



**UNIwersYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU**

Poznań 2026



Praca doktorska

Od kompleksu molekularnego do materiału funkcjonalnego –
projektowanie kompleksów metali przejściowych o
właściwościach elektrochromowych

Sergiusz Napierała

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

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych

Poznań 2026

Pragnę serdecznie podziękować mojej **Promotor prof. UAM dr hab. Monice Wałęsie-Chorab** za opiekę naukową, cenne wskazówki, poświęcony czas oraz wsparcie udzielane na wszystkich etapach mojej działalności naukowej. Dziękuję za możliwość rozwoju naukowego, inspirujące dyskusje oraz zaufanie, którym zostałem obdarzony podczas prowadzonych badań. Bez Pani nie byłbym dziś w tym miejscu.

Dziękuję **Panu prof. dr hab. Maciejowi Kubickiemu** oraz **Panu mgr. Grzegorzowi Dutkiewiczowi** za analizy krystalograficzne będące niezbędną częścią przedstawionych w rozprawie publikacji naukowych.

Dziękuję **Pani mgr Bożenie Wyrzykiewicz** i **Pani dr Zdzisławie Nowakowskiej** za wykonanie widm magnetycznego rezonansu jądrowego często trudnych próbek, liczne i cenne wskazówki merytoryczne pomagające przy interpretacji wyników oraz niezwykle życzliwą atmosferę pracy.

Dziękuję **Kacprowi** i **Marcinowi** za niezliczone rozmowy, żarty, spontaniczne pomysły i mniej lub bardziej rozsądne przedsięwzięcia, które skutecznie urozmaicały laboratoryjną codzienność, oraz za to, że nawet najbardziej wymagające dni w laboratorium potrafiliście zamienić w dobrą historię. Dzięki Wam czas spędzony podczas doktoratu był nie tylko okresem intensywnej pracy naukowej, ale również źródłem wielu wspomnień, do których z pewnością będę wracał z uśmiechem.

Na zakończenie pragnę podziękować mojej **Rodzinie** za nieustające wsparcie, cierpliwość i wyrozumiałość przez wszystkie lata mojej drogi naukowej. Dziękuję za wiarę we mnie, motywację oraz za to, że zawsze mogłem na Was liczyć zarówno w chwilach sukcesów, jak i wtedy, gdy wszystko nie układało się zgodnie z planem.

Szczególne podziękowania kieruję do **Darii** za obecność, cierpliwość i nieustające wsparcie. Dziękuję Ci za wyrozumiałość, motywację, wszystkie rozmowy oraz za to, że zawsze potrafiłaś być obok wtedy, kiedy tego potrzebowałem. Dziękuję również za wspólne chwile, codzienną obecność i za to, że niezależnie od okoliczności mogłem na Ciebie liczyć.

*"I've failed over and over and over again in my life.
And that is why I succeed."*

Michael Jordan



Ministerstwo Edukacji i Nauki

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego „Perły Nauki” (nr grantu PN/01/0202/2022) finansowanego ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki

SPIS TREŚCI

SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY	13
SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	14
STRESZCZENIE	16
ABSTRACT	18
DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA W TRAKCIE STUDIÓW	20
WSTĘP LITERATUROWY	21
1. PROJEKTOWANIE FUNKCJONALNYCH MATERIAŁÓW MOLEKULARNYCH	21
1.1. π -ELEKTRONOWE CHROMOFORY JAKO ELEMENTY MATERIAŁÓW FUNKCJONALNYCH	22
1.1.1. Tetrafenyloetylen i zjawisko AIE	22
1.1.2. Trifeniloamina jako elektroaktywny chromofor donorowy	24
1.2. KOMPLEKSY KOORDYNACYJNE I ARCHITEKTURY SUPRAMOLEKULARNE	24
1.2.1. Kompleksy mono- i wielordzeniowe	25
1.2.2. Helikaty	26
1.3. ELEKTROCHROMIZM I ELEKTROFLUOROCHROMIZM	27
1.3.1. Podstawy zjawiska elektrochromizmu	27
1.3.2. Elektrochromizm układów aromatycznych i polimerów	28
1.3.3. Multichromizm	30
1.3.4. Parametry charakteryzujące materiały elektrochromowe	30
Kontrast optyczny	30
Czas barwienia i odbarwiania	31
Wydajność barwienia	31
Odwracalność procesu	32
Stabilność elektrochromowa	32
Pamięć optyczna	33
1.3.5. Elektrofluorochromizm	33

1.4. PRZEJŚCIA ELEKTRONOWE I PROCESY PRZENIESIENIA ŁADUNKU	35
1.4.1. Kompleksy salenowe/salofenowe jako materiały elektrochromowe.....	37
1.4.2. Elektropolimeryzacja i polimery zawierające trifenyloaminę	40
CEL I OGÓLNA METODYKA PRACY	42
WYNIKI I DYSKUSJA	45
I. Omówienie wyników z publikacji P.I-P.III.	45
I.I. Publikacja P.I.	46
I.II. Publikacja P.II.	53
I.III. Publikacja P.III.	58
PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.....	65
BIBLIOGRAFIA.....	68
DOROBK NAUKOWY	84
1. Lista publikacji naukowych	84
2. Udział w konferencjach naukowych	85
3. Projekty, staże badawcze i nagrody	86
ZAŁĄCZNIKI.....	88

SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY

P. I. Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab

„Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties”

Journal of Molecular Liquids, 2026, **456**, 129643

DOI: 10.1016/j.molliq.2026.129643

IF = 5.2 (podano wartość z roku 2025)



P. II. Sergiusz Napierała, Mateusz Bogusławski, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab

„Electrochromic Behavior of a Di- μ -Phenoxo-Bridged Iron(III) Salen-Based Complex: A Combined Electrochemical and Spectroelectrochemical Study”

International Journal of Molecular Sciences, 2026, **27**, 6714

DOI: 10.3390/ijms27156714

IF = 5.6



P. III. Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab

„Electropolymerization of Silver(I) Helicate into Conductive Metallopolymer: Structural and Functional Insights”

Inorganic Chemistry, 2025, **64(43)**, 21387 – 21397

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c02774

IF = 4.6



SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

ACQ	<i>aggregation-caused quenching</i> – wygaszanie emisji spowodowane agregacją
AFM	<i>atomic force microscopy</i> – mikroskopia sił atomowych
AIE	<i>aggregation-induced emission</i> – emisja indukowana agregacją
AIEE	<i>aggregation-induced enhanced emission</i> – wzmacniona emisja indukowana agregacją
CE	<i>coloration efficiency</i> – wydajność barwienia
CT	<i>charge transfer</i> – przeniesienie ładunku
CV	<i>cyclic voltammetry</i> – woltamperometria cykliczna
DFT	<i>density functional theory</i> – teoria funkcyjności gęstości
DPV	<i>differential pulse voltammetry</i> – woltamperometria pulsowa różnicowa
EFC	<i>electrofluorochromism</i> – elektrofluorochromizm
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> – elektronowy rezonans paramagnetyczny
ESI-MS	<i>electrospray ionization mass spectrometry</i> – spektrometria mas z jonizacją poprzez elektrorozpylanie
FT-IR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
HR-ESI-MS	<i>high-resolution electrospray ionization mass spectrometry</i> – wysokorozdzielcza spektrometria mas z jonizacją poprzez elektrorozpylanie
ICT	<i>intramolecular charge transfer</i> – wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku
ILCT	<i>intraligand charge transfer</i> – przeniesienie ładunku wewnątrz cząsteczki liganda
ITO	<i>indium tin oxide</i> – tlenek indowo-cynowy
IVCT	<i>intervalence charge transfer</i> – przeniesienie ładunku pomiędzy centrami o różnych stanach redoks

LC	<i>ligand-centered</i> – przejście/proces zlokalizowany na ligandzie
LLCT	<i>ligand-to-ligand charge transfer</i> – przeniesienie ładunku ligand-ligand
LMCT	<i>ligand-to-metal charge transfer</i> – przeniesienie ładunku ligand-metal
LMMCT	<i>ligand-to-metal-metal charge transfer</i> – przeniesienie ładunku ligand-metal-metal
MC	<i>metal-centered</i> – przejście/proces zlokalizowany na centrum metalicznym
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i> – przeniesienie ładunku metal-ligand
MMCT	<i>metal-to-metal charge transfer</i> – przeniesienie ładunku metal-metal
NIR	<i>near-infrared</i> – bliska podczerwień
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> – magnetyczny rezonans jądrowy
RIM	<i>restriction of intramolecular motion</i> – ograniczenie ruchów wewnątrzcząsteczkowych
SC-XRD	<i>single-crystal X-ray diffraction</i> – rentgenowska analiza strukturalna monokryształu
SEM	<i>scanning electron microscopy</i> – skaningowa mikroskopia elektronowa
TBAPF ₆	<i>tetrabutylammonium hexafluorophosphate</i> – heksafluorofosforan tetrabutylamonowy
THF	<i>tetrahydrofuran</i> – tetrahydrofuran
TPA	<i>triphenylamine</i> – trifenylamina
TPB	<i>tetraphenylbenzidine</i> – tetrafenylbenzydina
TPE	<i>tetraphenylethylene</i> – tetrafenyletylen
UV-vis-NIR	spektroskopia w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego i bliskiej podczerwieni
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy projektowania, syntezy i charakterystyki związków kompleksowych jonów metali zawierających elektroaktywne ligandy organiczne oraz wykorzystania ich właściwości do otrzymywania materiałów funkcjonalnych wykazujących odpowiedź elektrochromową i elektrofluorochromową. Głównym celem pracy było określenie zależności pomiędzy budową liganda, rodzajem centrum metalicznego, architekturą kompleksu i jego strukturą elektronową a właściwościami elektrochemicznymi, optycznymi oraz luminescencyjnymi. Szczególną uwagę poświęcono układom zawierającym elektroaktywne ugrupowania trifenylaminowe (TPA) oraz tetrafenylloetylenowe (TPE). Rozprawa została przygotowana na podstawie cyklu trzech publikacji naukowych obejmujących badania kompleksów Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ni(II) oraz Fe(III).

Pierwsza część pracy obejmowała serię monordzeniowych kompleksów salenowych Cu(II), Zn(II) i Ni(II) zawierających dwa ugrupowania TPE. Zastosowanie identycznego liganda dla wszystkich kompleksów umożliwiło bezpośrednie określenie wpływu centrum metalicznego na właściwości związków. Kompleksy Cu(II) i Ni(II) charakteryzowały się bardzo słabą emisją, natomiast **Zn(salen-TPE)** wykazywał intensywną fluorescencję oraz wzmocnioną emisję indukowaną agregacją. W mieszaninie THF/heksan wydajność kwantowa kompleksu Zn(II) wzrosła z 14 do 51%. Badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne wykazały, że procesy utleniania kompleksów były w znacznym stopniu zlokalizowane na ligandzie i prowadziły do powstawania rodników fenoksylowych. Dla kompleksów Cu(II) i Ni(II) obserwowano ponadto pasma w zakresie NIR związane z komunikacją elektronową typu IVCT. W przypadku **Zn(salen-TPE)** wykazano możliwość elektrochemicznego dostrajania intensywności fluorescencji, potwierdzając jego właściwości elektrofluorochromowe.

W drugiej części badań zastosowanie Fe(III) do analogicznego układu salenowego doprowadziło do zasadniczej zmiany architektury kompleksu i utworzenia dwurdzeniowej struktury z dwoma mostkami μ -fenoksyłowymi. Kompleksowanie Fe(III) powodowało rozdzielenie procesów utleniania centrów fenolanowych, które w wolnym ligandzie były elektrochemicznie równocenne. Podczas utleniania kompleksu obserwowano powstawanie rodnikowych form liganda i szerokiego pasma IVCT w zakresie NIR z maksimum około 1500 nm. Procesowi temu towarzyszyła odwracalna zmiana barwy roztworu z czerwonej na niebieską. W badanym zakresie potencjałów nie stwierdzono dobrze zdefiniowanego,

odwracalnego procesu Fe(III)/Fe(II) , co wskazuje, że za obserwowany elektrochromizm odpowiadały przede wszystkim przemiany zachodzące w obrębie elektroaktywnego liganda.

W trzeciej części badań otrzymano dwurdzeniowy, dwuniciowy helikat Ag(I) z ligandem N_4 -donorowym zawierającym ugrupowania TPA. Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła obecność oddziaływań argentofilowych $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$, które wpływały na właściwości fotofizyczne kompleksu. Kluczowym etapem badań była elektropolimeryzacja wolnego liganda i kompleksu Ag(I) . Wykazano, że obecność jonów srebra znacząco zwiększa efektywność tworzenia filmu oraz prowadzi do otrzymania grubszej i warstwy metalopolimerowej o bardziej rozwiniętej morfologii. Otrzymany **poly-Ag** wykazywał dwuetapową, odwracalną odpowiedź elektrochromową związaną z kolejnymi procesami utleniania ugrupowań TPA/TPB oraz powstawaniem stanu o charakterze IVCT. Warstwa zmieniała barwę w sekwencji żółtozielona-pomarańczowa-niebieska, wykazywała czas odpowiedzi wynoszący około 2,7 s i zachowywała zdolność do odwracalnego utleniania i redukcji przez co najmniej 300 cykli.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że właściwości elektrochromowe i elektrofluorochromowe związków koordynacyjnych mogą być skutecznie kontrolowane poprzez jednoczesne projektowanie struktury liganda oraz odpowiedni dobór centrum metalicznego. Wykazano również, że jon metalu nie musi bezpośrednio uczestniczyć w procesie redoks, aby w zasadniczy sposób wpływać na właściwości funkcjonalne materiału. Może on determinować geometrię kompleksu, komunikację elektronową pomiędzy fragmentami liganda, właściwości emisyjne, przebieg elektropolimeryzacji oraz stabilność poszczególnych stanów redoks. Przeprowadzone badania przedstawiają zatem spójną drogę od kompleksu molekularnego do materiału funkcjonalnego i wskazują możliwości dalszego projektowania koordynacyjnych materiałów elektroaktywnych do zastosowań elektrochromowych i elektrofluorochromowych.

ABSTRACT

This doctoral dissertation focuses on the design, synthesis, and characterization of metal-ion coordination compounds containing electroactive organic ligands, as well as on the exploitation of their properties for the development of functional materials exhibiting electrochromic and electrofluorochromic responses. The main objective of the study was to determine the relationships between ligand structure, the nature of the metal center, complex architecture, and electronic structure, on the one hand, and the electrochemical, optical, and luminescent properties of the resulting compounds, on the other. Particular attention was devoted to systems containing electroactive triphenylamine (TPA) and tetraphenylethylene (TPE) moieties. The dissertation is based on a series of three scientific publications concerning Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ni(II), and Fe(III) complexes.

The first part of the dissertation focused on a series of mononuclear salen-type Cu(II), Zn(II), and Ni(II) complexes containing two TPE moieties. The use of the same ligand framework for all complexes enabled a direct assessment of the influence of the metal center on their properties. The Cu(II) and Ni(II) complexes exhibited very weak emission, whereas **Zn(salen-TPE)** showed intense fluorescence and aggregation-induced emission enhancement. In a THF/hexane mixture, the fluorescence quantum yield of the Zn(II) complex increased from 14 to 51%. Electrochemical and spectroelectrochemical studies demonstrated that the oxidation processes were largely ligand-centered and led to the formation of phenoxyl radicals. In addition, NIR absorption bands associated with IVCT-type electronic communication were observed for the Cu(II) and Ni(II) complexes. In the case of **Zn(salen-TPE)**, electrochemical modulation of fluorescence intensity was demonstrated, confirming its electrofluorochromic properties.

In the second part of the study, the use of Fe(III) in an analogous salen-based system resulted in a fundamental change in the complex architecture and the formation of a dinuclear structure containing two μ -phenoxido bridges. Coordination of Fe(III) caused the oxidation processes of the phenolate centers, which were electrochemically equivalent in the free ligand, to become separated. Upon oxidation of the complex, ligand-centered radical species were formed, accompanied by the appearance of a broad IVCT band in the NIR region with a maximum at approximately 1500 nm. This process was accompanied by a reversible color change of the solution from red to blue. No well-defined, reversible Fe(III)/Fe(II) redox process was observed within the investigated potential range, indicating that the electrochromic response

originated predominantly from transformations occurring within the electroactive ligand framework.

In the third part of the study, a dinuclear, double-stranded Ag(I) helicate containing an N₄-donor ligand functionalized with TPA groups was obtained. Single-crystal X-ray diffraction analysis confirmed the presence of argentophilic Ag...Ag interactions, which influenced the photophysical properties of the complex. A key stage of this research involved the electropolymerization of both the free ligand and the Ag(I) complex. The presence of silver ions was shown to significantly enhance the efficiency of film formation and to result in a thicker metallopolymer layer with a more developed morphology. The resulting **poly-Ag** material exhibited a two-step, reversible electrochromic response associated with successive oxidation processes of the TPA/TPB moieties and the formation of an IVCT-type state. The film underwent a yellow-green-orange-blue color transition, exhibited a response time of approximately 2.7 s, and retained its switching capability for at least 300 cycles.

The obtained results confirm that the electrochromic and electrofluorochromic properties of coordination compounds can be effectively controlled through the simultaneous design of the ligand structure and appropriate selection of the metal center. It was also demonstrated that the metal ion does not need to participate directly in the redox process to exert a fundamental influence on the functional properties of the material. Instead, it may determine the geometry of the complex, electronic communication between ligand fragments, emissive properties, the course of electropolymerization, and the stability of individual redox states. The presented studies therefore establish a coherent pathway from a molecular coordination complex to a functional material and indicate promising directions for the further development of electroactive coordination materials for electrochromic and electrofluorochromic applications.

DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA W TRAKCIE STUDIÓW

Autor przedstawionej pracy rozpoczął swoją działalność naukową na I roku studiów licencjackich w 2018 roku dołączając do grupy badawczej prof. UAM dr. hab. Moniki Wałęsy-Chorab, do Zakładu Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych. Brał czynny udział w projekcie SONATA finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (nr 2016/21/D/ST5/01631) pt. *„Metalopolimeryczne filmy kompleksów metali przejściowych jako aktywne warstwy do zastosowań elektrochromowych”*. Projekt obejmował syntezę ligandów organicznych i związków kompleksowych zawierających jony metali przejściowych, a następnie ich charakterystykę elektrochemiczną, elektrochromową i spektroelektrochemiczną, co przełożyło się na ocenę możliwości ich zastosowania w urządzeniach elektrochromowych. Projekt ten pozwolił autorowi postawić pierwsze kroki w świecie naukowym zdobywając przy tym doświadczenie i samodzielność w pracy laboratoryjnej oraz podstaw teoretycznych prowadzonych badań, co stanowiło podstawę do dalszego rozwoju naukowego i realizacji kolejnych badań. Kolejnym projektem, którego autor był wykonawcą, był projekt SONATA BIS pt. *„Funkcjonalne diimidy naftalenowe jako materiały do zastosowań w dwufunkcyjnych urządzeniach elektrofluorochromowych oraz ogniwach fotowoltaicznych”*, który rozszerzył wiedzę i doświadczenie autora w tematyce związków kowalencyjnych elektrochromowych i elektrofluorochromowych, ich syntezie, badaniu i charakterystyce. Efektem pracy w obu projektach było pięć publikacji w czasopismach naukowych znajdujących się na liście filadelfijskiej (*New Journal of Chemistry* 2019, *European Polymer Journal* 2020, *Electrochimica Acta* 2021, *Inorganic Chemistry* 2021, *Materials* 2021). Po obronieniu pracy magisterskiej w roku 2022 autor rozprawy rozpoczął studia doktoranckie. W tym samym roku został on laureatem pierwszego programu ministerialnego Perły Nauki pt. *„Emisja indukowana agregacją i właściwości elektrofluorochromowe kompleksów metali przejściowych”* (PN/01/0202/2022) nagradzającym wyróżniających się studentów własnymi grantami. Kierowanie projektem pozwoliło autorowi spojrzeć zupełnie z innej perspektywy na wykonywane badania. Przede wszystkim pozwoliło autorowi zdobyć doświadczenie w zarządzaniu środkami, ocenie ryzyka naukowego, a także w planowaniu od podstaw struktur związków, ich wieloetapowe syntezы i potencjalne właściwości, jakie mogą wykazywać.

WSTĘP LITERATUROWY

1. PROJEKTOWANIE FUNKCJONALNYCH MATERIAŁÓW MOLEKULARNYCH

Projektowanie funkcjonalnych materiałów molekularnych opiera się na założeniu, iż ich właściwości fizykochemiczne i użytkowe mogą być kształtowane już na poziomie pojedynczej cząsteczki lub zespołu cząsteczek. W takim ujęciu istotną rolę, obok klasycznych wiązań kowalencyjnych determinujących trwałość szkieletu cząsteczkowego, odgrywają oddziaływania niekowalencyjne, wpływające na geometrię cząsteczki, jej konformację, sposób upakowania oraz organizację w stanie stałym. Do najważniejszych oddziaływań wykorzystywanych w projektowaniu materiałów molekularnych należą wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, oddziaływania van der Waalsa, oddziaływania metalofilowe oraz oddziaływania π - π . Ich odpowiednie połączenie umożliwia otrzymywanie struktur o kontrolowanej architekturze i określonych właściwościach fizykochemicznych.^{1,2}

Omawiając oddziaływania pomiędzy cząsteczkami, trudno nie wspomnieć o chemii supramolekularnej, którą zdefiniować można jako chemię struktur powstających na skutek samoorganizacji jednostek za pośrednictwem oddziaływań innych niż typowe wiązania kowalencyjne. Koncepcja ta, rozwinięta szczególnie w pracach profesora Jeana-Marie Lehna, pozwoliła spojrzeć na cząsteczki nie tylko jako izolowane obiekty chemiczne, lecz jako elementy zdolne do tworzenia większych, uporządkowanych architektur.³ W przeciwieństwie do klasycznej syntezy kowalencyjnej, w której kształt cząsteczki wynika przede wszystkim z trwałych wiązań chemicznych, chemia supramolekularna wykorzystuje kierunkowość, odwracalność i selektywność słabszych oddziaływań. Dzięki temu możliwe jest tworzenie układów dynamicznych, zdolnych do reorganizacji pod wpływem bodźców zewnętrznych, takich jak zmiana rozpuszczalnika,⁴ obecność jonów,⁵ pH,⁶ światło⁷ lub przyłożony potencjał elektryczny.⁸

Należy jednak podkreślić, że granica pomiędzy chemią koordynacyjną a supramolekularną nie zawsze jest jednoznaczna. Wiązanie koordynacyjne, formalnie powstające przez donorowanie pary elektronowej liganda do centrum metalicznego, jest zwykle silniejsze i bardziej kierunkowe niż klasyczne oddziaływania van der Waalsa czy oddziaływania π - π . Jednocześnie w wielu układach supramolekularnych

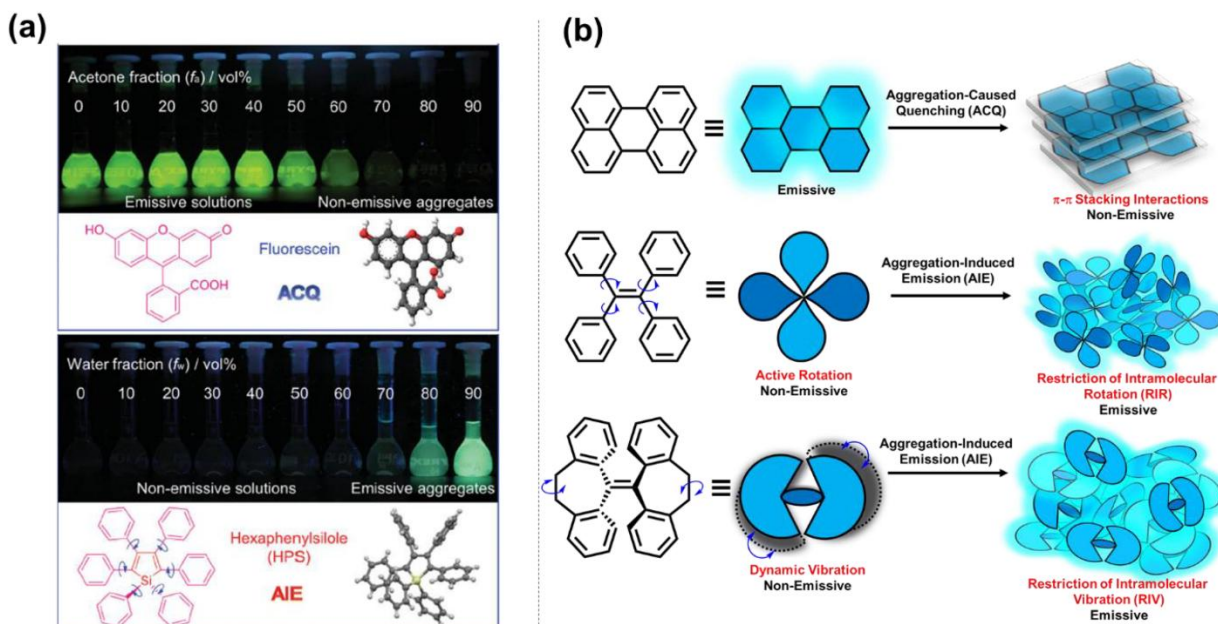
to właśnie koordynacja jonów metali stanowi główny czynnik organizujący strukturę. Centrum metaliczne może pełnić funkcję elementu łączącego kilka cząsteczek liganda (niekiedy różnych), wymuszając określoną geometrię oraz determinować wzajemne ułożenie elektroaktywnych fragmentów organicznych prowadząc do powstawania struktur klatkowych,⁹ kratkowych,¹⁰ drabinkowych,¹¹ wieszakowych,¹² wielordzeniowych,¹³ lub helikatów.¹⁴

1.1. π -ELEKTRONOWE CHROMOFORY JAKO ELEMENTY MATERIAŁÓW FUNKCJONALNYCH

Szczególnie interesującą grupę związków wykorzystywanych w projektowaniu materiałów funkcjonalnych są chromofory zawierające rozbudowane układy π -elektronowe. Związki te są podstawą wielu materiałów optoelektronicznych, ponieważ umożliwiają kontrolowanie absorpcji promieniowania, emisji oraz procesów przeniesienia ładunku, a w przypadku odpowiednio zaprojektowanych struktur również właściwości elektrochemiczne.

