznego właściwego o cztery rzędy wielkości. Przewodnictwo elektryczne właściwe PTMBSA w stanie suchym w temperaturze 298 K wynosi  $(4,016 \pm 0,017) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ . PTMBSA oraz kopolimery TMBSA z tiofenem lub 3-alkilotiofenami ulegają procesowi pęcznienia w wodzie. Przewodnictwo elektryczne spęczniałego PTMBSA jest wyższe niż w przypadku substancji w formie suchej, wynosi  $(5,061 \pm 0,027) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ . Charakteryzowane nowe polimery wykazują zatem dualny elektronowo-jonowy mechanizm przewodzenia, z przewagą mechanizmu elektronowego. Domieszkowanie chlorkiem żelaza(III) oraz jodem również powoduje wzrost przewodnictwa, w pierwszym przypadku trzykrotny natomiast w drugim o dwa rzędy wielkości, w stosunku do materiału w stanie natywnym. Otrzymane dane pozwalają sformułować tezę, iż badane polimery posiadają znaczny potencjał aplikacyjny i mogą być wykorzystane w elektronice organicznej.

The subject of this doctoral dissertation concern the synthesis and characterization of selected properties of polythiophene and its functionalized derivatives. The theoretical part provides an introduction to the subject matter by presenting information on the structure, preparation, properties and uses of conductive polymers with particular focus on the polymer of interest in this dissertation, i.e. polythiophene, as well as on the group of conjugated polyelectrolytes including the newly synthesized substances featuring units of thiophene within the main chain and ion-exchanging groups as side substituents. The chapter also contains information on the adopted method of polymer preparation, i.e. emulsion polymerization as an environmentally-friendly chemical process.

The experimental part was divided into two main sections. The first section, constituting the basis of this dissertation, deals with the conditions of the emulsion polymerization of thiophene and with the properties of thus obtained polymer. As demonstrated in this section, conductive polymers may be successfully prepared by 2-5 oxidative coupling of thiophene rings in aqueous conditions. The second section presents the core of the dissertation as it deals with the synthesis and characterization of properties of a novel conductive polymer, poly(4-(thien-3-ylmethoxy)butane-1-sulfonic acid) – PTMBSA – as well as of the products of reaction between – 4-(thien-3-ylmethoxy)butane-1-sulfonic acid – TMBSA and thiophene or 3-alkylthiophenes.

The analysis of the electrical properties of polythiophene as well as the TMBSA-based homopolymer and copolymers suggests that introduction of structural changes in the form of ion-exchanging groups as side-chain substituents leads to the specific conductance value being increased by four orders of magnitude. The specific conductance of dry PTMBSA is  $(4,016 \pm 0,017) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$  (298 K). PTMBSA as well as copolymers of TMBSA with thiophene or 3-alkylthiophenes swell in water. The specific conductance of swollen PTMBSA is higher than that of the dry substance and amounts to  $(5,061 \pm 0,027) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ . Therefore, the polymers under investigation present a dual electronic/ionic conductivity, with the predominance of the electronic conduction mechanism. Doping with iron (III) chloride and iodine increase the conductivity as compared to the native polymer of three folds and by two orders of magnitude respectively. The obtained data show that the polymers of interest have a significant application potential and may be used in organic electronics.