1.1.1. *Tetrafenyloetylen i zjawisko AIE*

Zbyt silne oddziaływania π - π mogą prowadzić do wygaszania luminescencji w stanie stałym lub w agregatach, co jest znanym problemem wielu klasycznych fluoroforów. Z tego względu duże znaczenie zyskały chromofory o budowie trójwymiarowej, takie jak tetrafenyloetylen (TPE), którego przestrzenna struktura ogranicza możliwość silnego nakładania się sąsiednich układów π , prowadzących zwykle do wygaszania luminescencji. TPE, podobnie jak inne niepłaskie ugrupowania aromatyczne, wykazuje zdolność do agregacji, której często towarzyszy pojawienie się lub wzmocnienie emisji.^{15,16} TPE jest jednym z najczęściej wykorzystywanych chromoforów wykazujących zjawisko emisji indukowanej agregacją – AIE (ang. *aggregation-induced emission*) lub wzmocnionej emisji indukowanej agregacją – AIEE (ang. *aggregation-induced enhanced emission*). Zjawisko AIE najczęściej występuje w przypadku układów trójwymiarowych, w których tworzenie oddziaływań π - π , prowadzące do wystąpienia zjawiska wygaszania stężeniowego – ACQ (ang. *aggregation-caused quenching*) jest ograniczone^{15,17} (Rysunek 1).



Rysunek 1. A) Fotografie przedstawiające zjawisko ACQ i AIE na przykładzie fluoresceiny oraz heptafenylsilolu; B) Schemat przedstawiający ogólny mechanizm ACQ i AIE.¹⁸

Po agregacji lub usztywnieniu struktury ruchy wewnątrzcząsteczkowe (przede wszystkim rotacje i drgania fragmentów aromatycznych) zostają ograniczone, co sprzyja zwiększeniu udziału emisji promienistej. Mechanizm ten określa się najczęściej jako ograniczenie ruchów wewnątrzcząsteczkowych – RIM (ang. *restriction of intramolecular motion*), obejmujący ograniczenie rotacji i wibracji fragmentów aromatycznych.^{19,20}

Z punktu widzenia chemii koordynacyjnej TPE jest szczególnie atrakcyjny pod względem syntetycznym, ponieważ może być wbudowany w strukturę liganda, a następnie połączony z jonami metali. W ten sposób możliwe jest otrzymanie kompleksów, w których właściwości emisyjne wynikające z obecności TPE są modyfikowane przez rodzaj centrum metalicznego, geometrię koordynacyjną oraz procesy redoks. Szczególnie interesujące są zatem układy, w których właściwości AIE chromoforu TPE zostają połączone z elektroaktywnym charakterem kompleksu koordynacyjnego. W takich strukturach zmiana stanu redoks może wpływać zarówno na strukturę elektronową centrum metalicznego, jak i na stopień sprzężenia oraz organizację przestrzenną fragmentu organicznego, prowadząc do zmian absorpcji i emisji.

1.1.2. Trifenyloamina jako elektroaktywny chromofor donorowy

Oprócz TPE istotne znaczenie w projektowaniu materiałów elektroaktywnych ma trifenyloamina – TPA. Jej właściwości wynikają z obecności atomu azotu połączonego z trzema pierścieniami aromatycznymi. TPA stosunkowo łatwo ulega jednoelektronowemu utlenieniu do kationorodnika $\text{TPA}^{+\bullet}$,^{21,22} a jej pochodne są szeroko wykorzystywane jako materiały elektrochromowe,^{23,24} przewodzące,^{25,26} elektroluminescencyjne^{27,28} i transportujące dziury.^{29,30} Szczególnie istotna z punktu widzenia materiałów elektroaktywnych jest możliwość elektrochemicznego sprzęgania jednostek TPA prowadzącego do powstawania struktur polimerowych (poprzez tworzenie jednostek tetrafenylobenzyny) na powierzchni elektrody. Wprowadzenie TPA do liganda koordynacyjnego umożliwia zatem połączenie dwóch funkcji. Z jednej strony TPA może pełnić rolę elektronodonorowego chromoforu wpływającego na właściwości optyczne i elektronowe kompleksu, z drugiej natomiast stanowić fragment umożliwiający elektropolimeryzację.

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy szczególnie istotne jest więc połączenie donorowego charakteru TPA z jej zdolnością do odwracalnego utleniania i elektrochemicznego sprzęgania. Pozwala to traktować jednostkę TPA nie tylko jako element modyfikujący właściwości optyczne kompleksu, lecz również jako potencjalny punkt wyjścia do otrzymywania elektroaktywnych materiałów cienkowarstwowych.

1.2. KOMPLEKSY KOORDYNACYJNE I ARCHITEKTURY SUPRAMOLEKULARNE

Właściwości otrzymywanych kompleksów zależą od wielu wzajemnie powiązanych czynników, obejmujących rodzaj jonu metalu,³¹ liczbę koordynacyjną,³² rozmieszczenie i liczbę atomów donorowych,³² stechiometrię reakcji,³³ geometrię koordynacyjną preferowaną przez jon metalu,³¹ niekiedy rodzaj rozpuszczalnika³¹ oraz obecność dodatkowych oddziaływań niekowalencyjnych.³³ Z tego względu związki kompleksowe powinno się rozpatrywać nie tylko jako produkty połączenia liganda oraz jonu metalu, ale również jako przestrzenne zorganizowane układy, których architektura może bezpośrednio wpływać na właściwości fizykochemiczne. Właśnie to holistyczne podejście umożliwia pełniejsze zrozumienie związków koordynacyjnych. Powstające architektury mogą mieć zasadniczy wpływ na właściwości fizykochemiczne kompleksu, w tym na jego stabilność,³⁴ właściwości

magnetyczne,³⁵ luminescencyjne,³⁶ elektrochemiczne³⁷ i elektrochromowe,^{38,39} katalityczne⁴⁰ oraz zdolność do samoorganizacji.⁴¹

W projektowaniu materiałów molekularnych istotne jest zatem nie samo występowanie określonego typu oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego lub międzycząsteczkowego, lecz sposób, w jaki oddziaływania te współdziałają ze sobą. Wiązanie koordynacyjne może wymuszać określoną geometrię kompleksu,^{42,43} oddziaływania metalofilowe mogą stabilizować strukturę wielordzeniową i modyfikować przejścia elektronowe,^{44,45} fragmenty aromatyczne mogą odpowiadać za absorpcję i emisję,^{15,46} a grupy elektroaktywne mogą umożliwiać zmianę barwy pod wpływem przyłożonego potencjału elektrycznego. W konsekwencji pojedynczy układ molekularny może łączyć kilka funkcji: luminescencję, aktywność elektrochemiczną, elektropolimeryzację oraz elektrochromizm i elektrofluorochromizm.

1.2.1. Kompleksy mono- i wielordzeniowe

Kompleksy monordzeniowe zawierają pojedyncze centrum metaliczne otoczone jednym lub kilkoma ligandami. Ich właściwości w dużej mierze determinowane są przez rodzaj metalu, jego stopień utlenienia, otoczenie koordynacyjne jonu metalu,⁴⁷ geometrię kompleksu⁴⁸ oraz charakter pola ligandów.⁴⁹ Układy tego typu stanowią szczególnie użyteczne modele do badań wpływu danego czynnika na właściwości. Przykładowo, można badać wpływ jonu metalu na właściwości kompleksu, zostawiając niezmienny ligand⁵⁰ oraz odwrotnie, badając konkretny jon metalu, a zmieniając tylko otoczenie koordynacyjne.⁵¹

W kompleksach wielordzeniowych występują co najmniej dwa centra metaliczne połączone bezpośrednio lub za pomocą ligandów bądź atomów mostkujących. W takich układach mogą pojawiać się dodatkowe efekty, takie jak sprzężenia magnetyczne,⁵² komunikacja elektronowa pomiędzy centrami metalicznymi,⁵³ czy wieloetapowe procesy redoks.⁵⁴ Szczególnym przypadkiem są kompleksy dwurdzeniowe z mostkami tlenowymi, w których dwa centra metaliczne połączone są atomem tlenu. Układy tego typu są dobrze znane w chemii żelaza i manganu, a ich właściwości są często silnie zależne od kąta M-O-M oraz charakteru ligandów pomocniczych.⁵⁵⁻⁵⁷

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy szczególne znaczenie ma jednak nie tylko sama liczba centrów metalicznych, ale również możliwość wykorzystania różnic w konfiguracji elektronowej metali do modyfikowania właściwości tego układu ligandowego. Porównanie kompleksów zawierających centra Fe(III), Cu(II), Ni(II)

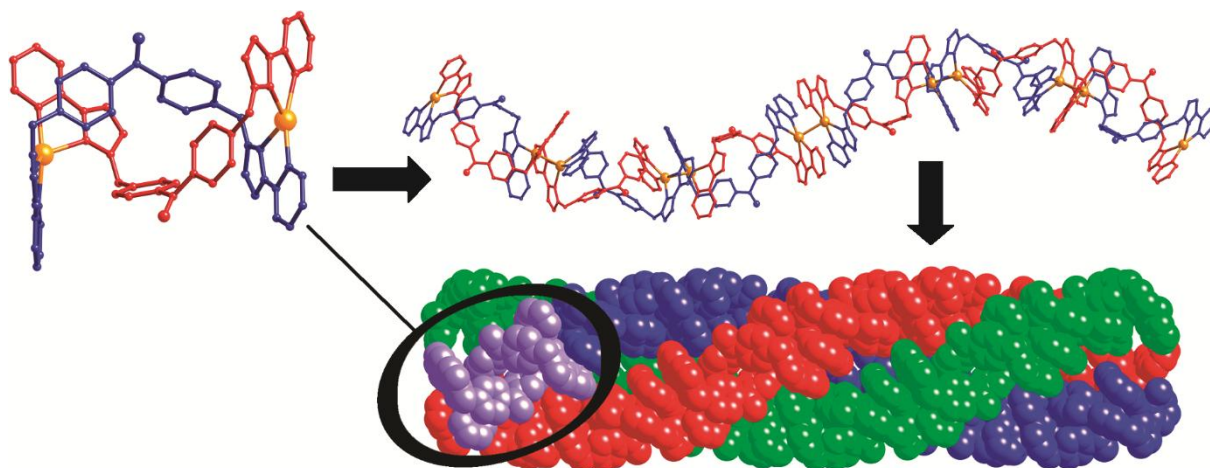
oraz Zn(II) umożliwia analizę wpływu konfiguracji elektronowej metalu na procesy redoks oraz właściwości optyczne kompleksów.

1.2.2. *Helikaty*

Jedną z klas związków supramolekularnych, szczególnie istotną w kontekście niniejszej rozprawy doktorskiej, stanowią helikaty. Termin „helikat” został wprowadzony przez profesora Jean-Marie Lehma w 1987 roku i opisuje on kompleksy, w których jeden lub kilka ligandów wielodonorowych, na skutek utworzenia wiązań koordynacyjnych, skręcają się wokół osi wyznaczonej przez centra metaliczne, przyjmując strukturę przypominającą helisę.² Dzięki swoim właściwościom i budowie związki te znajdują zastosowanie jako materiały magnetyczne^{35,58} i jako związki optycznie czynne.³⁶ Powstawanie struktury helikalnej może być uwarunkowane wieloma czynnikami. Należą do nich między innymi: rodzaj rozpuszczalnika,⁵⁹ obecność wiązań wodorowych,⁶⁰ stechiometria metal:ligand,⁶¹ rozmiar anionów oraz kationów^{59,62} oraz zawada steryczna.⁶³

W przypadku ligandów achiralnych możliwe jest powstawanie struktur chiralnych lub pseudochiralnych, co czyni helikaty atrakcyjnymi obiektami badań w stereochemii i chemii supramolekularnej.⁶⁴⁻⁶⁷ Helikalne układy koordynacyjne są szczególnie interesujące ze względu na możliwość tworzenia struktur o różnym stopniu złożoności, obejmujących zarówno proste helikaty dwu- i trójniciowe, jak i bardziej złożone wielowątkowe architektury. Szczególnie interesujące są wielordzeniowe kompleksy Ag(I). Srebro(I) wykazuje dużą elastyczność koordynacyjną, a w odpowiednio zaprojektowanych układach może prowadzić do powstawania złożonych architektur wielordzeniowych. Dodatkowe znaczenie mogą mieć oddziaływania argentofilowe, wpływające na stabilizację struktury oraz właściwości elektronowe i fotofizyczne kompleksu.⁴⁵

Jednym z interesujących przykładów hierarchicznej samoorganizacji kompleksów helikalnych jest układ opisany przez Stephensona i Warda.⁶⁸ W wyniku reakcji liganda bis-bidentatowego z jonami Ag(I) powstaje dwurdzeniowy kompleks o strukturze podwójnej helisy. Następnie poszczególne jednostki helikatu oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania argentofilowe $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$, tworząc nieskończone łańcuchy, które w strukturze krystalicznej organizują się w potrójną helisę (Rysunek 2). Układ ten stanowi przykład hierarchicznej samoorganizacji, w której struktura supramolekularna powstaje na kilku kolejnych poziomach organizacji.



Rysunek 2. Schemat przedstawiający hierarchiczną samoorganizację kompleksów helikalnych.⁶⁸

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy szczególnie interesujące jest wykorzystanie helikalnej struktury kompleksów Ag(I) zawierających elektroaktywne jednostki organiczne. Połączenie wielordzeniowej architektury koordynacyjnej z obecnością ugrupowań trifenyloaminowych stwarza możliwość jednoczesnego wykorzystania właściwości supramolekularnych kompleksu oraz elektrochemicznej aktywności jednostek TPA. Taki układ może być zatem traktowany jako molekularny prekursor elektroaktywnych materiałów, w których kontrolowana samoorganizacja na poziomie molekularnym zostaje połączona z możliwością elektrochemicznego tworzenia warstwy na powierzchni elektrody.

1.3. ELEKTROCHROMIZM I ELEKTROFLUOROCHROMIZM

1.3.1. Podstawy zjawiska elektrochromizmu

Elektrochromizm jest zjawiskiem polegającym na odwracalnej zmianie właściwości optycznych materiału wywołanej jego elektrochemicznym utlenieniem lub redukcją. Zmiana stanu redoks materiału prowadzi do modyfikacji jego struktury elektronowej, a w konsekwencji do zmiany energii i intensywności przejść elektronowych odpowiedzialnych za absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. Efektem może być zmiana barwy obserwowana w zakresie światła widzialnego, jak również absorpcji promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni.

Zjawisko elektrochromizmu znane jest od wielu dekad, a jednymi z przełomowych badań były prace Deba nad cienkimi warstwami tlenku wolframu(VI).⁶⁹ Wykazano w nich, że WO₃ może odwracalnie zmieniać właściwości

optyczne pod wpływem zewnętrznego bodźca elektrycznego, co zapoczątkowało intensywne badania i syntezy materiałów elektrochromowych.^{69,70} Klasyczny mechanizm elektrochromizmu WO_3 wiąże się z jednoczesnym wprowadzaniem elektronów oraz kationów takich jak H^+ lub Li^+ do struktury tlenku i częściową redukcją centrów W(VI) do W(V) , prowadzącą do powstania intensywnego niebieskiego zabarwienia. Proces odwrotny, obejmujący usunięcie elektronów i kationów z warstwy, powoduje ponowne utlenienie wolframu i przejście materiału do stanu o znacznie większej transmitancji.^{69,71}

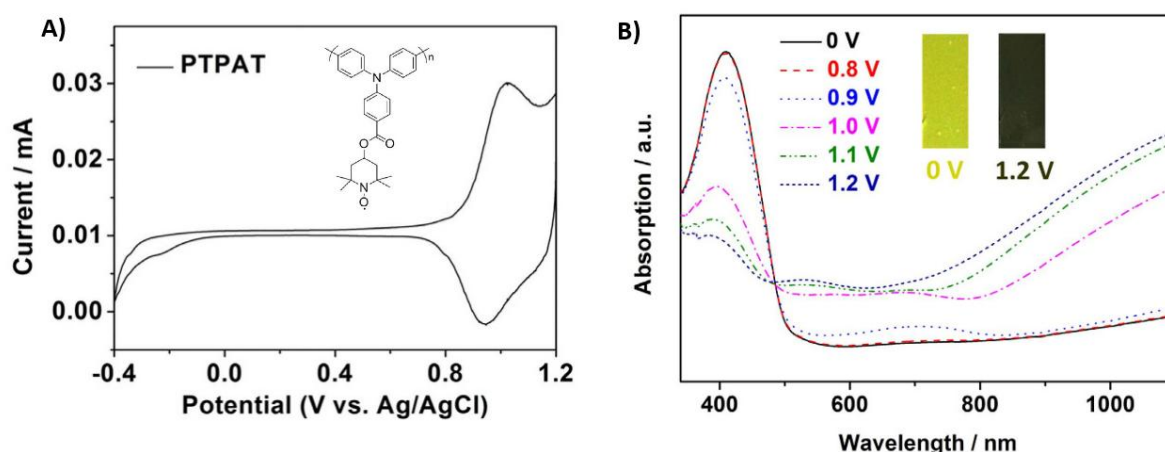
Ze względu na kierunek procesu elektrochemicznego prowadzącego do wzrostu absorpcji wyróżnia się materiały elektrochromowe katodowe i anodowe. Materiały katodowo elektrochromowe ulegają zabarwieniu podczas redukcji, czyli po dostarczeniu elektronów. Klasycznym przykładem jest WO_3 , którego redukcja prowadzi do zmiany ze stanu transparentnego lub słabo zabarwionego do intensywnie niebieskiego. Materiały anodowo elektrochromowe zmieniają barwę pod wpływem utleniania. Do tej grupy należy m.in. NiO oraz liczne organiczne układy zawierające elektroaktywne jednostki aromatyczne. Rozróżnienie elektrochromizmu o charakterze anodowym lub katodowym ma szczególne znaczenie podczas projektowania komplementarnych urządzeń elektrochromowych. Połączenie materiału ulegającego zabarwieniu podczas redukcji z materiałem ulegającym zabarwieniu podczas utleniania pozwala wykorzystać jednocześnie reakcje zachodzące na obu elektrodach i zwiększyć całkowity kontrast optyczny urządzenia. Przykładem takiego rozwiązania jest układ WO_3/NiO , w którym proces prowadzący do zabarwienia katodowej warstwy WO_3 może być sprzężony z odpowiednim procesem zachodzącym w anodowej warstwie NiO .⁷¹

1.3.2. Elektrochromizm układów aromatycznych i polimerów

W przypadku organicznych materiałów elektrochromowych oraz związków koordynacyjnych mechanizm odpowiedzi optycznej może znacząco różnić się od mechanizmu charakterystycznego dla tlenków metali. Utlenienie lub redukcja rozbudowanego układu π -sprzężonego prowadzi do zmiany obsadzenia jego orbitali molekularnych, a tym samym do powstania nowych stanów elektronowych i nowych dozwolonych przejść optycznych.⁷² W konsekwencji pasma charakterystyczne dla formy neutralnej mogą zanikać lub zmniejszać swoją intensywność, podczas gdy w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni pojawiają się nowe pasma absorpcyjne charakterystyczne dla poszczególnych form elektronowych.^{73,74}

W przypadku małowartościowych chromoforów jednoelektronowe utlenienie może prowadzić przykładowo do powstania kationorodnika, natomiast usunięcie kolejnego elektronu – do utworzenia formy dikationowej.⁷² Każda z tych form posiada odmienną strukturę elektronową, dlatego może charakteryzować się innym widmem absorpcyjnym, a w rezultacie również inną obserwowaną barwą.⁷⁵ Tego typu sekwencyjne procesy redoks stanowią jedną z podstaw projektowania materiałów wykazujących więcej niż dwa stany barwne.⁷³

Nieco inną terminologię stosuje się często w odniesieniu do polimerów przewodzących. Wprowadzenie ładunku do sprzężonego szkieletu polimerowego może prowadzić do powstawania stanów określanych jako polarony i bipolarony.⁷⁶ Ich utworzenie związane jest nie tylko ze zmianą liczby elektronów w układzie π , ale również z lokalną reorganizacją struktury polimeru.^{77,78} Powstawaniu takich stanów towarzyszy pojawienie się nowych poziomów energetycznych w obrębie przerwy energetycznej materiału, czego konsekwencją są nowe pasma absorpcyjne, często rozciągające się od zakresu widzialnego aż do bliskiej podczerwieni.^{79,80} Przykładem takiego zjawiska są polimery zawierające jednostki trifenyloaminowe. Podczas ich utleniania obserwuje się zanikanie pasm charakterystycznych dla neutralnego układu aromatycznego i równoczesne pojawianie się nowych pasm odpowiadających nośnikom ładunku. W przypadku badanego przez Ji i współpracowników polimeru zawierającego trifenyloaminę wzrost potencjału prowadził do zmniejszenia pasma przy 409 nm oraz pojawienia się szerokich pasm w okolicy 700 i 1100 nm, przypisywanych odpowiednio stanom związanym z utlenieniem sprzężonego szkieletu polimerowego⁷⁴ (Rysunek 3).



Rysunek 3. A) Cykliczna woltamperometria polimerycznego filmu zawierającego trifenyloaminę; B) Spektroelektrochemia polimeru z przedstawionymi zmianami optycznymi w ramach utleniania na płytkach ITO.⁷⁴

1.3.3. Multichromizm

Podczas utleniania i redukcji elektroaktywnych związków możliwe jest otrzymanie kilku stanów redoks danej cząsteczki lub materiału. Najprostszy materiał elektrochromowy może występować w dwóch optycznie rozróżnialnych stanach, odpowiadających dwóm stanom redoks. Bardziej rozbudowane układy mogą jednak posiadać kilka dostępnych i dostatecznie stabilnych stanów redoks, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie trzech lub większej liczby barw w zależności od właściwości materiału i wartości przyłożonego potencjału.⁷³ Warunkiem uzyskania dobrze rozróżnialnych stanów pośrednich jest odpowiednie rozdzielenie potencjałów kolejnych procesów elektrochemicznych oraz wystarczająca stabilność powstających form redoks. Jeżeli kolejne procesy zachodzą w bardzo zbliżonym zakresie potencjałów, obie przemiany mogą zachodzić praktycznie równocześnie, przez co optycznie obserwowana jest jedna szeroka zmiana pomiędzy dwoma stanami. Większe rozdzielenie potencjałów umożliwia natomiast selektywne generowanie różnych form redoks i uzyskanie odpowiedniego stanu barwnego.⁸¹

1.3.4. Parametry charakteryzujące materiały elektrochromowe

Kontrast optyczny

Jednym z podstawowych parametrów opisujących materiał elektrochromowy jest kontrast optyczny, określający różnicę właściwości optycznych pomiędzy dwoma stanami redoks. W przypadku pomiarów transmisyjnych parametr ten przedstawia się najczęściej jako różnicę transmitancji pomiędzy stanem odbarwionym i zabarwionym przy określonej długości fali^{71,74,82} i definiuje się go wzorem:

$$\Delta T(\%) = T_b - T_c$$

gdzie T_b oznacza transmitancję stanu odbarwionego (ang. *bleached state*), a T_c transmitancję stanu zabarwionego (ang. *colored state*).

Wartość ΔT powinna być zawsze podawana wraz z długością fali, dla której została wyznaczona, ponieważ różnica transmitancji zależy od położenia i intensywności pasm absorpcyjnych.⁷⁴ W przypadku materiałów o szerokich pasmach absorpcyjnych wybór pojedynczej długości fali może jednak nie oddawać całkowitej zmiany postrzeganej barwy. Dwa materiały wykazujące podobną wartość ΔT przy tej samej długości fali mogą znacząco różnić się kształtem całego widma absorpcyjnego, a w konsekwencji również wizualnie prezentować odmienne zmiany barwy. Z tego względu pełna charakterystyka elektrochromowa powinna obejmować zarówno

zmiany transmitancji lub absorpcji przy wybranej długości fali, jak i analizę całych widm UV-vis-NIR.

Czas barwienia i odbarwiania

Istotnym parametrem praktycznym jest szybkość przełączania pomiędzy poszczególnymi stanami optycznymi. Oddzielnie można określać czas barwienia t_c , odpowiadający przejściu do stanu zabarwionego oraz czas odbarwiania t_b odpowiadający powrotowi do stanu pierwotnego.⁸³ W badaniach materiałów elektrochromowych czas odpowiedzi jest często definiowany jako czas potrzebny do osiągnięcia określonego procentu całkowitej zmiany optycznej. Bardzo często stosowany jest parametr t_{90} oznaczający czas potrzebny do osiągnięcia 90% całkowitej zmiany transmitancji pomiędzy dwoma stanami. W literaturze spotyka się jednak również wartości t_{95} lub inne kryteria, dlatego przy porównywaniu różnych materiałów konieczne jest sprawdzenie sposobu definiowania czasu przełączania.⁸³ Szybkość przełączania jest determinowana nie tylko przez kinetykę samego przeniesienia elektronu, ale w przypadku warstw elektrochromowych również przez transport jonów kompensujących ładunek przez materiał. Utlenienie polimeru prowadzące do powstania dodatnich ładunków wymaga równoczesnego przemieszczania odpowiednich przeciwjonów z elektrolitu, tak aby zachowana została elektrochemiczna neutralność warstwy. Z tego względu grubość, morfologia, porowatość oraz dostępność kanałów transportu jonowego mogą w istotny sposób wpływać na szybkość odpowiedzi elektrochromowej.^{71,74}

Wydajność barwienia

Kolejnym parametrem pozwalającym na ilościową ocenę właściwości materiałów elektrochromowych jest wydajność barwienia, CE (ang. *coloration efficiency*). Parametr ten określa zmianę gęstości optycznej materiału uzyskiwaną w wyniku przepływu określonej ilości ładunku przez jednostkę powierzchni elektrody i definiuje się go wzorem:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q/A}$$

gdzie Q oznacza ładunek uczestniczący w procesie elektrochemicznym, A – powierzchnię elektroaktywną, natomiast ΔOD – zmianę gęstości optycznej pomiędzy odpowiednimi stanami redoks materiału. Zmianę gęstości optycznej można z kolei wyznaczyć na podstawie transmitancji stanów odbarwionego i zabarwionego:

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

Wydajność barwienia wyrażana jest najczęściej w cm^2/C . Duża wartość CE oznacza, że znaczną zmianę właściwości optycznych można osiągnąć przy stosunkowo niewielkim przepływie ładunku, co jest pożądaną cechą z punktu widzenia ograniczenia zużycia energii przez urządzenie. Podobnie jak w przypadku czasów przełączania, podczas porównywania wartości literaturowych należy zwracać uwagę na sposób definiowania zmiany gęstości optycznej oraz zastosowaną konwencję obliczeniową.⁷¹

Odwracalność procesu

Istotną cechą materiału elektrochromowego jest również odwracalność procesu elektrochemicznego. Idealny materiał powinien po zmianie kierunku procesu odzyskiwać zarówno pierwotny stan elektrochemiczny, jak i odpowiadające mu widmo absorpcyjne oraz barwę. Odwracalność pojedynczego cyklu należy jednak odróżniać od stabilności cyklicznej. Materiał może wykazywać niemal pełną odwracalność podczas kilku początkowych cykli, a następnie stopniowo tracić aktywność podczas długotrwałego przełączania pomiędzy stanami redoks.^{71,81}

Stabilność elektrochromowa

Stabilność elektrochromowa opisuje zdolność materiału do zachowania jego właściwości elektrochemicznych i optycznych podczas wielokrotnego przełączania pomiędzy poszczególnymi stanami redoks. Parametr ten może być oceniany poprzez monitorowanie zmian ΔT , absorbancji, przenieszonego ładunku lub kształtu krzywych woltamperometrycznych w funkcji liczby wykonanych cykli.^{71,74,81} Stopniowy spadek amplitudy zmiany optycznej świadczy o pogorszeniu zdolności materiału do pełnego przechodzenia pomiędzy jego stanami redoks. W zależności od rodzaju materiału może być to związane między innymi z nieodwracalnymi procesami chemicznymi, zmianami strukturalnymi lub ograniczeniem transportu ładunku i jonów w obrębie warstwy. Przykładowo, w układach nieorganicznych wykazano, że niepełne usuwanie jonów i pozostawanie części centrów metalu w zredukowanym stanie może ograniczać pełne odbarwienie materiału.⁷¹ W materiałach organicznych stabilność zależy dodatkowo od trwałości powstających form rodnikowych i wysoko utlenionych oraz odporności szkieletu związku lub polimeru na nieodwracalne reakcje zachodzące podczas wielokrotnego utleniania. Dlatego dobór odpowiedniego zakresu potencjałów jest istotnym elementem projektowania stabilnego materiału elektrochromowego.⁸¹

Pamięć optyczna

Kolejną interesującą właściwością urządzeń elektrochromowych jest tzw. pamięć optyczna, określająca zdolność materiału do utrzymywania określonego stanu optycznego po usunięciu zewnętrznego bodźca elektrycznego. Im wolniejszy jest samorzutny powrót materiału do początkowego stanu redoks, tym dłużej może on zachowywać odpowiednią barwę bez ciągłego dostarczania energii. Parametr ten jest szczególnie pożądanym w zastosowaniach, w których obraz lub stopień zaciemnienia nie musi być często zmieniany. Przykładowo, współczesne układy elektrochromowe wykazujące dużą pamięć optyczną mogą utrzymywać określone stany barwne przez wiele godzin, a w niektórych przypadkach nawet znacznie dłużej, bez ciągłego przykładania napięcia.⁸¹

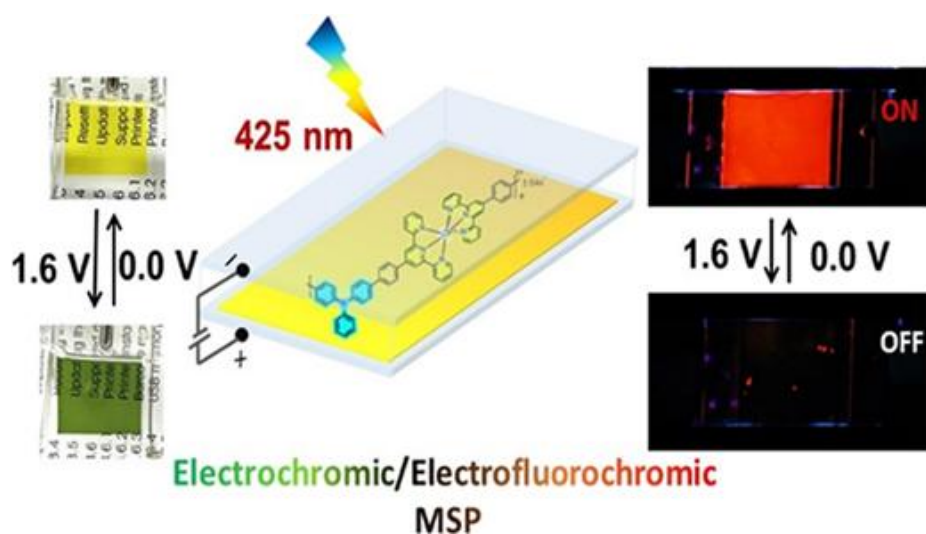
Właściwości elektrochromowe materiału są zatem wynikiem współdziałania szeregu czynników obejmujących termodynamikę i kinetykę procesów redoks, strukturę elektronową poszczególnych stanów utlenienia, transport elektronów oraz jonów, a w przypadku materiałów polimerowych również morfologię i grubość filmu.

1.3.5. Elektrofluorochromizm

Elektrofluorochromizm (EFC) stanowi szczególną formę elektrochemicznej kontroli właściwości optycznych, w której przyłożenie potencjału prowadzi do odwracalnej zmiany intensywności lub barwy fluorescencji materiału. W przeciwieństwie do klasycznego elektrochromizmu, w którym odpowiedź optyczna jest związana przede wszystkim ze zmianą absorpcji światła, elektrofluorochromizm umożliwia bezpośrednią modulację emisji fotoluminescencyjnej poprzez zmianę stanu redoks układu. Mechanizm tego zjawiska może obejmować m.in. przeniesienie elektronu pomiędzy fragmentem elektroaktywnym i fluoroforem, prowadzące do wygaszania stanu wzbudzonego, jak również zmiany ścieżek relaksacji stanów wzbudzonych w wyniku elektrochemicznego utlenienia lub redukcji oraz inne procesy zachodzące pomiędzy elektroaktywną jednostką redoks a luminoforem.^{84,85} W projektowaniu materiałów elektrofluorochromowych szczególnie interesujące są układy, w których właściwości luminescencyjne fluoroforu zostają połączone z odwracalną aktywnością redoks odpowiedniego fragmentu molekularnego.⁸⁶⁻⁸⁸ W tym kontekście trifenyloamina jest szczególnie użyteczną jednostką konstrukcyjną ze względu na łatwe i w dużej mierze odwracalne utlenianie oraz możliwość efektywnego sprzężenia jej właściwości elektrochemicznych z właściwościami emisyjnymi układu.⁸⁹ Badania pochodnych TPA wykazały, że utlenienie jednostki trifenyloaminowej może prowadzić

do znacznego wygaszenia fluorescencji, umożliwiając przełączanie pomiędzy stanem wysokoemisyjnym i stanem praktycznie nieemisyjnym. W konsekwencji połączenie chromoforu luminescencyjnego, elektroaktywnej jednostki donorowej lub centrum koordynacyjnego stwarza możliwość projektowania układów, w których odpowiedź elektrochemiczna może być obserwowana jednocześnie jako zmiana absorpcji i emisji. Takie połączenie elektrochromizmu i elektrofluorochromizmu jest szczególnie interesujące z punktu widzenia projektowania wielofunkcyjnych materiałów optoelektronicznych oraz układów molekularnych o przełączalnych właściwościach optycznych.

Interesującym przykładem połączenia właściwości elektrochromowych i elektrofluorochromowych są polimery supramolekularne zawierające jednocześnie centrum koordynacyjne oraz elektroaktywną jednostkę trifenylaminową. Mondal i współpracownicy opisali polimer supramolekularny zawierający jony $Zn(II)$, w którym ligand zawierający rdzeń TPA pełnił funkcję elektroaktywnego elementu układu.⁹⁰ Odwracalne jednoelektronowe utlenienie jednostki TPA prowadziło do powstania kationorodnika $TPA^{\bullet+}$, czemu towarzyszyła wyraźna zmiana właściwości absorpcyjnych filmu oraz zmiana jego barwy. Jednocześnie materiał wykazywał intensywną fotoluminescencję w stanie neutralnym, która ulegała znacznemu wygaszeniu po elektrochemicznym utlenieniu, a następnie była odtwarzana podczas redukcji. Autorzy wykazali zatem odwracalne przełączanie typu ON/OFF właściwości emisyjnych, zachodzące równocześnie ze zmianą właściwości absorpcyjnych, co pozwoliło na uzyskanie dualnego efektu elektrochromowego i elektrofluorochromowego (Rysunek 4).



Rysunek 4. Rysunek przedstawiający właściwości elektrochromowe i elektrofluorochromowe polimeru supramolekularnego $Zn(II)$.⁹⁰

1.4. PRZEJŚCIA ELEKTRONOWE I PROCESY PRZENIESIENIA ŁADUNKU

Zmiany właściwości optycznych obserwowane podczas procesów elektrochromowych są bezpośrednio związane ze zmianami struktury elektronowej materiału zachodzącymi wskutek jego utleniania lub redukcji. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego zachodzi wówczas, gdy energia fotonu odpowiada różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym i określonym stanem wzbudzonym. W ujęciu orbitali molekularnych proces ten można w uproszczeniu przedstawić jako przeniesienie elektronu z obsadzonego orbitalu molekularnego na orbital nieobsadzony o wyższej energii. W przypadku związków kompleksowych charakter obserwowanych pasm absorpcyjnych zależy od udziału orbitali metalu oraz liganda w stanach początkowym i końcowym. W widmach mogą zatem występować zarówno przejścia zlokalizowane na ligandzie lub centrum metalicznym, jak i różnego rodzaju przejścia związane z przeniesieniem ładunku.⁹¹

W uproszczonym podziale wyróżnia się przejścia ligandocentryczne – LC (ang. *ligand-centered*), przejścia metalocentryczne – MC (ang. *metal-centered*) oraz przejścia związane z przeniesieniem ładunku – CT (ang. *charge transfer*). W rzeczywistych układach granica pomiędzy tymi kategoriami nie zawsze jest jednoznaczna, ponieważ orbitale molekularne kompleksów powstają wskutek wzajemnego oddziaływania orbitali liganda i jonu metalu, przez co pojedyncze przejście może wykazywać charakter mieszany. Jest to szczególnie istotne w przypadku związków zawierających elektrochemicznie aktywne ligandy, dla których formalne przypisanie stopnia utlenienia wyłącznie do centrum metalicznego może nie odzwierciedlać rzeczywistego rozkładu gęstości elektronowej.⁹²

W przypadku przejść zlokalizowanych na ligandzie szczególne znaczenie mają przejścia π - π^* oraz, w układach donorowo-akceptorowych, przejścia związane z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku, określane jako ILCT lub ICT (*intra-ligand/intramolecular charge transfer*).^{91,93} Charakter ligandocentryczny jest szczególnie istotny w przypadku jonów metali o konfiguracji d^{10} , takich jak Zn(II), dla których niskoenergetyczne przejścia d - d nie są dostępne. W rezultacie właściwości absorpcyjne i emisyjne takich kompleksów są bardzo często zdominowane przez organiczny ligand. Kübler i współpracownicy wykazali, że odpowiednio zaprojektowane kompleksy Zn(II) mogą wykazywać zarówno fluorescencję z singletowych stanów ILCT, jak i dostęp do trypletowych stanów ILCT, przy czym centrum Zn(II) nie stanowi bezpośredniego źródła przejścia optycznego.⁹⁴

Z kolei przejścia metalocentryczne mogą obejmować przejścia *d-d*, których energia zależy między innymi od rodzaju metalu, jego stopnia utlenienia i geometrii koordynacyjnej.⁹⁵ W przypadku kompleksów metali przejściowych istotną rolę mogą również odgrywać przejścia z przeniesieniem ładunku pomiędzy metalem i ligandem, przede wszystkim MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*) oraz LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*).^{91,96,97} W bardziej złożonych układach możliwe są również procesy LLCT (*ligand-to-ligand charge transfer*) oraz MMCT (*metal-to-metal charge transfer*),⁹² a ich udział może być dodatkowo modyfikowany przez bezpośrednie oddziaływania pomiędzy centrami metalicznymi, w tym oddziaływania metalofilowe.^{98–102}

Szczególne znaczenie z punktu widzenia elektroaktywnych związków kompleksowych mają procesy przeniesienia ładunku związane z różnymi stanami redoks poszczególnych fragmentów cząsteczki. W układach zawierających dwa lub więcej sprzężonych centrów redoks może powstawać stan mieszanej wartościowości, w którym możliwy jest transfer elektronu pomiędzy centrami. Takie przejście określa się jako IVCT (*intervalence charge transfer*) i może ono prowadzić do pojawienia się nowych, często szerokich pasm absorpcyjnych w zakresie widzialnym lub bliskiej podczerwieni. Zjawisko to jest dobrze poznane zarówno w wielordzeniowych kompleksach metali, jak i w związkach organicznych zawierających kilka elektroaktywnych jednostek. Przykładem są układy zawierające trifenyloaminę, w których utlenienie jednej z dwóch sprzężonych jednostek TPA może prowadzić do powstania układu TPA-TPA^{•+} i umożliwić komunikację elektronową pomiędzy fragmentami.^{103–106}

Analogiczna komunikacja elektronowa może zachodzić pomiędzy fenolanowymi fragmentami aktywnych elektrochemicznie ligandów salenowych.¹⁰⁷ Jednoelektronowe utlenienie może prowadzić do powstania układu zawierającego formalnie jeden fragment fenolanowy oraz jeden fragment o charakterze rodnika fenoksylogo. Jeżeli obydwa centra pozostają ze sobą elektronowo sprzężone, możliwe jest wystąpienie transferu fenolan-fenoksyl i pojawienie się charakterystycznego pasma IVCT.¹⁰⁸ Co szczególnie istotne, jon metalu może modulować stopień tej komunikacji nawet wtedy, gdy sam nie zmienia stopnia utlenienia. Kurahashi i Fujii wykazali to dla analogicznych ligandów salenowych zawierających Mn(III) oraz Ni(II). Utleniona forma kompleksu Mn(III) wykazywała bardziej zlokalizowany stan rodnikowy, podczas gdy zastosowanie Ni(II) prowadziło do znacznie silniejszej delokalizacji pomiędzy fenolanowymi fragmentami liganda. Oznacza to, że centrum metaliczne może działać jako elektrochemiczny „most” pomiędzy dwiema elektroaktywnymi grupami liganda i kontrolować szybkość oraz

stopień przeniesienia ładunku bez konieczności bezpośredniego udziału metalu w procesie redoks.¹⁰⁸

1.4.1. Kompleksy salenowe/salofenowe jako materiały elektrochromowe

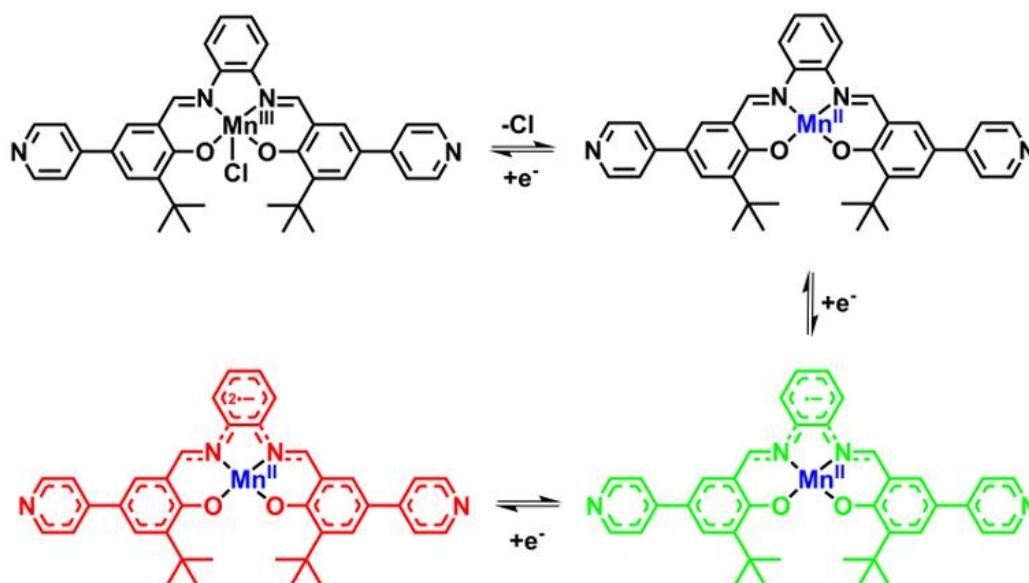
Szeroką i interesującą grupę materiałów elektrochromowych stanowią związki koordynacyjne, ponieważ obecność jonu metalu i elektroaktywnego liganda umożliwia niezależne lub wzajemnie sprzężone modyfikowanie geometrii, struktury elektronowej oraz dostępności poszczególnych stanów redoks. W takich układach proces prowadzący do zmiany barwy może być zlokalizowany na centrum metalicznym, ligandzie albo obejmować komunikację elektronową pomiędzy nimi.

Szczególnie interesującą grupę ligandów wykorzystywanych w projektowaniu związków kompleksowych o charakterze elektroaktywnym stanowią ligandy typu salen i salofen. Termin *salen* odnosi się w ścisłym znaczeniu do tetradentnych ligandów Schiffa otrzymywanych zazwyczaj w wyniku kondensacji salicylaldehydu lub jego pochodnych z alifatycznymi diaminami, najczęściej etylenodiaminą. W przypadku zastosowania aromatycznej diaminy, np. 1,2-fenylenodiaminy, analogiczny układ określany jest jako *salofen*.¹⁰⁹ W literaturze termin „salen” bywa czasami stosowany również szerzej jako określenie całej grupy strukturalnie pokrewnych ligandów Schiffa. Obie klasy ligandów zawierają układ donorowy N₂O₂ obejmujący dwa atomy azotu iminowego oraz dwa atomy tlenu fenolowego. Taka budowa umożliwia silne wiązanie wielu jonów metali przejściowych, takich jak niklu(II), miedzi(II), żelaza(III), kobaltu(II), cynku(II), wanadu(V) czy manganu(III), prowadząc do utworzenia związków kompleksowych o zróżnicowanej geometrii, stabilności i właściwościach elektrochemicznych.^{110,111} Szczególne znaczenie kompleksów salenowych wynika z faktu, że oprócz potencjalnie aktywnego elektrochemicznie centrum metalicznego sama jednostka salenowa również może uczestniczyć w procesach redoks. Obecność fragmentów fenolanowych oraz sprzężonego układu iminowo-aromatycznego sprawia, że utlenianie tego typu kompleksów może prowadzić do procesów elektrochemicznych skoncentrowanych na ligandzie oraz powstawania kationorodników i dikationów fenoksyłowych^{112,113}. Z tego względu w kompleksach salenowych sam proces utleniania i redukcji nie musi być zależny od jonu metalu, a może wynikać z procesów redoks jednostek fenolanowych.^{112,114}

Mechanizm utleniania kompleksów salenowych zależy od rodzaju metalu,¹¹² podstawników w pierścieniach aromatycznych,¹¹⁵ geometrii kompleksu,¹¹⁶ obecności ligandów aksjalnych,¹¹² rozpuszczalnika^{112,117} oraz przyłożonego potencjału

elektrycznego.^{118,119} W najprostszym ujęciu możliwe są trzy główne scenariusze: utlenianie jonu metalu,^{116,120} utlenianie liganda¹¹⁵ oraz proces mieszany, w którym powstają formy o charakterze silnie sprzężonym metal-ligand.¹¹² Rozbudowane ligandy salenowe, szczególnie zawierające duże steryczne podstawniki, np. *tert*-butylowe, mogą stabilizować rodniki fenoksyłowe, co pozwala obserwować stany przejściowe metodami spektroskopowymi, np. EPR i UV-vis-NIR.^{111,113,114} Dalsze utlenianie może prowadzić do form dikationowych lub dirodnikowych, a w układach polimerowych do powstawania nośników ładunku o charakterze polaronowym lub bipolaronowym.¹²¹ W przypadku kompleksów Ni(II)-salen od wielu lat dyskutowane jest, czy jednoelektronowe utlenienie prowadzi do formy Ni(III)-salen, czy raczej do układu Ni(II)-salen^{•+}. Obecnie przyjmuje się, że obie graniczne reprezentacje mogą być dostępne, a rzeczywista struktura elektronowa zależy od podstawienia liganda i warunków pomiaru.¹¹⁴

Kompleksy Mn(III)-salen stanowią kolejny dobrze opisany przykład elektrochemicznie aktywnych układów salenowych. W ich przypadku utlenianie może prowadzić do powstania rodników fenoksyłowych na ligandzie, w których to niesparowany elektron jest sprzężony z odległym fragmentem fenolanowym za pośrednictwem centrum metalicznego.¹⁰⁸ Kurahashi i współpracownicy wykazali, że w utlenionych kompleksach Mn(III)-salen rodnik fenoksyłowy może być elektronowo sprzężony z drugim fragmentem fenolanowym poprzez aktywny elektrochemicznie jon manganu, co pozwala badać przeniesienie elektronu w obrębie jednego kompleksu.¹⁰⁸ Znany jest również przykład pracy Solomona i współpracowników, w której opisali serię funkcjonalizowanych kompleksów Mn(III) z ligandem salenowym podstawionym pirydyną. Publikacja ta pokazuje, że kompleksy Mn(III) z ligandem salen-pirydyna są elektrochemicznie aktywne, ale ich redukcja jest silnie zależna od budowy mostka diaminowego i podstawników w szkieletcie salenowym. Autorzy wykazali, że aromatyczny mostek diaminowy poprawia delokalizację elektronową i stabilizuje formy zredukowane, podczas gdy mostki alifatyczne ograniczają komunikację elektronową w obrębie liganda. Dodatkowo grupy *tert*-butylowe zwiększają stabilność elektrochemiczną szkieletu salenowego podczas redukcji (Rysunek 5).¹²²

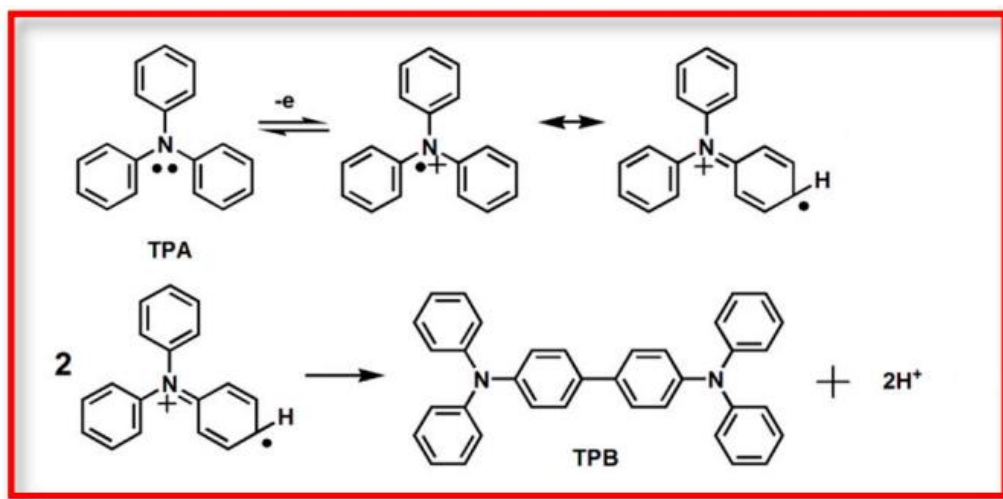


Rysunek 5. Mechanizm redukcji kompleksu salenowego zawierającego grupy pirydynowe z jonami Mn(III) zaproponowany na podstawie obliczeń DFT.¹²²

Redukcja kompleksów salenowych jest równie istotna, chociaż często bywa bardziej złożona niż utlenianie. W zależności od metalu proces redukcji może mieć charakter metalocentryczny, ligandocentryczny albo prowadzić do zmian strukturalnych kompleksu. Dla kompleksów Mn(III)-salen redukcja może obejmować przejście Mn(III)/Mn(II), ale podstawienie liganda i obecność dodatkowych donorów mogą modyfikować potencjały oraz rozkład gęstości elektronowej.¹²² W przypadku kompleksów Fe(III)-salen redukcja do Fe(II) może być związana ze znaczącą reorganizacją geometrii koordynacyjnej, natomiast w układach dwurdzeniowych połączonych mostkami tlenowymi reaktywność redoksowa i warunki redukujące mogą prowadzić do osłabienia lub rozerwania wiązań Fe-O-Fe, generując monordzeniowe formy żelaza. Z tego powodu procesy redukcji kompleksów Fe(III)-salen bywają mniej odwracalne niż utlenienia zlokalizowane na ligandzie i mogą prowadzić do reorganizacji struktury kompleksu.^{123,124} Tego typu zależności pokazują, że w kompleksach salenowych odpowiedź elektrochemiczna jest często wynikiem współdziałania centrum metalicznego, liganda oraz architektury całego układu.

1.4.2. Elektropolimeryzacja i polimery zawierające trifenyloaminę

Jedną z metod umożliwiających przejście od pojedynczych cząsteczek do materiału funkcjonalnego w postaci cienkiej warstwy jest elektropolimeryzacja. Proces ten polega na elektrochemicznym wygenerowaniu reaktywnej formy monomeru, najczęściej rodnika lub kationorodnika, który następnie uczestniczy w reakcji tworzenia wiązań pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami. Jeżeli powstający produkt jest nierozpuszczalny w środowisku elektrolitu, kolejne etapy sprzęgania prowadzą do jego stopniowego osadzania na powierzchni elektrody i powstania elektroaktywnej warstwy polimerowej. Proces może być prowadzony między innymi poprzez wielokrotne cykle woltamperometrii cyklicznej, a stopniowy wzrost natężenia prądów kolejnych cykli jest charakterystycznym sygnałem zwiększania ilości materiału elektroaktywnego znajdującego się na elektrodzie.^{53,125,126} Grupą szczególnie istotną w tego typu procesach jest trifenyloamina, której elektronodonorowy charakter umożliwia utlenienie do kationorodnika TPA^{•+}. Powstały kationorodnik jest stabilizowany rezonansowo, a dodatni ładunek i gęstość spinowa ulegają delokalizacji na atom azotu i pierścienie aromatyczne, w szczególności na pozycje *para*. Jeżeli pozycje te nie są zablokowane podstawnikami, dwie utlenione jednostki mogą ulegać utleniającemu sprzęganiu C-C w pozycjach *para*, któremu towarzyszy odszczepienie protonów. W rezultacie tworzy się ugrupowanie tetrafenylobenzydynowe – TPB (ang. *tetraphenylbenzidine*), stanowiące produkt utleniającego sprzęgania trifenyloaminy.^{25,127} Przykładowy schemat polimeryzacji trifenyloaminy przedstawiony został na rysunku 6.

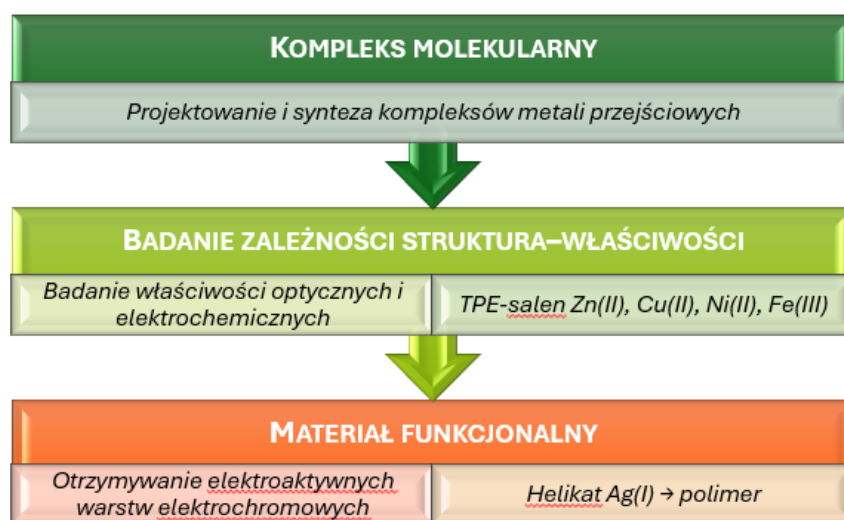


Rysunek 6. Schemat polimeryzacji TPA po przyłożeniu dodatniego potencjału elektrycznego.¹²⁸

Zaletą elektropolimeryzacji jest bezpośrednie osadzanie materiału na powierzchni przewodzącego podłoża, np. elektrody platynowej lub transparentnej elektrody ITO, bez konieczności wcześniejszej syntezy oraz późniejszego nanoszenia gotowego polimeru. Ilość osadzonego materiału, a w konsekwencji również grubość filmu może być kontrolowana między innymi poprzez liczbę wykonanych cykli elektrochemicznych lub całkowity ładunek przepuszczony podczas procesu. Tak otrzymane warstwy pozostają elektroaktywne, dzięki czemu możliwe jest ich dalsze odwracalne utlenianie i redukcja. W przypadku materiałów zawierających jednostki trifenylaminowe procesom tym towarzyszą znaczące zmiany struktury elektronowej oraz widma absorpcji, co umożliwia otrzymywanie materiałów o właściwościach elektrochromowych, w tym układów posiadających kilka rozróżnialnych stanów barwnych.¹²⁹

CEL I OGÓLNA METODYKA PRACY

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie, otrzymanie i scharakteryzowanie związków kompleksowych jonów metali zawierających elektroaktywne ligandy organiczne oraz określenie zależności pomiędzy ich budową, strukturą elektronową i organizacją supramolekularną a właściwościami elektrochemicznymi, optycznymi, elektrochromowymi oraz elektrofluorochromowymi, a także zbadanie możliwości dalszej modyfikacji w celu otrzymania materiału funkcjonalnego (Rysunek 7).



Rysunek 7. Koncepcja badań przedstawionych w rozprawie.

Szczególną uwagę poświęcono możliwości dostrajania właściwości otrzymywanych układów poprzez odpowiedni dobór centrum metalicznego oraz wprowadzanie do struktury ligandów funkcjonalnych ugrupowań aromatycznych, takich jak TPA i TPE. Założeniem pracy było przy tym nie tylko otrzymanie i charakterystyka pojedynczych kompleksów molekularnych, lecz również zbadanie możliwości wykorzystania ich jako prekursorów lub bezpośrednich składników materiałów funkcjonalnych reagujących zmianą właściwości optycznych na zewnętrzny bodziec elektryczny.

Realizacja tak sformułowanego celu została przeprowadzona w trzech wzajemnie uzupełniających się kierunkach badawczych. Pierwszy z nich opierał się na zastosowaniu wspólnego liganda salenowego wzbogaconego dwoma symetrycznie podstawionymi grupami TPE oraz otrzymaniu jego monordzeniowych kompleksów Cu(II), Zn(II) i Ni(II). Wykorzystanie tego samego szkieletu liganda przy jednoczesnej zmianie centrum metalicznego umożliwiło systematyczne określenie wpływu

konfiguracji elektronowej jonu metalu na strukturę, właściwości fotofizyczne, procesy redoks oraz odpowiedź elektrochromową kompleksów. Dodatkowym celem było zbadanie zjawiska AIEE oraz możliwości elektrochemicznego modulowania luminescencji, prowadzącego do uzyskania odpowiedzi elektrofluorochromowej **P.I**.

Drugi kierunek badań stanowiło rozszerzenie zastosowania tego typu układów salenowych na kompleks Fe(III), którego odmienne preferencje koordynacyjne doprowadziły do powstania dwurdzeniowej struktury z mostkami di- μ -fenoksyłowymi. Celem tej części pracy było określenie wpływu zmiany geometrii i jonu metalu na procesy redoks zachodzące w obrębie liganda oraz zbadanie komunikacji elektronowej pomiędzy elektroaktywnymi fragmentami fenolanowymi. Szczególną uwagę poświęcono powstawaniu rodników fenoksyłowych, przejściom typu IVCT oraz ich znaczeniu dla obserwowanej odpowiedzi elektrochromowej kompleksu **P.II**.

Trzeci kierunek badań obejmował otrzymanie dwurdzeniowego helikatu srebra(I) z ligandem N₄-donorowym zawierającym elektroaktywne ugrupowania TPA oraz zbadanie wpływu koordynacji jonów Ag(I) na właściwości strukturalne, fotofizyczne i elektrochemiczne układu. Istotnym elementem tej części badań było przeprowadzenie elektropolimeryzacji zarówno wolnego liganda, jak i kompleksu Ag(I), a następnie określenie właściwości elektrochemicznych i elektrochromowych otrzymanych cienkich warstw, co pozwoliło na przejście od związku kompleksowego do funkcjonalnego metalopolimeru **P.III**.

Wspólnym elementem wszystkich przedstawionych badań było zatem poszukiwanie zależności struktura-właściwości-funkcja i określenie, w jaki sposób świadome projektowanie liganda, dobór jonu metalu, architektura kompleksu oraz sposób organizacji materiału mogą wpływać na jego odpowiedź elektrochemiczną i optyczną. Takie podejście umożliwia poznanie czynników determinujących właściwości elektrochromowe i elektrofluorochromowe związków koordynacyjnych oraz ocenę możliwości ich wykorzystania jako podstawy do projektowania nowych materiałów elektroaktywnych i luminescencyjnych.

Realizacja założonych celów badawczych obejmowała wieloetapową syntezę organicznych ligandów funkcjonalnych, ich kompleksowanie z wybranymi jonami metali przejściowych oraz kompleksową charakterystykę otrzymanych związków i materiałów. Synteza ligandów opierała się między innymi na reakcjach sprzęgania Suzukiego-Miyaury, umożliwiających wprowadzenie do szkieletu cząsteczki ugrupowań TPA lub TPE, oraz reakcjach kondensacji z diaminami prowadzących do otrzymania odpowiednich imin aromatycznych znanych również jako zasady Schiffa. W kolejnym etapie przeprowadzano reakcje kompleksowania z jonami Ag(I),

Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Fe(III), stosując w zależności od projektowanego układu bezpośrednie reakcje liganda z solą metalu lub syntezę templatową. Strukturę i czystość otrzymanych ligandów oraz kompleksów określano z wykorzystaniem zestawu komplementarnych metod analitycznych. W zależności od badanego związku obejmowały one spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), wysokorozdzielczą spektrometrię mas (HR-ESI-MS), spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), analizę elementarną oraz spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Dla związków, dla których uzyskano odpowiedniej jakości monokryształy, przeprowadzono badania rentgenostrukturalne, pozwalające na jednoznaczne określenie geometrii koordynacyjnej i przestrzennej architektury kompleksów. Właściwości optyczne otrzymanych układów badano metodami spektroskopii UV-vis-NIR. Dla związków luminescencyjnych wykonano widma wzbudzenia i emisji oraz obliczono wydajności kwantowe, a w przypadku kompleksu Zn(II) przeprowadzono dodatkowo badania w mieszaninach rozpuszczalników różniących się stosunkiem objętościowym oraz polarnością w celu określenia wpływu agregacji na intensywność emisji i potwierdzenia występowania zjawiska AIEE **P.I.** Kluczowym elementem metodyki były badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne. Procesy utleniania i redukcji analizowano przede wszystkim metodą woltamperometrii cyklicznej, uzupełnianej w wybranych przypadkach woltamperometrią impulsową różnicową. Połączenie pomiarów elektrochemicznych ze spektroskopią UV-vis-NIR umożliwiło śledzenie zmian struktury elektronowej zachodzących pod wpływem przyłożonego potencjału, identyfikację kolejnych stanów redoks oraz powiązanie ich z obserwowanymi zmianami barwy. W przypadku kompleksu Zn(II) badania rozszerzono o jednoczesne monitorowanie zmian intensywności fluorescencji podczas elektrochemicznego utleniania i redukcji, co pozwoliło na ocenę jego właściwości elektrofluorochromowych. W przypadku liganda zawierającego ugrupowania TPA oraz jego kompleksu Ag(I) przeprowadzono ponadto elektropolimeryzację metodą wielokrotnego cyklicznego utleniania i redukcji, prowadzącą do osadzania elektroaktywnych warstw na powierzchni elektrod. Otrzymane filmy scharakteryzowano pod względem morfologii, składu powierzchniowego i właściwości fizykochemicznych z wykorzystaniem między innymi mikroskopii SEM i AFM, spektroskopii XPS oraz pomiarów zwilżalności. Ich właściwości funkcjonalne oceniano metodami elektrochemicznymi i spektroelektrochemicznymi, analizując między innymi odwracalność procesu, zmiany transmitancji, szybkość przełączania oraz stabilność podczas wielokrotnych cykli barwienia i odbarwiania.

WYNIKI I DYSKUSJA

I. Omówienie wyników z publikacji P.I-P.III.

Przedstawiana praca doktorska składa się z cyklu trzech artykułów naukowych. Badania **P.I-P.III** dotyczyły projektowania kompleksów metali przejściowych o kontrolowanych właściwościach elektrochemicznych i optycznych. W **P.I** zbadano kompleksy Cu(II), Zn(II) i Ni(II) z ligandem TPE, wykazujące zależne od metalu właściwości luminescencyjne i elektrochromowe, w tym emisję i AIEE dla Zn(II). W **P.II** opisano kompleks Fe(III), w którym obserwowano procesy redoks z udziałem liganda, powstawanie form rodnikowych oraz odwracalną zmianę barwy. Cykl ma na celu pokazać, że struktura liganda i wybór metalu pozwalają skutecznie sterować właściwościami funkcjonalnymi układów. W **P.III** otrzymano kompleks Ag(I), który umożliwił elektropolimeryzację i prowadził do powstania stabilnego materiału elektrochromowego o odwracalnych zmianach barwy.

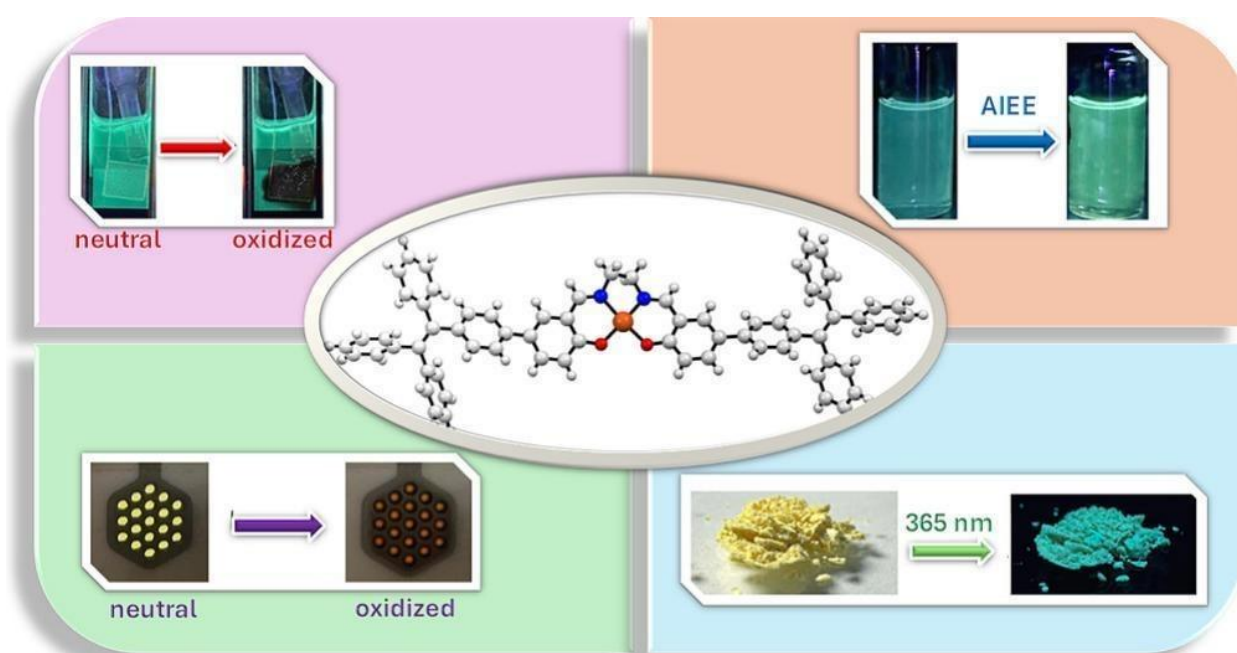
I.I. Publikacja P.I.

Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties

Journal of Molecular Liquids, 2026, **456**, 129643

Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab

DOI: 10.1016/j.molliq.2026.129643



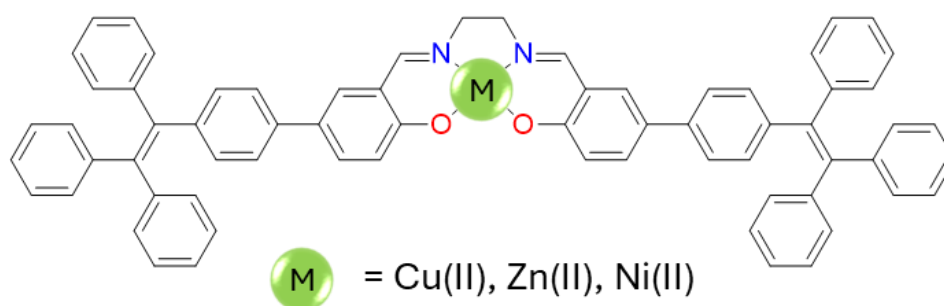
Graphical abstract



Kod QR do publikacji P.I.

Publikacja **P.I** dotyczyła otrzymania i porównania serii trzech nowych, monordzeniowych kompleksów salenowych zawierających fragmenty tetrafenyloetyleny, w których centrum koordynacyjne stanowiły jony Cu(II), Zn(II) lub Ni(II). Głównym założeniem pracy było określenie, w jaki sposób zmiana jonu metalu przy zachowaniu tego samego liganda wpływa na właściwości strukturalne, fotofizyczne, elektrochemiczne, elektrochromowe oraz elektrofluorochromowe kompleksów. Szczególną rolę w konstrukcji liganda pełniły dwa symetrycznie rozmieszczone ugrupowania TPE, których obecność miała jednocześnie zapewniać właściwości emisyjne związane ze zjawiskiem AIEE oraz wpływać na dostępność steryczną układu salenowego ograniczając przy tym jego polimeryzację.

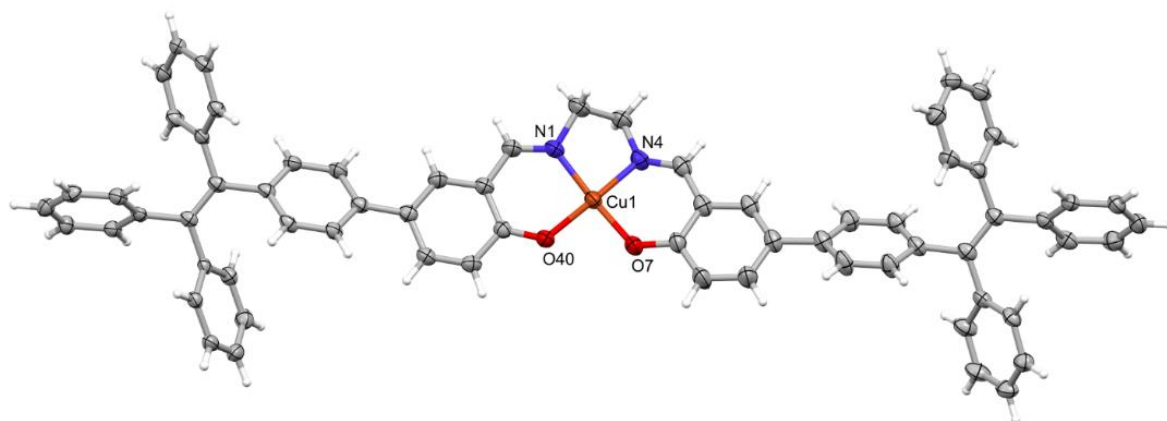
Syntezę rozpoczęto od otrzymania odpowiednio funkcjonalizowanego fragmentu TPE, a następnie poprzez reakcję Suzukiego-Miyaury z aldehydem 5-bromosalicylowym otrzymano pochodną **TPE-sal**, stanowiącą bezpośredni prekursor liganda salenowego. Produkt ten uzyskano z wydajnością 69,8%. Następnie zastosowano syntezę templatową, w której **TPE-sal**, etylenodiaminę oraz odpowiednią sól Cu(II), Zn(II) lub Ni(II) poddawano reakcji w mieszaninie metanolu i etanolu w temperaturze 60 °C. W ten sposób otrzymano kompleksy **Cu(salen-TPE)**, **Zn(salen-TPE)** oraz **Ni(salen-TPE)** z wysokimi wydajnościami wynoszącymi odpowiednio 86,6%, 83,5% oraz 81,0% (Rysunek 8).



Rysunek 8. Struktura kompleksów z ligandem salen-TPE.

Analiza HR-ESI-MS potwierdziła stechiometrię 1:1 metal:ligand, natomiast wyniki spektroskopii FT-IR wskazały na koordynację poprzez dwa atomy azotu grup iminowych oraz dwa atomy tlenu grup fenolanowych. Dodatkowo badania XPS potwierdziły obecność metali na stopniu utlenienia +II we wszystkich trzech kompleksach. Dla kompleksu Cu(II) uzyskano również monokryształ odpowiedni do badań rentgenostrukturalnych. Analiza SC-XRD wykazała czterokoordynacyjne

otoczenie jonu Cu(II) typu N_2O_2 oraz geometrię bliską kwadratowo-płaskiej, charakterystyczną dla kompleksów salenowych (Rysunek 9).

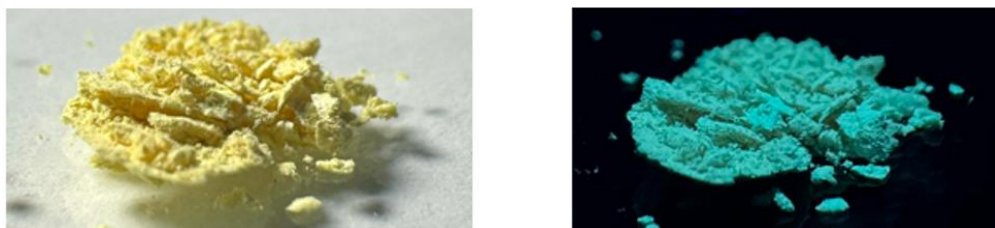


Rysunek 9. Struktura krystaliczna kompleksu **Cu(salen-TPE)**.

Nieodłączną część pracy stanowiło porównanie właściwości fotofizycznych kompleksów. Wszystkie trzy związki w roztworze THF wykazywały intensywne pasma absorpcji z maksimum w zakresie 341-346 nm, przypisane głównie przejściom π - π^* zlokalizowanym na ligandzie. W przypadku kompleksu Ni(II) obserwowano dodatkowo słabsze pasmo przy około 426 nm oraz ramię przy 469 nm związane z procesami przeniesienia ładunku, natomiast dla kompleksu Cu(II) występowało słabe pasmo d - d z maksimum przy około 570 nm. Zdecydowanie największe różnice między związkami ujawniły się w ich właściwościach emisyjnych. Kompleksy Cu(II) i Ni(II) wykazywały znikomą fluorescencję z maksimum emisji przy około 400 nm, a ich wydajności kwantowe były niższe niż 5%. Zjawisko to powiązano z otwartopowłokowymi konfiguracjami odpowiednio d^9 i d^8 , które umożliwiają efektywne bezpromieniste wygaszanie stanów wzbudzonych.¹³⁰ Znacznie odmienne zachowanie wykazywał natomiast kompleks **Zn(salen-TPE)**, posiadający konfigurację d^{10} . W jego przypadku maksimum emisji w roztworze znajdowało się przy 473 nm, a wydajność kwantowa wynosiła 14%.

Znaczenie ugrupowań TPE dla właściwości emisyjnych potwierdzono poprzez porównanie **Zn(salen-TPE)** z analogicznym kompleksem Zn(II) zawierającym ligand salenowy pozbawiony fragmentów TPE. Dla związku bez TPE maksimum emisji było przesunięte hipsochromowo do 442 nm, a wydajność kwantowa wynosiła jedynie 6%, wobec 14% dla **Zn(salen-TPE)**. Wskazuje to, że rozbudowany, sprzężony fragment TPE nie tylko wpływa na położenie pasma emisji, ale również wyraźnie zwiększa efektywność fluorescencji. Różnice pomiędzy metalami były jeszcze bardziej widoczne w stanie stałym: kompleksy Cu(II) i Ni(II) były praktycznie nieemisyjne, podczas gdy **Zn(salen-TPE)** wykazywał intensywną emisję w zakresie

odpowiadającym barwie niebieskiej z maksimum emisji przy około 470 nm (Rysunek 10).

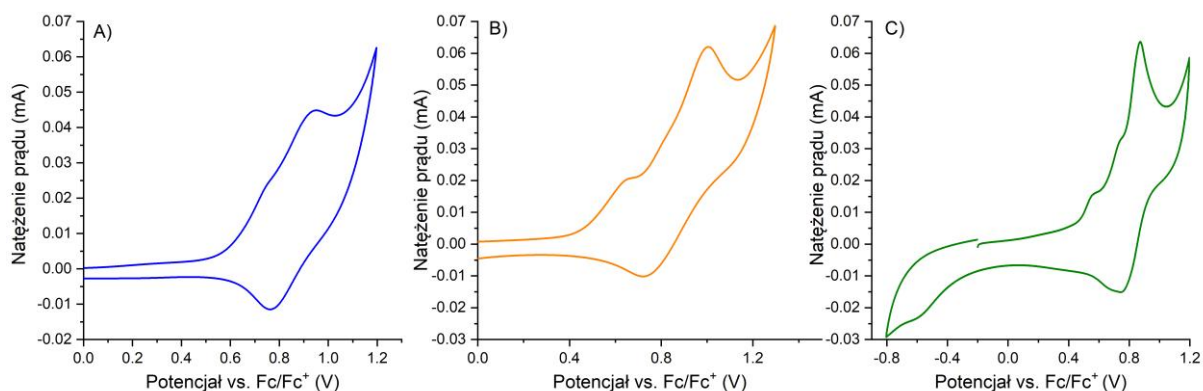


Rysunek 10. Zdjęcia przedstawiające kompleks **Zn(salen-TPE)**: po lewej - w świetle dziennym; po prawej - podczas naświetlania promieniowaniem UV ($\lambda = 365$ nm).

Ze względu na najlepsze właściwości emisyjne kompleksu Zn(II) szczegółowo zbadano również jego zachowanie związane ze zjawiskiem wzmocnionej emisji indukowanej agregacją (AIEE). Pomiary przeprowadzono w mieszaninach THF/heksan stopniowo zwiększając udział heksanu, co powodowało pogarszanie rozpuszczalności związku i jego agregację. Wraz ze zwiększeniem udziału heksanu następował wyraźny wzrost intensywności fluorescencji oraz batochromowe przesunięcie maksimum emisji z około 474 do 505 nm. Dla mieszaniny THF/heksan 1:9 intensywność emisji była około 3,5-krotnie większa niż w czystym THF, natomiast wydajność kwantowa wzrosła z 14% do 51%. Wyniki te jednoznacznie potwierdziły występowanie zjawiska AIEE i zostały zinterpretowane zgodnie z mechanizmem ograniczenia ruchów wewnątrzcząsteczkowych (RIM). W roztworze swobodna rotacja i drgania pierścieni fenyłowych TPE ułatwiają bezpromieniste rozpraszanie energii, podczas gdy agregacja ogranicza te ruchy, zwiększając udział dezaktywacji promienistej.

Kolejnym etapem pracy było określenie właściwości elektrochemicznych związków za pomocą CV i DPV. W przypadku **Zn(salen-TPE)** obserwowano wyłącznie procesy zlokalizowane na ligandzie, zgodnie z elektrochemicznie nieaktywną konfiguracją d^{10} jonu Zn(II). W CV występował quasi-odwracalny proces z maksimum anodowym przy około +0,91 V i katodowym przy +0,76 V (Rysunek 11A), natomiast pomiary DPV pozwoliły rozdzielić dwa etapy utleniania przy około +0,75 i +0,91 V, przypisane kolejno tworzeniu kationorodnika fenoksyłowego oraz bardziej utlenionej formy dikationowej liganda. Kompleks **Ni(salen-TPE)** również ulegał przede wszystkim utlenianiu ligandowemu, z dwoma procesami anodowymi przy około +0,65 i +1,00 V oraz pikiem katodowym około +0,73 V (Rysunek 11B). Na podstawie uzyskanych wyników procesów tych nie przypisano powstawaniu Ni(III), lecz kolejnym etapom utleniania fragmentu salenowego: od neutralnego liganda poprzez kationorodnik fenoksyłowy do formy dikationowej.^{119,131} Co istotne,

mimo że utleniane kompleksy salenowe Ni(II) mogą ulegać elektropolimeryzacji,^{117,118} w omawianym układzie nie zaobserwowano tworzenia warstwy polimerowej. Zjawisko to powiązano z dużą zawadą steryczną generowaną przez ugrupowania TPE, utrudniającą międzycząsteczkowe sprzęganie utlenionych form liganda. Najbardziej złożoną odpowiedź elektrochemiczną wykazywał **Cu(salen-TPE)** (Rysunek 11C). W tym przypadku oprócz procesów ligandowych występował również proces związany bezpośrednio z centrum metalicznym. Proces związany z parą Cu(II)/Cu(I) był nieodwracalny. Przy wyższych potencjałach obserwowano dalsze procesy anodowe przy około +0,73 i +0,87 V, przypisane kolejnym etapom utleniania fragmentu salenowego. Porównanie wszystkich trzech kompleksów wykazało zatem, że pomimo zastosowania identycznego szkieletu ligandowego rodzaj metalu w istotny sposób determinuje mechanizm procesów redoks: Zn(II) pełni zasadniczo funkcję strukturalną, Ni(II) modyfikuje energetykę kolejnych procesów ligandowych, natomiast Cu(II) sam aktywnie uczestniczy w procesach elektrochemicznych.

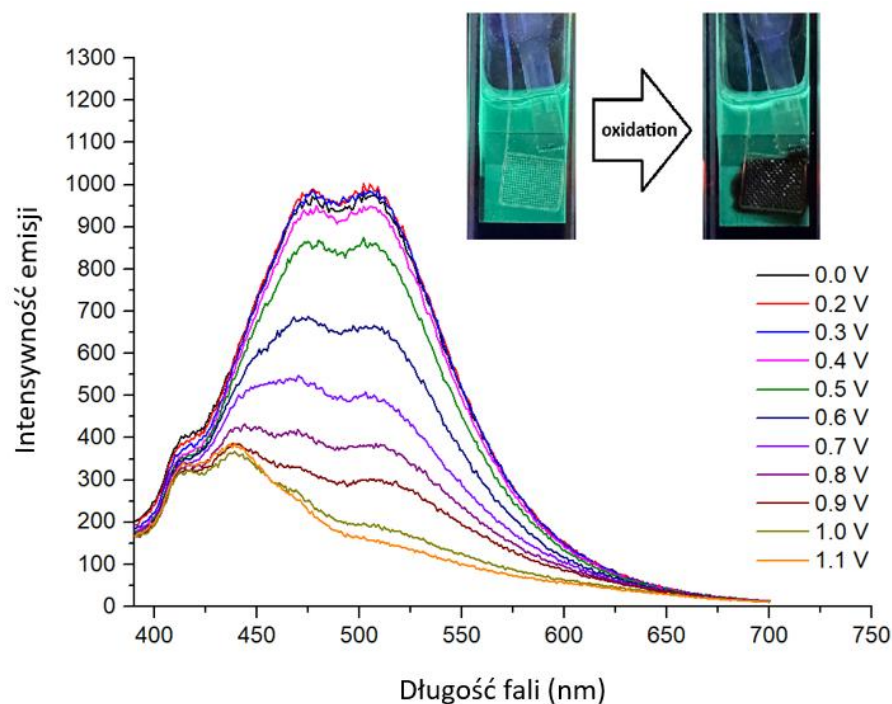


Rysunek 11. Woltamperogramy cykliczne kompleksów: A) Zn(II), B) Ni(II) i C) Cu(II), zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym 0,1 M roztworze TBAPF₆ w dichlorometanie, z zastosowaniem platynowej elektrody pracującej przy szybkości zmiany potencjału elektrody badanej 100 mV s⁻¹.

Wyniki CV i DPV zostały następnie skorelowane z badaniami spektroeletrochemicznymi, które potwierdziły elektrochromizm wszystkich trzech kompleksów. Dla **Ni(salen-TPE)** utlenianiu towarzyszył spadek intensywności pasma z maksimum przy około 345 nm oraz powstanie nowych pasm w zakresach 400-500 nm oraz 1000-2000 nm. Pojawienie się intensywnej absorpcji w obszarze NIR, w szczególności przy około 1500 nm, powiązano z powstawaniem kationorodnika fenoksyłowego oraz przejściami IVCT. Przy dalszym utlenianiu i tworzeniu formy dikationowej intensywność pasma NIR ponownie malała. Analogiczny charakter

zmian obserwowano dla **Cu(salen-TPE)**: pasmo stanu neutralnego z maksimum przy około 337 nm zmniejszało swoją intensywność, natomiast rozwijały się szerokie pasma w zakresie 450-570 nm oraz 1000-2000 nm. Zmiany te również wskazywały na ligandocentryczny charakter utlenienia i powstawanie stanów o różnym stopniu utlenienia fragmentów fenolanowych, między którymi możliwy był transfer IVCT. Proces związany bezpośrednio z parą Cu(II)/Cu(I) powodował natomiast znacznie mniejsze zmiany w widmie optycznym. Dla **Zn(salen-TPE)** utlenianie powodowało stopniowy zanik pasma absorpcji z maksimum przy około 328 nm i pojawienie się szerokiego pasma absorpcji w zakresie 400-500 nm, odpowiadającego tworzeniu kationorodnika na cząsteczce liganda. W przeciwieństwie do kompleksów Cu(II) i Ni(II) nie obserwowano jednak silnego pasma NIR w okolicy 1500 nm, co wskazywało na znacznie słabsze sprzężenie elektronowe pomiędzy centrami redoks.

Najważniejszym funkcjonalnym wynikiem pracy było wykazanie elektrofluorochromizmu **Zn(salen-TPE)**. Ponieważ był to jedyny silnie luminescencyjny przedstawiciel serii, monitorowano jego emisję podczas stopniowego zwiększania przyłożonego potencjału od 0,0 do +1,1 V (Rysunek 12). Wraz z utlenianiem kompleksu obserwowano systematyczne wygaszanie fluorescencji, wynikające z powstawania kationorodnikowych i dikationowych form liganda, które otwierają dodatkowe kanały bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego. Po przyłożeniu potencjału redukcyjnego -0,5 V następowało częściowe odtworzenie emisji. Tym samym wykazano bezpośrednie sprzężenie właściwości redoks i luminescencyjnych kompleksu Zn(II), stanowiące podstawę jego działania jako molekularnego materiału elektrofluorochromowego.



Rysunek 12. Widma emisji kompleksu **Zn(salen-TPE)** zarejestrowane w bezwodnym 0,1 M roztworze TBAPF₆ w dichlorometanie przedstawiające zmiany emisji podczas przykładania dodatniego potencjału w zakresie od 0,0 do +1,1 V (vs. Fc/Fc⁺), wraz ze zdjęciami odpowiadających im stanów redoks kompleksu.

Podsumowując, najważniejszym wnioskiem z publikacji **P.I** jest wykazanie, że w obrębie jednej, identycznej platformy salen-TPE możliwe jest bardzo wyraźne sterowanie właściwościami materiału wyłącznie poprzez zmianę centrum metalicznego. Zn(II) zapewnia wysoką fluorescencję, AIEE i elektrofluorochromizm, Ni(II) prowadzi przede wszystkim do ligandowych procesów redoks i wyraźnego elektrochromizmu w zakresie vis-NIR, natomiast Cu(II) wprowadza dodatkową aktywność redoks zlokalizowaną na centrum metalicznym. Jednocześnie masywne fragmenty TPE zwiększają wydajność emisji kompleksu Zn(II), odpowiadają za jego właściwości AIEE oraz ograniczają możliwość elektropolimeryzacji układu salenowego.

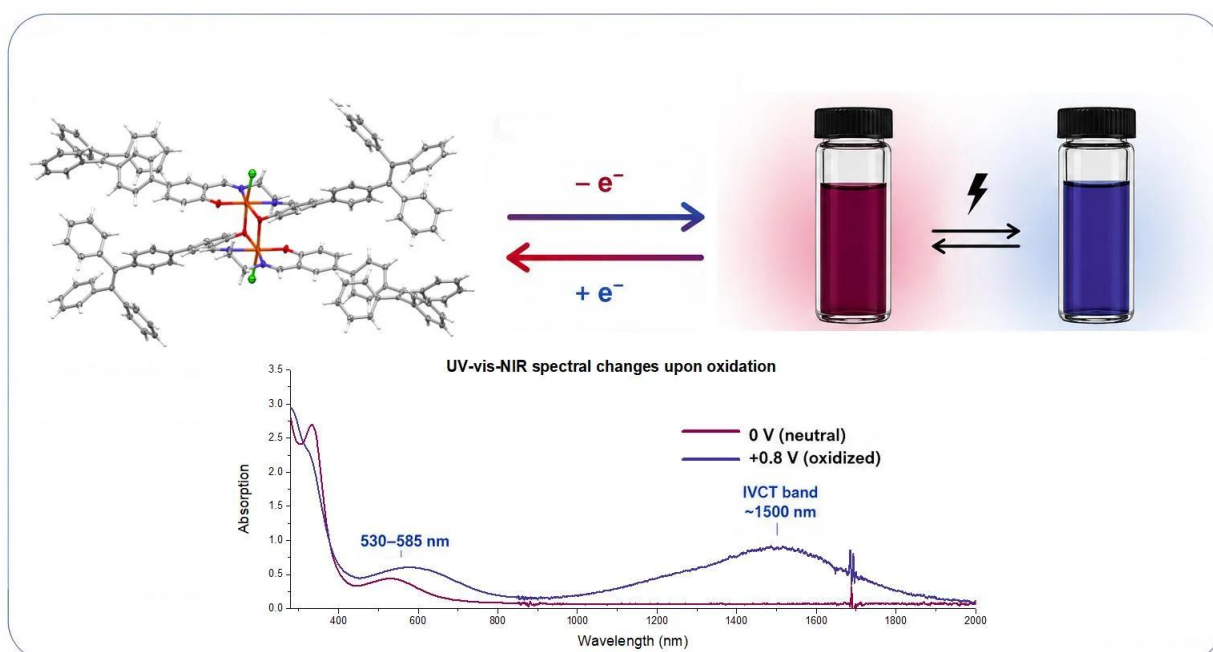
I.II. Publikacja P.II.

Electrochromic Behavior of a Di- μ -Phenoxo-Bridged Iron(III) Salen-Based Complex: A Combined Electrochemical and Spectroelectrochemical Study

International Journal of Molecular Sciences, 2026, **27**, 6714

Sergiusz Napierała, Mateusz Bogusławski, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab

DOI: 10.3390/ijms27156714



Graphical abstract

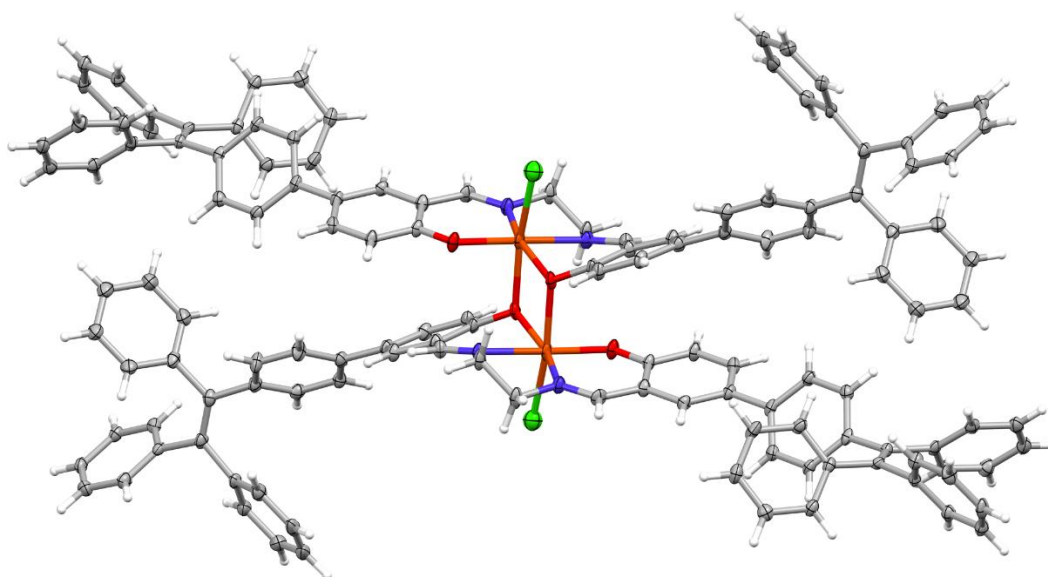


Kod QR do publikacji P.II.

Publikacja **P.II** dotyczy syntezy oraz kompleksowej charakterystyki zasady Schifffa typu salen zawierającej fragmenty TPE, a następnie otrzymanego na jej bazie kompleksu żelaza(III). W odróżnieniu od opisanych w publikacji **P.I** kompleksów Cu(II), Ni(II) i Zn(II), które dla analogicznego układu ligandowego tworzyły monordzeniowe struktury o geometrii zbliżonej do kwadratowo-płaskiej, zastosowanie jonów Fe(III) doprowadziło do powstania kompleksu dwurdzeniowego z dwoma mostkami μ -fenoksyłowymi. Wynik ten pokazuje, że charakter i preferencje koordynacyjne jonu metalu mogą w zasadniczy sposób wpływać nie tylko na strukturę kompleksu, lecz również na jego właściwości elektronowe i elektrochemiczne.

Ligand **L1** otrzymano w reakcji kondensacji opisanego wcześniej aldehydu zawierającego ugrupowanie TPE z etylenodiaminą, uzyskując typowy układ donorowy N_2O_2 charakterystyczny dla ligandów salenowych. Produkt wyizolowano jako żółte ciało stałe z wydajnością 78%. Następnie ligand poddano reakcji z $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ w mieszaninie dichlorometanu i acetonitrylu. Już po dodaniu soli żelaza obserwowano intensywną zmianę barwy roztworu na czerwoną, wskazującą na szybkie utworzenie kompleksu. Produkt końcowy otrzymano jako czerwone ciało stałe z wydajnością 87%. Powstanie kompleksu potwierdzono metodami HR-ESI-MS oraz FT-IR. W widmie masowym obserwowano jon odpowiadający fragmentowi $[FeL]^+$ przy $m/z = 982,3227$. Obecność formy monodzeniowej w fazie gazowej przypisano rozpadowi właściwej struktury dimerycznej w warunkach jonizacji ESI. W widmie FT-IR szczególnie istotne było przesunięcie i rozszczepienie pasma drgań $\nu(C=N)$ z 1629 cm^{-1} dla wolnego ligandu do 1620 i 1602 cm^{-1} po kompleksowaniu oraz pojawienie się pasma przy 820 cm^{-1} przypisanego drganiom układu Fe-O-Fe.

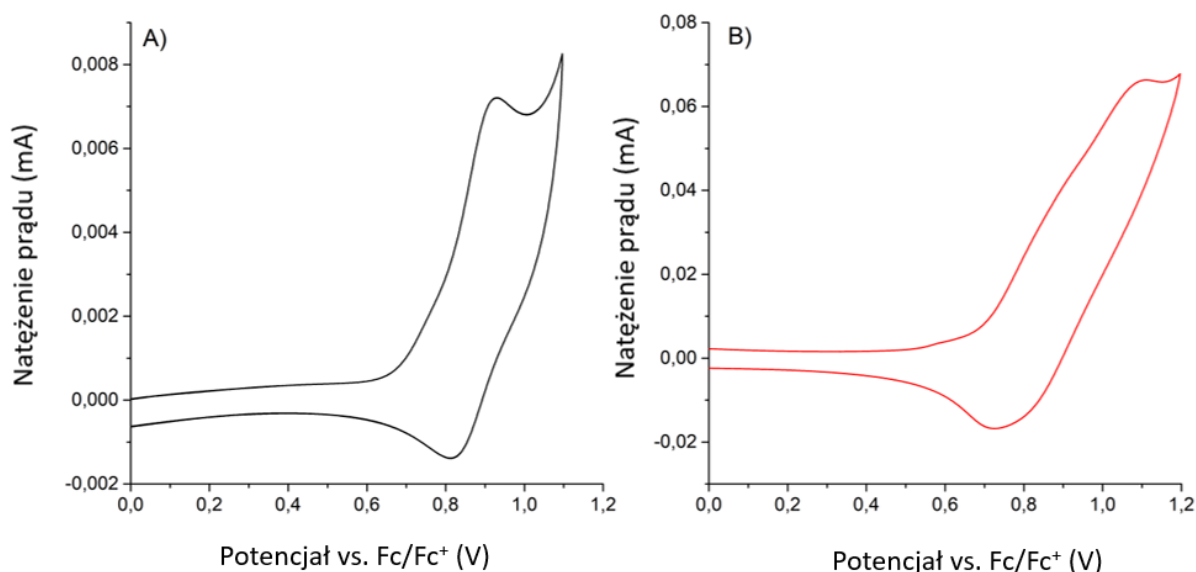
Kluczowym elementem charakterystyki strukturalnej była analiza monokryształu metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Wykazała ona jednoznacznie, że w fazie stałej otrzymany związek jest centrosymetrycznym kompleksem dwurdzeniowym Fe(III), w którym dwa centra metaliczne połączone są dwoma mostkami fenoksyłowymi (Rysunek 13). Każdy jon Fe(III) jest sześciokoordynacyjny i znajduje się w zniekształconym otoczeniu oktaedrycznym. Struktura krystaliczna dobrze uwidacznia utworzenie centralnego fragmentu Fe_2O_2 oraz zasadniczo odmienną architekturę w porównaniu z monordzeniowymi kompleksami opisanymi wcześniej dla Cu(II), Ni(II) i Zn(II).



Rysunek 13. Struktura krystaliczna kompleksu Fe(III).

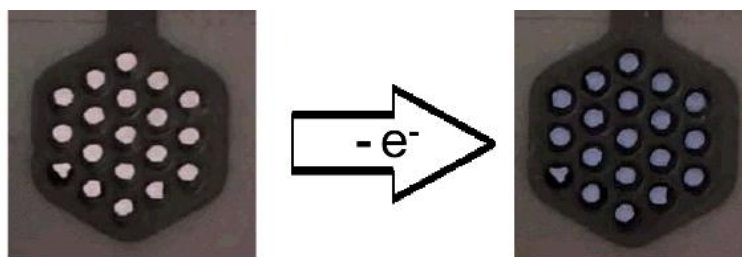
Po otrzymaniu wolnego liganda oraz kompleksu żelaza(III) porównano właściwości elektrochemiczne uzyskanych związków. Wolny ligand wykazywał pojedynczy quasi-odwracalny proces utleniania przy $E_{pa} = +0,93$ V i $E_{pc} = +0,81$ V względem Fc/Fc⁺ (Rysunek 14A). Proces ten przypisano utlenianiu jednostek fenolowych prowadzącemu do utworzenia rodnika fenoksyłowego. Pomimo obecności dwóch potencjalnie elektroaktywnych centrów fenolowych obserwowano tylko jeden proces redoks, co wskazuje, że w wolnym ligandzie centra te są elektrochemicznie równocenne i praktycznie nie komunikują się ze sobą elektronowo. Obserwację tę potwierdziły pomiary metodą DPV.

Po skoordynowaniu Fe(III) charakter odpowiedzi elektrochemicznej uległ wyraźnej zmianie (Rysunek 14B). W woltamperogramie cyklicznym kompleksu obserwowano szeroką falę anodową przy około +1,10 V oraz odpowiadający jej sygnał katodowy przy około +0,73 V. Analiza DPV wykazała jednak, że szeroka fala jest w rzeczywistości wynikiem nakładania się dwóch rozdzielonych procesów utleniania. Pierwszy z nich przypisano powstawaniu rodnikowego kationu ligandu, natomiast drugi dalszemu utlenieniu do formy dikationowej. Rozszczepienie procesu obecnego jako pojedyncza fala w wolnym ligandzie stanowi istotny dowód na to, że kompleksowanie jonów Fe(III) prowadzi do powstania elektrochemicznie nierównocennych centrów redoks oraz indukuje komunikację elektronową pomiędzy fragmentami fenolanowymi. W badanym zakresie potencjałów, sięgającym do około -1,0 V, nie zaobserwowano natomiast dobrze zdefiniowanego i odwracalnego procesu Fe(III)/Fe(II), dlatego obserwowane przemiany przypisano przede wszystkim części ligandowej kompleksu.



Rysunek 14. Woltamperogramy cykliczne A) liganda **L1**; B) kompleksu Fe(III), zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym 0,1 M roztworze TBAPF₆ w dichlorometanie, z zastosowaniem układu trójelektrodowego przy szybkości zmiany potencjału elektrody badanej 100 mV s⁻¹.

Istotnych informacji dostarczyły również badania spektroelektrochemiczne. W przypadku wolnego liganda utlenianie powodowało jedynie niewielkie zmiany intensywności pasm absorpcji przy około 290 i 330 nm i nie prowadziło do wyraźnej zmiany barwy roztworu. Zupełnie inną odpowiedź wykazywał kompleks Fe(III). W stanie neutralnym jego widmo charakteryzowało się pasmami z maksimum przy około 334 i 530 nm, przy czym pierwsze związane głównie z przejściami ligandocentrycznymi, a drugie z przejściami typu LMCT i/lub przejściami związanymi z otoczeniem koordynacyjnym Fe(III). Podczas utleniania następował spadek intensywności pasma absorpcji z maksimum przy 334 nm, pojawienie się nowego pasma z maksimum przy około 290 nm oraz nowych pasm absorpcyjnych w zakresie 400-500 nm. Jednocześnie pasmo z maksimum przy 530 nm ulegało poszerzeniu i przesunięciu batochromowemu do około 585 nm. Najbardziej charakterystycznym efektem było jednak pojawienie się szerokiego pasma absorpcji w zakresie NIR z maksimum około 1500 nm, powiązanego z powstawaniem utlenionych rodnikowych form liganda i ligandocentrycznym transferem ładunku IVCT. Opisanym przemianom elektronowym towarzyszyły właściwości elektrochromowe związku. Kompleks w stanie neutralnym posiadał czerwoną barwę, natomiast jego utlenianie prowadziło do powstania intensywnego niebieskiego zabarwienia (Rysunek 15).



Rysunek 15. Barwa kompleksu Fe(III) w stanie neutralnym (po lewej) i utlenionym (po prawej).

Zmiana ta była odwracalna i wynikała przede wszystkim z modyfikacji struktury elektronowej części ligandowej oraz utworzenia rodnikowych form fenoksylowych, a nie ze zmiany stopnia utlenienia centrum Fe.

Uzyskane wyniki pokazują zatem, że najważniejszym efektem kompleksowania Fe(III) nie jest samo otrzymanie nowej struktury koordynacyjnej, lecz indukowanie komunikacji elektronowej pomiędzy centrami fenolanowymi ligandu. W wolnym ligandzie zachowują się one jak równocenne i praktycznie niezależne centra redoks, podczas gdy powstanie dwurdzeniowej struktury di- μ -fenoksyłowej prowadzi do ich elektronowego zróżnicowania, rozdzielania procesów utleniania oraz pojawienia się intensywnych zmian absorpcji w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni. Publikacja **P.II** wskazuje więc na bezpośrednią zależność pomiędzy architekturą ligandu, komunikacją elektronową i właściwościami elektrochromowymi, pokazując możliwość sterowania odpowiedzią redoks materiałów salenowych poprzez odpowiedni dobór jonu metalu i wynikającej z niego geometrii koordynacyjnej.

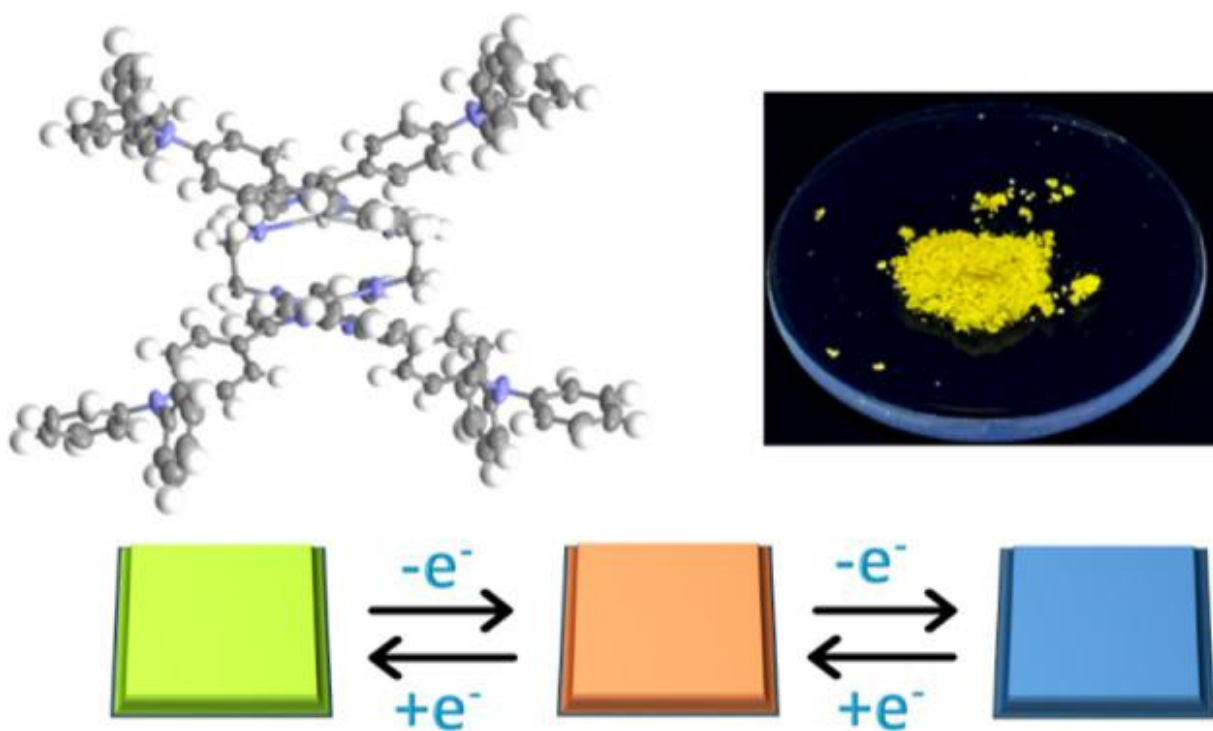
I.III. Publikacja P.III.

Electropolymerization of Silver(I) Helicate into Conductive Metallopolymers: Structural and Functional Insights

Inorganic Chemistry, 2025, **64(43)**, 21387 – 21397

Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c02774



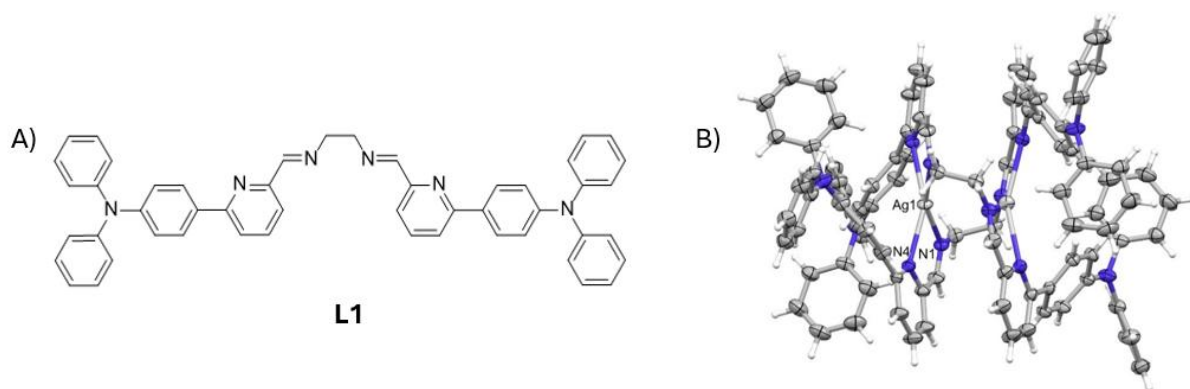
Graphical abstract



Kod QR do publikacji P.III.

Trzecia publikacja wchodząca w skład cyklu dotyczyła zaprojektowania kompleksu srebra(I), w którym połączono zdolność jonów Ag(I) do tworzenia supramolekularnych struktur helikatowych z elektroaktywnością grup TPA. Założeniem pracy było otrzymanie związku kompleksowego, który dzięki odpowiedniej funkcjonalizacji liganda mógłby następnie zostać przekształcony elektrochemicznie w cienką warstwę metalopolimerową o właściwościach elektrochromowych. W tym celu zastosowano czterodonorowy ligand N₄ zawierający dwa ugrupowania TPA, pełniące jednocześnie funkcję centrów redoks oraz miejsc umożliwiających elektropolimeryzację.

W tym celu przeprowadzono dwuetapową syntezę liganda **L2** (Rysunek 16A). W pierwszym etapie zastosowano reakcję sprzęgania Suzukiego-Miyaury, otrzymując pochodną aldehydu pikolinowego wzbogaconego grupą TPA. Następnie w reakcji kondensacji otrzymanego aldehydu z etylenodiaminą utworzono ligand **L2**, który wyizolowano z wydajnością 89%. Reakcja liganda z AgNO₃ prowadzona w mieszaninie dichlorometanu i acetonitrylu doprowadziła do powstania zielonożółtych kryształów kompleksu srebra(I) z wydajnością 82%. Analiza ESI-MS wykazała obecność jonu odpowiadającego ugrupowaniu $[Ag_2(L2)_2 + 2H]^+$, wskazując na utworzenie kompleksu o stechiometrii metal:ligand równej 2:2. Jednoznacznego potwierdzenia budowy związku dostarczyła analiza rentgenostrukturalna. W fazie stałej kompleks Ag₂(L2)₂ tworzy dwurdzeniową oraz dwuniciową strukturę helisy, w której każdy z jonów Ag(I) jest koordynowany przez cztery atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek liganda (Rysunek 16B).

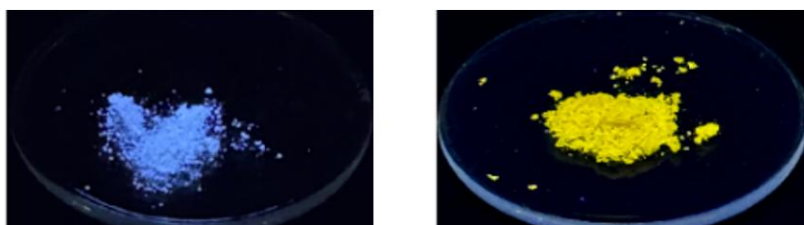


Rysunek 16. A) Ligand **L2**; B) Struktura krystaliczna kompleksu helikalnego Ag(I).

Szczególnie istotnym elementem struktury okazała się niewielka odległość pomiędzy centrami Ag(I), wynosząca 3,0474(6) Å, wskazująca na występowanie oddziaływań argentofilowych Ag...Ag. Kompleks krystalizował w centrosymetrycznej grupie

przestrzennej, a w sieci krystalicznej obserwowano uporządkowanie cząsteczek helikatu w warstwy o określonej chiralności.

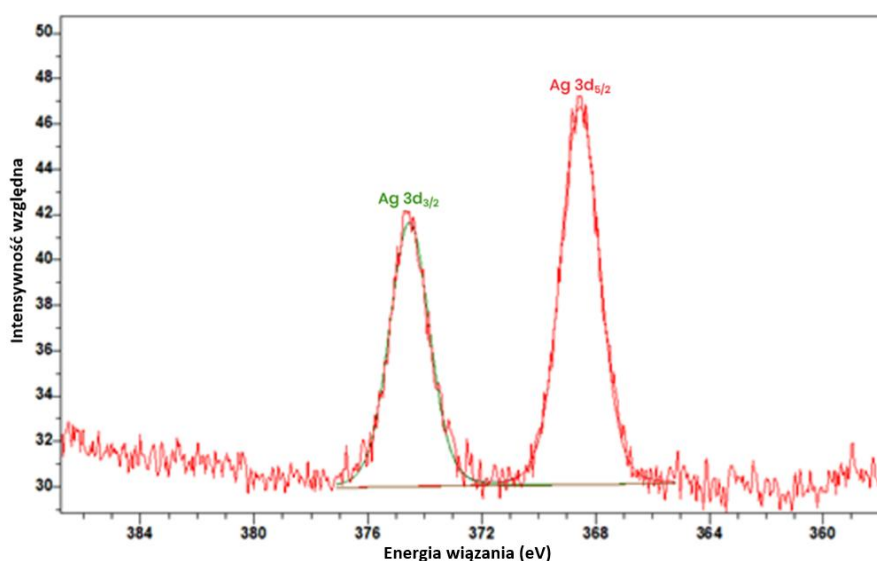
Część badań stanowiło określenie wpływu reakcji kompleksowania Ag(I) na właściwości fotofizyczne układu. W roztworze w dichlorometanie zarówno ligand, jak i kompleks wykazywały główne pasma absorpcji z maksimami przy długościach fali 230 i 350 nm, związane z przejściami zachodzącymi przede wszystkim w obrębie części organicznej cząsteczki. Dla kompleksu pojawiło się dodatkowo pasmo z maksimum przy około 295 nm, które można przypisać przejściu wynikającemu z obecności wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań Ag...Ag.^{44,132} Główne pasmo emisji obserwowane w roztworze pochodziło w większości od emisji związanej z przejściami w obrębie cząsteczki liganda i uległo jedynie niewielkiemu przesunięciu z 442 nm dla **L2** do 437 nm w przypadku związku kompleksowego. Po wzbudzeniu kompleksu promieniowaniem o długości fali 295 nm obserwowano jednak dodatkową szeroką składową emisji w zakresie około 520-700 nm, którą powiązano z transferem ładunku ligand-metal-metal modyfikowanym przez oddziaływania argentofilowe, określanym skrótowo również jako LMMCT.⁴⁵ Jeszcze wyraźniejsze różnice wystąpiły w fazie stałej. Ligand **L2** emitował promieniowanie o barwie niebieskiej z maksimum fali przy około 407 nm, natomiast dla kompleksu Ag(I) obserwowano wąskie pasmo przy 462 nm oraz dodatkową szeroką emisję obejmującą zakres 475-700 nm. Pierwsze pasmo przypisano głównie przejściom zlokalizowanym na ligandzie, natomiast szeroką emisję niskoenergetyczną powiązano z procesem LMCT zaburzonym przez oddziaływania argentofilowe.⁴⁵ Efekt ten był również widoczny makroskopowo: pod wpływem promieniowania UV ligand wykazywał emisję niebieską, podczas gdy kompleks emitował światło o barwie żółtej (Rysunek 17). Wyniki te pokazały, że obecność jonów srebra(I) nie zmienia zasadniczo podstawowych właściwości chromoforowych liganda w roztworze, ale wprowadza dodatkowe stany elektronowe związane z centrami metalicznymi i ich wzajemnym oddziaływaniem.



Rysunek 17. Zdjęcie przedstawiające emisję liganda (po lewej) oraz kompleksu Ag(I) (po prawej) po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 365 nm.

Kluczowym etapem pracy były jednak badania elektrochemiczne i elektropolimeryzacja. Zarówno ligand **L2**, jak i kompleks $\text{Ag}_2(\text{L2})_2$ poddano wielokrotnym cyklom utleniania i redukcji za pomocą woltamperometrii cyklicznej. W kolejnych cyklach obserwowano systematyczny wzrost wartości prądu, świadczący o narastaniu elektroaktywnej warstwy na powierzchni elektrody. Do uzyskania warstwy **poly-L2** zastosowano 60 cykli, natomiast w przypadku kompleksu już 40 cykli prowadziło do znacznie intensywniejszego wzrostu filmu. Wykazano, że kompleks Ag(I) ulega elektropolimeryzacji znacznie łatwiej niż wolny ligand. Badania elektrochemiczne otrzymanych warstw w roztworze niezawierającym monomeru wykazały również istotne różnice pomiędzy **poly-L2** i **poly-Ag**. Dla metalopolimeru możliwe było wyraźne rozdzielenie dwóch następujących po sobie procesów redoks związanych z ugrupowaniami TPA/TPB, podczas gdy dla **poly-L2** procesy te w znacznym stopniu nakładały się na siebie. Pierwszy etap odpowiadał utworzeniu formy kationorodnikowej, a kolejny jej dalszemu utlenieniu do formy dikationowej. Lepsze rozdzielenie tych procesów w **poly-Ag** wskazuje, że obecność jonów srebra wpływa na strukturę elektronową filmu i może stabilizować pośrednie stany utlenienia. Dodatkowo liniowa zależność prądu pików od szybkości przemiatania w zakresie $10\text{--}1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ potwierdziła, że obserwowane procesy redoks są związane z materiałem osadzonym na powierzchni elektrody.

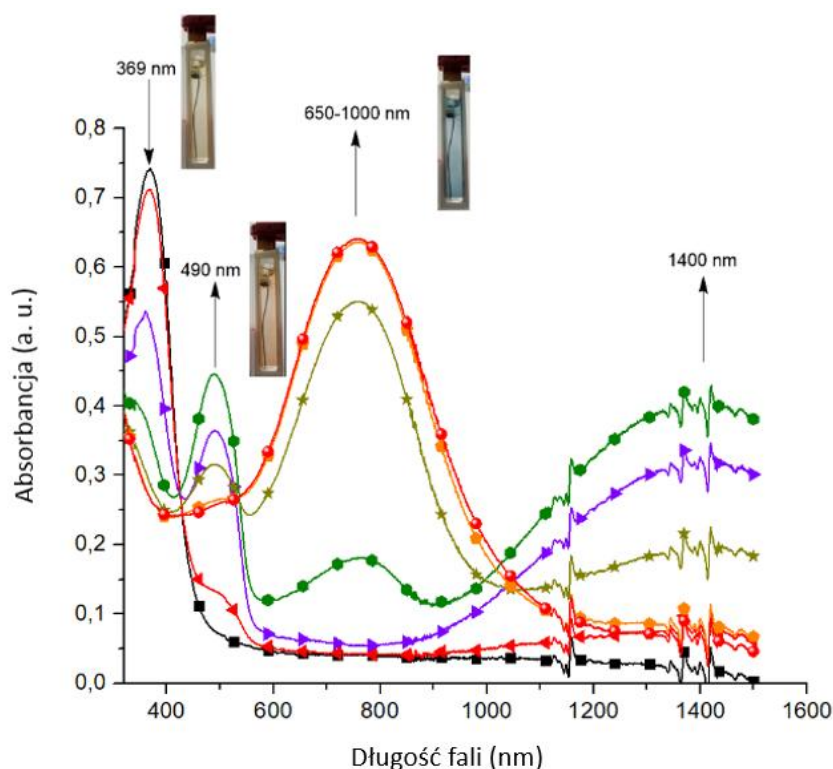
Bardzo istotnych informacji dostarczyła bezpośrednia charakterystyka otrzymanych warstw. Analiza XPS wykazała obecność srebra w warstwie **poly-Ag**, a położenia składowych $\text{Ag } 3d_{5/2}$ i $\text{Ag } 3d_{3/2}$ były zgodne z zachowaniem przez srebro stopnia utlenienia +I, co potwierdziło, że proces elektropolimeryzacji nie prowadził do redukcji kompleksu i osadzania metalicznego srebra (Rysunek 18).



Rysunek 18. Wysokorozdzielcze widma XPS dla poziomu Ag 3d próbki **poly-Ag**.

Obrazowanie SEM wykazało, że **poly-L2** tworzył stosunkowo gładką i jednorodną warstwę, podczas gdy **poly-Ag** charakteryzował się bardziej rozwiniętą, ziarnistą morfologią z widocznymi agregatami. Jeszcze bardziej wymowna była analiza AFM: grubość **poly-L2** wynosiła około 50 nm, podczas gdy warstwa **poly-Ag** osiągała około 450 nm, mimo zastosowania mniejszej liczby cykli elektropolimeryzacji. Stanowiło to bezpośrednie potwierdzenie bardzo silnego wpływu obecności Ag(I) na efektywność wzrostu filmu.

Najważniejsze z punktu widzenia funkcjonalności materiału okazały się wyniki badań spektroelektrochemicznych. **Poly-Ag** wykazywał dwuetapową odpowiedź elektrochromową (Rysunek 19). W stanie neutralnym warstwa miała barwę żółtozieloną. Pierwszy etap utlenienia prowadził do powstania kationorodnikowej formy jednostek TPB oraz pojawienia się absorpcji w obszarze NIR, związanej z przejściem IVCT pomiędzy fragmentami TPA znajdującymi się w różnych stanach utlenienia. Makroskopowym efektem tego procesu była zmiana barwy warstwy na pomarańczową. Obecność punktu izozbestycznego przy 422 nm wskazywała na dobrze zdefiniowaną przemianę pomiędzy formą neutralną i kationorodnikową bez wyraźnego udziału procesów ubocznych. Dalsze utlenienie prowadziło do zaniku cech charakterystycznych dla kationorodnika i powstania szerokiego pasma z maksimum przy około 759 nm, przypisanego formie dikationowej TPB, czemu odpowiadała zmiana barwy filmu na niebieską. Po przyłożeniu potencjału 0 V początkowe widmo było odzyskiwane, potwierdzając odwracalność przemian.



Rysunek 19. Spektroelektrochemia próbki **poly-Ag**, zmierzona w bezwodnym i odtlenionym 0,1 M roztworze TBAPF₆ w dichlorometanie, z zastosowaniem Ag/Ag⁺ jako elektrody odniesienia i z fotografiami polimeru w odpowiednich stanach utlenienia. Przyłożone potencjały: 0 V (—■—), 0,5 V (—▲—), 0,6 V (—▼—), 0,7 V (—●—), 0,8 V (—★—), 0,9V (—○—), 1,0 V (—●—).

Dla porównania **poly-L2** wykazywał zasadniczo tylko jedną obserwowalną zmianę barwy, z żółtej na niebieską. Wynikało to z nakładania się procesów tworzenia form kationorodnikowych i dikationowych, zgodnie z wynikami pomiarów elektrochemicznych. Zmiana barwy była jednocześnie znacznie mniej intensywna niż dla **poly-Ag**, co można powiązać przede wszystkim z dużo mniejszą grubością warstwy **poly-L2**. Tym samym wprowadzenie Ag(I) nie tylko ułatwiło utworzenie większej ilości materiału na elektrodzie, ale również pozwoliło uzyskać bardziej złożoną, wielostopniową odpowiedź elektrochromową.

Znaczącą przewagę metalopolimeru wykazano również w badaniach stabilności elektrochromowej. Dla **poly-L2** różnica transmitancji zmniejszyła się z 63,7% do 26,6% już po 84 cyklach, wskazując na stopniową degradację warstwy przewodzącej. **Poly-Ag** zachowywał zdolność przełączania przez co najmniej 300 cykli, odpowiadających 9000 s pracy, choć także w tym przypadku obserwowano stopniowe zmniejszanie kontrastu optycznego z 77,6% do 19,8%. Poprawę stabilności **poly-Ag** powiązano między innymi z większym stopniem usieciowania warstwy

polimerowej, w której centra metaliczne mogą pełnić funkcję dodatkowych elementów organizujących strukturę przestrzenną materiału. Uzyskano ponadto szybki czas odpowiedzi elektrochromowej, rzędu 2,7 s, co z punktu widzenia urządzeń elektrochromowych jest wynikiem bardzo obiecującym.

Najważniejszym wnioskiem z publikacji **P.III.** było wykazanie, że jon Ag(I) , mimo że sam nie stanowi typowego odwracalnego centrum redoks odpowiedzialnego za elektrochromizm, może w sposób zasadniczy modyfikować właściwości elektroaktywnego liganda i otrzymywanego z niego materiału. Koordynacja srebra(I) umożliwiła utworzenie helikatu, wprowadziła oddziaływania argentofilowe, ułatwiła elektropolimeryzację ugrupowań trifenyloaminowych, zwiększyła grubość uzyskiwanej warstwy oraz poprawiła rozdzielanie stanów redoks, stabilność i wielostopniowość odpowiedzi elektrochromowej. W rezultacie z kompleksu otrzymano funkcjonalny metalopolimer przełączający barwę w sekwencji żółtozielona-pomarańczowa-niebieska, co wskazało na możliwość wykorzystania tego typu helikatów jako prekursorów w tworzeniu materiałów do zastosowań elektrochromowych i optoelektronicznych. W publikacji po raz pierwszy wykazano możliwość bezpośredniej elektropolimeryzacji kompleksów o strukturze helikalnej, prowadzącej do otrzymania elektroaktywnej warstwy polimerowej.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy badania miały na celu określenie, w jaki sposób świadome projektowanie elektroaktywnych ligandów organicznych oraz odpowiedni dobór jonów metali mogą zostać wykorzystane do sterowania właściwościami elektrochemicznymi, optycznymi i luminescencyjnymi związków koordynacyjnych. Wspólnym elementem publikacji **P.I-P.III** było zastosowanie układów zawierających funkcjonalne fragmenty aromatyczne – TPA lub TPE – oraz analiza wpływu koordynacji metalu na strukturę elektronową ligandów i wynikające z niej właściwości elektrochromowe i/lub elektrofluorochromowe. Uzyskane wyniki pozwoliły wykazać, że centrum metaliczne może pełnić znacznie szerszą funkcję niż jedynie miejsce koordynacji liganda lub bezpośrednie centrum redoks. Jego obecność może wpływać na architekturę przestrzenną układu, wzajemne sprzężenie centrów elektroaktywnych i ich elektrochemiczną komunikację, stabilność powstających form rodnikowych, przebieg elektropolimeryzacji oraz fotofizykę całego materiału.

Badania przedstawione w publikacji **P.I** pokazały możliwość sterowania właściwościami jednej platformy ligandowej poprzez zmianę wyłącznie centrum metalicznego. Wprowadzenie jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) do liganda salen-TPE prowadziło do kompleksów o podobnym otoczeniu koordynacyjnym, lecz wyraźnie odmiennych właściwościach fotofizycznych i elektrochemicznych. Największą zdolność do emisji wykazywał kompleks Zn(II), dla którego zamkniętopowłokowa konfiguracja d^{10} ograniczała bezpromieniste wygaszanie stanu wzbudzonego. Obecność ugrupowań TPE umożliwiła dodatkowo uzyskanie efektu AIEE, czego potwierdzeniem był wzrost wydajności kwantowej z 14 do 51% podczas agregacji. Jednocześnie wykazano możliwość elektrochemicznego wygaszania i częściowego odtwarzania fluorescencji **Zn(salen-TPE)**, potwierdzając bezpośrednie połączenie funkcji elektrochemicznej i luminescencyjnej oraz jego właściwości elektrofluorochromowe. W przypadku kompleksów Cu(II) i Ni(II) dominującą rolę odgrywały właściwości elektrochromowe. Utlenianie fragmentu salenowego prowadziło do generowania rodników fenoksylowych oraz zmian absorpcji w zakresie widzialnym i NIR. Szczególnie istotne było powstawanie szerokich pasm przypisanych procesom IVCT, świadczących o komunikacji pomiędzy centrami redoks w części liganda. Dla Cu(II) stwierdzono ponadto udział procesu zlokalizowanego na centrum metalicznym, podczas gdy w przypadku Zn(II) i Ni(II) odpowiedź redoks pochodziła bezpośrednio od liganda. Badania te wykazały, że rodzaj metalu może kontrolować nie tylko potencjały utleniania, ale również

stopień delokalizacji ładunku oraz dostępność poszczególnych dróg dezaktywacji stanu wzbudzonego **P.I**.

Dalszego potwierdzenia kluczowego wpływu centrum metalicznego dostarczyły wyniki **P.II**. Zastosowanie Fe(III) do układu salenowego prowadziło do powstania architektury zasadniczo odmiennej od kompleksów Cu(II), Zn(II) i Ni(II): dwurdzeniowego kompleksu z dwoma mostkami μ -fenoksyłowymi i sześciokoordynacyjnymi centrami Fe(III). Koordynacja metalu spowodowała jednocześnie zmianę właściwości elektrochemicznych liganda. Dwa centra fenolanowe, elektrochemicznie równocenne w wolnym ligandzie, po utworzeniu kompleksu zaczęły wykazywać rozdzielone procesy utleniania. Powstawaniu formy kationorodnikowej towarzyszyła intensywna absorpcja IVCT w zakresie NIR oraz wyraźna, odwracalna zmiana barwy z czerwonej na niebieską. Brak dobrze zdefiniowanego odwracalnego procesu Fe(III)/Fe(II) wykazał przy tym, że centrum metaliczne może indukować i kontrolować komunikację elektronową pomiędzy fragmentami liganda bez konieczności bezpośredniej zmiany własnego stopnia utlenienia **P.II**.

W publikacji **P.III** wykazano natomiast, że koordynacja Ag(I) przez ligand N₄-donorowy zawierający ugrupowania TPA prowadzi do samoorganizacji dwurdzeniowego, dwuniciowego helikatu, w którym obecne są oddziaływania argentofilowe Ag...Ag. Utworzenie kompleksu miało bezpośrednie przełożenie na późniejsze zachowanie materiału podczas elektropolimeryzacji. Kompleks Ag(I) tworzył warstwę znacznie efektywniej niż wolny ligand, a otrzymany **poly-Ag** charakteryzował się większą grubością, bardziej rozwiniętą morfologią oraz lepszym rozdzieleniem kolejnych procesów redoks. Pozwoliło to na stabilizację pośredniego stanu kationorodnikowego i uzyskanie trzech rozróżnialnych stanów barwnych. Obserwowana sekwencja barw: żółtozielony-pomarańczowy-niebieski oraz pojawienie się pasma IVCT potwierdziły ścisłą zależność pomiędzy stopniem utlenienia ugrupowań TPA/TPB a odpowiedzią optyczną materiału. Zachowanie zdolności przełączania przez co najmniej 300 cykli oraz czas odpowiedzi około 2,7 s pokazały, że kompleks srebra(I) może zostać skutecznie wykorzystany jako prekursor funkcjonalnej warstwy metalopolimerowej **P.III**.

Przedstawiony cykl publikacji pokazuje tym samym kolejne poziomy projektowania materiału funkcjonalnego: od kontroli właściwości pojedynczej cząsteczki poprzez koordynację odpowiedniego jonu metalu i modulowanie komunikacji elektronowej aż do utworzenia elektroaktywnej warstwy polimerowej. Wyniki pracy stanowią podstawę do dalszego projektowania wielofunkcyjnych

materiałów molekularnych, w których elektrochromizm, luminescencja, elektrofluorochromizm i możliwość tworzenia cienkich warstw mogą być integrowane w obrębie jednej, świadomie zaprojektowanej platformy chemicznej.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Steed, J. W. .; Atwood, J. L. . *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 2022.
- (2) Lehn, J. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, 27 (1), 89–112. <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>.
- (3) Lehn, J.-M. . *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives: A Personal Account Built upon the George Fisher Baker Lectures in Chemistry at Cornell University [and] Lezioni Lincee, Accademia Nazionale Dei Lincei, Roma*; VCH, 1995.
- (4) Korevaar, P. A.; Schaefer, C.; de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. Controlling Chemical Self-Assembly by Solvent-Dependent Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (32), 13482–13491. <https://doi.org/10.1021/ja305512g>.
- (5) Piepenbrock, M.-O. M.; Clarke, N.; Steed, J. W. Metal Ion and Anion-Based “Tuning” of a Supramolecular Metallogel. *Langmuir* **2009**, 25 (15), 8451–8456. <https://doi.org/10.1021/la900145n>.
- (6) Kim, D. S.; Chang, J.; Leem, S.; Park, J. S.; Thordarson, P.; Sessler, J. L. Redox- and PH-Responsive Orthogonal Supramolecular Self-Assembly: An Ensemble Displaying Molecular Switching Characteristics. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (51), 16038–16042. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06524>.
- (7) Xu, F.; Feringa, B. L. Photoresponsive Supramolecular Polymers: From Light-Controlled Small Molecules to Smart Materials. *Advanced Materials* **2023**, 35 (10). <https://doi.org/10.1002/adma.202204413>.
- (8) Ellis, T. K.; Galerne, M.; Armao, J. J.; Osypenko, A.; Martel, D.; Maaloum, M.; Fuks, G.; Gavat, O.; Moulin, E.; Giuseppone, N. Supramolecular Electropolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (48), 15749–15753. <https://doi.org/10.1002/anie.201809756>.
- (9) Bhattacharyya, S.; Ali, S. R.; Venkateswarulu, M.; Howlader, P.; Zangrando, E.; De, M.; Mukherjee, P. S. Self-Assembled Pd₁₂ Coordination Cage as Photoregulated Oxidase-Like Nanozyme. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (44), 18981–18989. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09567>.
- (10) Szymańska, M.; Kubicki, M.; Roviello, G. N.; Consiglio, G.; Fik-Jaskółka, M. A.; Patroniak, V. New Cu(Cu^{II}) Square Grid-Type and Ni(Ni^{II})

- Triangle-Type Complexes: Synthesis and Characterization of Effective Binders of DNA and Serum Albumins. *Dalton Transactions* **2022**, 51 (41), 15648–15658. <https://doi.org/10.1039/D2DT02271K>.
- (11) Wang, X.; Carrillo-Aravena, E.; Wu, Y.; Mei, D.; Wen, S.; Doert, T. Investigation of Four Cd(II) Sulfonate Complexes: Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis, Thermogravimetric and Spectroscopic Properties. *CrystEngComm* **2023**, 25 (40), 5673–5681. <https://doi.org/10.1039/D3CE00792H>.
 - (12) Reis, N. V.; Barros, W. P.; Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Rocha, W. R.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. Crystal Structure and Magnetic Properties of an Oxamato-Bridged Heterobimetallic Tetranuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}]_2$ Complex of the Rack Type. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (3–4), 477–484. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700821>.
 - (13) Zabierowski, P. W.; Jeannin, O.; Fix, T.; Guillemoles, J.-F.; Charbonnière, L. J.; Nonat, A. M. From Mono- to Polynuclear Coordination Complexes with a 2,2'-Bipyrimidine-4,4'-Dicarboxylate Ligand. *Inorg. Chem.* **2021**, 60 (11), 8304–8314. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00938>.
 - (14) Zhu, H.; Pesce, L.; Chowdhury, R.; Xue, W.; Wu, K.; Ronson, T. K.; Friend, R. H.; Pavan, G. M.; Nitschke, J. R. Stereocontrolled Self-Assembly of a Helicate-Bridged $\text{Cu}^{\text{I}}_{12}\text{L}_4$ Cage That Emits Circularly Polarized Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146 (4), 2379–2386. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c11321>.
 - (15) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem. Rev.* **2015**, 115 (21), 11718–11940. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00263>.
 - (16) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Tang, B. Z.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D. Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1,2,3,4,5-Pentaphenylsilole. *Chemical Communications* **2001**, No. 18, 1740–1741. <https://doi.org/10.1039/b105159h>.
 - (17) Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. Aggregation-induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced materials* **2014**, 26 (31), 5429–5479.
 - (18) Chua, M. H.; Shah, K. W.; Zhou, H.; Xu, J. Recent Advances in Aggregation-Induced Emission Chemosensors for Anion Sensing. *Molecules* **2019**, 24 (15), 2711. <https://doi.org/10.3390/molecules24152711>.

- (19) Feng, H.-T.; Yuan, Y.-X.; Xiong, J.-B.; Zheng, Y.-S.; Tang, B. Z. Macrocycles and Cages Based on Tetraphenylethylene with Aggregation-Induced Emission Effect. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (19), 7452–7476. <https://doi.org/10.1039/C8CS00444G>.
- (20) Leung, N. L. C.; Xie, N.; Yuan, W.; Liu, Y.; Wu, Q.; Peng, Q.; Miao, Q.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Restriction of Intramolecular Motions: The General Mechanism behind Aggregation-Induced Emission. *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20 (47), 15349–15353. <https://doi.org/10.1002/chem.201403811>.
- (21) Vasiļevska, A.; Slanina, T. Structure–Property–Function Relationships of Stabilized and Persistent C - and N -Based Triaryl Radicals. *Chemical Communications* **2024**, 60 (3), 252–264. <https://doi.org/10.1039/D3CC05706B>.
- (22) Yuan Chiu, K.; Xiang Su, T.; Hong Li, J.; Lin, T.-H.; Liou, G.-S.; Cheng, S.-H. Novel Trends of Electrochemical Oxidation of Amino-Substituted Triphenylamine Derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 575 (1), 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.005>.
- (23) 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**, 112811. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.112811>.
- (24) Nowacki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Influence of Temperature on Electrochemical and Electrochromic Properties of Naphthalenediimide-Triphenylamine-Based Polymer. *Prog. Org. Coat.* **2023**, 182, 107691. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107691>.
- (25) Mangione, M. I.; Spanevello, R. A.; Rumero, A.; Heredia, D.; Marzari, G.; Fernandez, L.; Otero, L.; Fungo, F. Electrogenated Conductive Polymers from Triphenylamine End-Capped Dendrimers. *Macromolecules* **2013**, 46 (12), 4754–4763. <https://doi.org/10.1021/ma401085q>.
- (26) Blanchard, P.; Malacrida, C.; Cabanetos, C.; Roncali, J.; Ludwigs, S. Triphenylamine and Some of Its Derivatives as Versatile Building Blocks for Organic Electronic Applications. *Polym. Int.* **2019**, 68 (4), 589–606. <https://doi.org/10.1002/pi.5695>.
- (27) Lai, S.-L.; Tong, Q.-X.; Chan, M.-Y.; Ng, T.-W.; Lo, M.-F.; Lee, S.-T.; Lee, C.-S. Distinct Electroluminescent Properties of Triphenylamine Derivatives in Blue

- Organic Light-Emitting Devices. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (4), 1206–1211. <https://doi.org/10.1039/C0JM02550J>.
- (28) Du, X.; Zhao, J.; Liu, W.; Wang, K.; Yuan, S.; Zheng, C.; Lin, H.; Tao, S.; Zhang, X.-H. Bromine-Substituted Triphenylamine Derivatives with Improved Hole-Mobility for Highly Efficient Green Phosphorescent OLEDs with a Low Operating Voltage. *J. Mater. Chem. C Mater.* **2016**, 4 (43), 10301–10308. <https://doi.org/10.1039/C6TC03020C>.
- (29) Agarwala, P.; Kabra, D. A Review on Triphenylamine (TPA) Based Organic Hole Transport Materials (HTMs) for Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) and Perovskite Solar Cells (PSCs): Evolution and Molecular Engineering. *J. Mater. Chem. A Mater.* **2017**, 5 (4), 1348–1373. <https://doi.org/10.1039/C6TA08449D>.
- (30) Farokhi, A.; Shahroosvand, H.; Monache, G. D.; Pilkington, M.; Nazeeruddin, M. K. The Evolution of Triphenylamine Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51 (14), 5974–6064. <https://doi.org/10.1039/D1CS01157J>.
- (31) McConnell, A. J. Metallosupramolecular Cages: From Design Principles and Characterisation Techniques to Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51 (8), 2957–2971. <https://doi.org/10.1039/D1CS01143J>.
- (32) Li, X.-Z.; Tian, C.-B.; Sun, Q.-F. Coordination-Directed Self-Assembly of Functional Polynuclear Lanthanide Supramolecular Architectures. *Chem. Rev.* **2022**, 122 (6), 6374–6458. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00602>.
- (33) Chen, B.; Holstein, J. J.; Platzek, A.; Schneider, L.; Wu, K.; Clever, G. H. Cooperativity of Steric Bulk and H-Bonding in Coordination Sphere Engineering: Heteroleptic Pd^{II} Cages and Bowls by Design. *Chem. Sci.* **2022**, 13 (6), 1829–1834. <https://doi.org/10.1039/D1SC06931D>.
- (34) Kurz, H.; Teeuwen, P. C. P.; Ronson, T. K.; Hoffman, J. B.; Pracht, P.; Wales, D. J.; Nitschke, J. R. Double-Bridging Increases the Stability of Zinc(II) Metal–Organic Cages. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146 (45), 30958–30965. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c09742>.
- (35) Barrios, L. A.; Capó, N.; Bouleghjour, H.; Reta, D.; Tejedor, I.; Roubeau, O.; Aromí, G. Modulated Spin Dynamics of [Co₂] Coordination Helicates *via* Differential Strand Composition. *Dalton Transactions* **2024**, 53 (17), 7611–7618. <https://doi.org/10.1039/D4DT00629A>.

- (36) Tan, Y. B.; Okayasu, Y.; Katao, S.; Nishikawa, Y.; Asanoma, F.; Yamada, M.; Yuasa, J.; Kawai, T. Visible Circularly Polarized Luminescence of Octanuclear Circular Eu(III) Helicate. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (41), 17653–17661. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08229>.
- (37) Findlay, J. A.; McAdam, C. J.; Sutton, J. J.; Preston, D.; Gordon, K. C.; Crowley, J. D. Metallosupramolecular Architectures Formed with Ferrocene-Linked Bis-Bidentate Ligands: Synthesis, Structures, and Electrochemical Studies. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (7), 3602–3614. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02503>.
- (38) Zhao, J.-L.; Yang, Z.-Y.; Xu, Y.-Q.; Cao, Z.-Y.; Liu, J.-X.; Li, M.-H. Series of Viologen-Based Metal–Organic Polyhedra with Photo/Electrochromic Behavior for Inkless Printing and UV Detection. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (15), 6692–6700. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04625>.
- (39) Luo, Y.; Ying, S.-W.; Li, S.-J.; Li, L.-K.; Li, H.-Y.; Asad, M.; Zang, S.-Q.; Mak, T. C. W. Photo/Electrochromic Dual Responsive Behavior of a Cage-like Zr(IV)-Viologen Metal–Organic Polyhedron (MOP). *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (6), 2813–2823. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03203>.
- (40) Solea, A. B.; Ward, M. D. A Chemiluminescent Lantern: A Coordination Cage Catalysed Oxidation of Luminol Followed by Chemiluminescence Resonance Energy-Transfer. *Dalton Transactions* **2023**, *52* (14), 4456–4461. <https://doi.org/10.1039/D3DT00689A>.
- (41) Zhang, Z.-E.; Zhang, Y.-F.; Zhang, Y.-Z.; Li, H.-L.; Sun, L.-Y.; Wang, L.-J.; Han, Y.-F. Construction and Hierarchical Self-Assembly of Multifunctional Coordination Cages with Triangular Metal–Metal-Bonded Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (13), 7446–7453. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00024>.
- (42) Cook, T. R.; Stang, P. J. Recent Developments in the Preparation and Chemistry of Metallacycles and Metallacages via Coordination. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7001–7045. <https://doi.org/10.1021/cr5005666>.
- (43) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (3), 853–908. <https://doi.org/10.1021/cr9601324>.
- (44) Che, C.-M.; Tse, M.-C.; Chan, M. C. W.; Cheung, K.-K.; Phillips, D. L.; Leung, K.-H. Spectroscopic Evidence for Argentophilicity in Structurally Characterized Luminescent Binuclear Silver(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (11), 2464–2468. <https://doi.org/10.1021/ja9904890>.

- (45) Schmidbaur, H.; Schier, A. Argentophilic Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (3), 746–784. <https://doi.org/10.1002/anie.201405936>.
- (46) Jiang, B.; Zhang, C.-W.; Shi, X.-L.; Yang, H.-B. AIE-Active Metal-Organic Coordination Complexes Based on Tetraphenylethylene Unit and Their Applications. *Chinese Journal of Polymer Science* **2019**, *37* (4), 372–382. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2216-1>.
- (47) Nandy, A.; Duan, C.; Taylor, M. G.; Liu, F.; Steeves, A. H.; Kulik, H. J. Computational Discovery of Transition-Metal Complexes: From High-Throughput Screening to Machine Learning. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (16), 9927–10000. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00347>.
- (48) Mondal, A. K.; Goswami, T.; Misra, A.; Konar, S. Probing the Effects of Ligand Field and Coordination Geometry on Magnetic Anisotropy of Pentacoordinate Cobalt(II) Single-Ion Magnets. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (12), 6870–6878. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00233>.
- (49) Ghosh, S.; Selvamani, S.; Kamilya, S.; Mehta, S.; Mondal, A. Tuning of Spin Crossover Properties in a Series of Mononuclear Cobalt(Scp^{II}) Complexes Based on a Macrocyclic Tetradentate Ligand and Pseudohalide Coligands. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (25), 9642–9652. <https://doi.org/10.1039/D0DT02546A>.
- (50) Wu, T.; Wang, S.; Lv, Y.; Fu, T.; Jiang, J.; Lu, X.; Yu, Z.; Zhang, J.; Wang, L.; Zhou, H. A New Bis(Thioether)-Dipyrrin N_2S_2 Ligand and Its Coordination Behaviors to Nickel, Copper and Zinc. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (25), 9699–9707. <https://doi.org/10.1039/D2DT01282K>.
- (51) Lan, Y.; Morimoto, Y.; Shimizu, I.; Sugimoto, H.; Itoh, S. Characterization and Reactivity Studies of Mononuclear Tetrahedral Copper(II)–Halide Complexes. *Inorg. Chem.* **2023**, *62* (27), 10539–10547. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00320>.
- (52) Castro, I.; Calatayud, M. L.; Yuste, C.; Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Faus, J.; Verdaguer, M.; Lloret, F. Dinuclear Copper(II) Complexes as Testing Ground for Molecular Magnetism Theory. *Polyhedron* **2019**, *169*, 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.023>.
- (53) Napierała, S.; Kubicki, M.; Patroniak, V.; Wałęsa-Chorab, M. Electropolymerization of $[2 \times 2]$ Grid-Type Cobalt(II) Complex with Thiophene

- Substituted Dihydrazone Ligand. *Electrochim. Acta* **2021**, 369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137656>.
- (54) Rigamonti, L.; Zardi, P.; Carlino, S.; Demartin, F.; Castellano, C.; Pigani, L.; Ponti, A.; Ferretti, A. M.; Pasini, A. Selective Formation, Reactivity, Redox and Magnetic Properties of MnIII and FeIII Dinuclear Complexes with Shortened Salen-Type Schiff Base Ligands. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21 (21). <https://doi.org/10.3390/ijms21217882>.
- (55) Wenk, S. E.; Schultz, F. A. Electrochemistry of Monomeric and Oxo-Bridged Dimeric Iron(III) Complexes with the Schiff Base Ligand, N,N'-Ethylenebis(Salicylidineimine). *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, 101 (1), 89–99. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80081-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80081-9).
- (56) Bocian, A.; Napierała, S.; Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M.; Patroniak, V. The First Example of an Asymmetrical μ -Oxo Bridged Dinuclear Iron Complex with a Terpyridine Ligand. *New Journal of Chemistry* **2019**, 43 (32). <https://doi.org/10.1039/c9nj02413a>.
- (57) Gupta, R.; Taguchi, T.; Lassalle-Kaiser, B.; Bominaar, E. L.; Yano, J.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S. High-Spin Mn–Oxo Complexes and Their Relevance to the Oxygen-Evolving Complex within Photosystem II. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, 112 (17), 5319–5324. <https://doi.org/10.1073/pnas.1422800112>.
- (58) Chen, P.; Li, H.; Sun, W.; Tang, J.; Zhang, L.; Yan, P. Crystallization of Triple- and Quadruple-Stranded Dinuclear Bis- β -Diketonate-Dy(III) Helicates: Single Molecule Magnetic Behavior. *CrystEngComm* **2015**, 17 (37), 7227–7232. <https://doi.org/10.1039/C5CE01067E>.
- (59) Bloch, W. M.; Horiuchi, S.; Holstein, J. J.; Drechsler, C.; Wuttke, A.; Hiller, W.; Mata, R. A.; Clever, G. H. Maximized Axial Helicity in a Pd_2L_4 Cage: Inverse Guest Size-Dependent Compression and Mesocate Isomerism. *Chem. Sci.* **2023**, 14 (6), 1524–1531. <https://doi.org/10.1039/D2SC06629G>.
- (60) Sarkar, M.; Dasary, H.; Chand, D. K. Helicity Induction by Innocent Anion in a Quadruple Stranded Cage. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 950, 121984. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121984>.
- (61) Chen, R.; Yan, Q.-Q.; Hu, S.-J.; Guo, X.-Q.; Cai, L.-X.; Yan, D.-N.; Zhou, L.-P.; Sun, Q.-F. Dinuclear Helicate or Mononuclear Pincer Lanthanide Complexes from

- One Ligand: Stereo-Controlled Assembly and Catalysis. *Organic Chemistry Frontiers* **2021**, 8 (11), 2576–2582. <https://doi.org/10.1039/D1QO00369K>.
- (62) Siddique, R. G.; Arachchige, K. S. A.; AL-Fayaad, H. A.; McMurtrie, J. C.; Clegg, J. K. Sterics and Metal-Ion Radius Control the Self-Assembly of $[M_2L_3]$ Helicates. *Dalton Transactions* **2022**, 51 (33), 12704–12708. <https://doi.org/10.1039/D2DT02241A>.
- (63) Anhäuser, J.; Puttreddy, R.; Glanz, L.; Schneider, A.; Engeser, M.; Rissanen, K.; Lützen, A. Subcomponent Self-Assembly of a Cyclic Tetranuclear Fe^{II} Helicate in a Highly Diastereoselective Self-Sorting Manner. *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25 (53), 12294–12297. <https://doi.org/10.1002/chem.201903164>.
- (64) Sun, Q.; Bai, Y.; He, G.; Duan, C.; Lin, Z.; Meng, Q. Spontaneous Resolution of Silver Double Helicates Consisting of Achiral Ligands with Several Aromatic Rings. *Chemical Communications* **2006**, No. 26, 2777. <https://doi.org/10.1039/b604066g>.
- (65) Albrecht, M. “Let’s Twist Again” Double-Stranded, Triple-Stranded, and Circular Helicates. *Chem. Rev.* **2001**, 101 (11), 3457–3498. <https://doi.org/10.1021/cr0103672>.
- (66) Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G. Helicates as Versatile Supramolecular Complexes. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (6), 2005–2062. <https://doi.org/10.1021/cr960053s>.
- (67) Lehn, J. M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B.; Moras, D. Spontaneous Assembly of Double-Stranded Helicates from Oligobipyridine Ligands and Copper(I) Cations: Structure of an Inorganic Double Helix. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1987**, 84 (9), 2565–2569. <https://doi.org/10.1073/pnas.84.9.2565>.
- (68) Stephenson, A.; Ward, M. D. A Triple Helix of Double Helicates: Three Hierarchical Levels of Self-Assembly in a Single Structure. *Chemical Communications* **2012**, 48 (30), 3605–3607. <https://doi.org/10.1039/C2CC30197K>.
- (69) Deb, S. K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide. *Philosophical Magazine* **1973**, 27 (4), 801–822. <https://doi.org/10.1080/14786437308227562>.
- (70) Deb, S. K. A Novel Electrophotographic System. *Appl. Opt.* **1969**, 8 (S1), 192. <https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192>.

- (71) Chen, P.-W.; Chang, C.-T.; Ko, T.-F.; Hsu, S.-C.; Li, K.-D.; Wu, J.-Y. Fast Response of Complementary Electrochromic Device Based on WO₃/NiO Electrodes. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 8430. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65191-x>.
- (72) Teran, N. B.; Reynolds, J. R. Discrete Donor–Acceptor Conjugated Systems in Neutral and Oxidized States: Implications toward Molecular Design for High Contrast Electrochromics. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (3), 1290–1301. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04725>.
- (73) Witker, D.; Reynolds, J. R. Soluble Variable Color Carbazole-Containing Electrochromic Polymers. *Macromolecules* **2005**, *38* (18), 7636–7644. <https://doi.org/10.1021/ma050805x>.
- (74) Ji, L.; Dai, Y.; Yan, S.; Lv, X.; Su, C.; Xu, L.; Lv, Y.; Ouyang, M.; Chen, Z.; Zhang, C. A Fast Electrochromic Polymer Based on TEMPO Substituted Polytriphenylamine. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 30068. <https://doi.org/10.1038/srep30068>.
- (75) Sk, B.; Sarkar, M.; Singh, K.; Sengupta, A.; Patra, A. UV to NIR Multistate Electrochromism and Electrofluorochromism in Dibenzophenazine-Arylamine Derivatives. *Chemical Communications* **2021**, *57* (99), 13590–13593. <https://doi.org/10.1039/D1CC05138E>.
- (76) Rubio-Govea, R.; Opis-Basilio, A.; Torres, A.; Sánchez, M.; Ray, K.; Mazzio, K. A. Unveiling the Spectroscopic Signatures of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) by Controlling Polaron and Bipolaron Concentrations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2024**, *128* (43), 18612–18621. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c05602>.
- (77) Bischak, C. G.; Flagg, L. Q.; Yan, K.; Rehman, T.; Davies, D. W.; Quezada, R. J.; Onorato, J. W.; Luscombe, C. K.; Diao, Y.; Li, C.-Z.; Ginger, D. S. A Reversible Structural Phase Transition by Electrochemically-Driven Ion Injection into a Conjugated Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (16), 7434–7442. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12769>.
- (78) Nightingale, J.; Wade, J.; Moia, D.; Nelson, J.; Kim, J.-S. Impact of Molecular Order on Polaron Formation in Conjugated Polymers. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (51), 29129–29140. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09706>.
- (79) Anderson, M.; Ramanan, C.; Fontanesi, C.; Frick, A.; Surana, S.; Cheyins, D.; Furno, M.; Keller, T.; Allard, S.; Scherf, U.; Beljonne, D.; D’Avino, G.; von Hauff, E.; Da Como, E. Displacement of Polarons by Vibrational Modes in Doped

- Conjugated Polymers. *Phys. Rev. Mater.* **2017**, *1* (5), 055604. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.055604>.
- (80) Kahmann, S.; Fazzi, D.; Matt, G. J.; Thiel, W.; Loi, M. A.; Brabec, C. J. Polarons in Narrow Band Gap Polymers Probed over the Entire Infrared Range: A Joint Experimental and Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (22), 4438–4444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02083>.
- (81) Liu, X.-S.; Yang, B.; Qu, Y.; Liu, R.-A.; Yan, Y.; Zhang, W.; Zhang, S. X.-A.; Zhang, Y.-M. Multicolor and Multistable Transparent Electrochromic Materials and Displays. *Nat. Commun.* **2025**, *17* (1), 784. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-67462-5>.
- (82) Sapp, S. A.; Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R. High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. *Chemistry of Materials* **1998**, *10* (8), 2101–2108. <https://doi.org/10.1021/cm9801237>.
- (83) Hassab, S.; Shen, D. E.; Österholm, A. M.; Da Rocha, M.; Song, G.; Alesanco, Y.; Viñuales, A.; Rougier, A.; Reynolds, J. R.; Padilla, J. A New Standard Method to Calculate Electrochromic Switching Time. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *185*, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.031>.
- (84) Zhuang, Y.; Guo, S.; Deng, Y.; Liu, S.; Zhao, Q. Electroluminochromic Materials and Devices Based on Metal Complexes. *Chem. Asian J.* **2019**, *14* (21), 3791–3802. <https://doi.org/10.1002/asia.201901209>.
- (85) Al-Kutubi, H.; Zafarani, H. R.; Rassaei, L.; Mathwig, K. Electrofluorochromic Systems: Molecules and Materials Exhibiting Redox-Switchable Fluorescence. *Eur. Polym. J.* **2016**, *83*, 478–498. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.033>.
- (86) Wałęsa-Chorab, M.; Muras, K.; Filiatrault, H. L.; Skene, W. G. Suitability of Alkyne Donor- π -Donor- π -Donor Scaffolds for Electrofluorochromic and Electrochromic Use. *J. Mater. Chem. C Mater.* **2022**, *10* (10), 3691–3703. <https://doi.org/10.1039/D1TC03388C>.
- (87) 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* (18), 4470. <https://doi.org/10.3390/molecules29184470>.
- (88) 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/10.1016/j.dyepig.2023.111098>.
- (89) Quinton, C.; Alain-Rizzo, V.; Dumas-Verdes, C.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Audebert, P. Redox-Controlled Fluorescence Modulation (Electrofluorochromism) in Triphenylamine Derivatives. *RSC Adv.* **2014**, 4 (65), 34332–34342. <https://doi.org/10.1039/C4RA02675F>.
- (90) Mondal, S.; Santra, D. C.; Roy, S.; Narayana, Y. S. L. V.; Yoshida, T.; Ninomiya, Y.; Higuchi, M. Reversible Electrochromic/Electrofluorochromic Dual Switching in Zn(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (36), 42912–42919. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c06673>.
- (91) Ceulemans, A.; Vanquickenborne, L. G. Charge-Transfer Spectra of Iron(II)- and Ruthenium(II)-Tris(2,2'-Bipyridyl) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (9), 2238–2241. <https://doi.org/10.1021/ja00399a017>.
- (92) Kurahashi, T.; Fujii, H. Unique Ligand-Radical Character of an Activated Cobalt Salen Catalyst That Is Generated by Aerobic Oxidation of a Cobalt(II) Salen Complex. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (7), 3908–3919. <https://doi.org/10.1021/ic302677f>.
- (93) Donges, D.; Nagle, J. K.; Yersin, H. Intraligand Charge Transfer in Pt(Qol)₂. Characterization of Electronic States by High-Resolution Shpol'skii Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (14), 3040–3048. <https://doi.org/10.1021/ic9609463>.
- (94) Kübler, J. A.; Pfund, B.; Wenger, O. S. Zinc(II) Complexes with Triplet Charge-Transfer Excited States Enabling Energy-Transfer Catalysis, Photoinduced Electron Transfer, and Upconversion. *JACS Au* **2022**, 2 (10), 2367–2380. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00442>.
- (95) Mukherjee, C.; Pieper, U.; Bothe, E.; Bachler, V.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Chaudhuri, P. Ligand-Derived Oxidase Activity. Catalytic Aerial Oxidation of Alcohols (Including Methanol) by Cu(II)-Diradical Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (19), 8943–8956. <https://doi.org/10.1021/ic8009767>.
- (96) Wallin, S.; Davidsson, J.; Modin, J.; Hammarström, L. Femtosecond Transient Absorption Anisotropy Study on [Ru(Bpy)₃]²⁺ and [Ru(Bpy)(Py)₄]²⁺. Ultrafast Interligand Randomization of the MLCT State. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109 (21), 4697–4704. <https://doi.org/10.1021/jp0509212>.

- (97) Shongwe, M. S.; Kaschula, C. H.; Adsetts, M. S.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Morris, M. J. A Phenolate-Induced Trans Influence: Crystallographic Evidence for Unusual Asymmetric Coordination of an α -Diimine in Ternary Complexes of Iron(III) Possessing Biologically Relevant Hetero-Donor N-Centered Tripodal Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (9), 3070–3079. <https://doi.org/10.1021/ic048835o>.
- (98) Wu, X.; Huang, T.; Lekich, T. T.; Sommer, R. D.; Weare, W. W. Synthesis of Unsupported d^{1-d^x} Oxido-Bridged Heterobimetallic Complexes Containing V^{IV} : A New Direction for Metal-to-Metal Charge Transfer. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (11), 5322–5328. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00370>.
- (99) Bernhardt, P. V.; Macpherson, B. P.; Martinez, M. Discrete Dinuclear Cyano-Bridged Complexes. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (23), 5203–5208. <https://doi.org/10.1021/ic000379q>.
- (100) Hunks, W. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. Supramolecular Gold(I) Thiobarbiturate Chemistry: Combining Auophilicity and Hydrogen Bonding to Make Polymers, Sheets, and Networks. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (17), 4590–4598. <https://doi.org/10.1021/ic020178h>.
- (101) Kira, S.; Miyamae, T.; Yoshida, K.; Kanzaki, Y.; Sugisaki, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. Auophilic Interactions in Multi-Radical Species: Electronic-Spin and Redox Properties of Bis- and Tris-[(Nitronyl Nitroxide)-Gold(I)] Complexes with Phosphine-Ligand Scaffolds. *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27* (44), 11450–11457. <https://doi.org/10.1002/chem.202101483>.
- (102) Dahlen, M.; Kehry, M.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Kloppe, W.; Roesky, P. W. Bi- and Trinuclear Coinage Metal Complexes of a PNNP Ligand Featuring Metallophilic Interactions and an Unusual Charge Separation. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (38), 13412–13420. <https://doi.org/10.1039/D1DT02226A>.
- (103) Creutz, C.; Taube, H. Direct Approach to Measuring the Franck-Condon Barrier to Electron Transfer between Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (14), 3988–3989. <https://doi.org/10.1021/ja01042a072>.
- (104) Krug, M.; Fröhlich, N.; Fehn, D.; Vogel, A.; Rominger, F.; Meyer, K.; Clark, T.; Kivala, M.; Guldi, D. M. Pre-Planarized Triphenylamine-Based Linear Mixed-Valence Charge-Transfer Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (12), 6771–6777. <https://doi.org/10.1002/anie.202014567>.

- (105) Lambert, C.; Nöll, G. Intervalence Charge-Transfer Bands in Triphenylamine-Based Polymers. *Synth. Met.* **2003**, *139* (1), 57–62. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)01250-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)01250-X).
- (106) Coropceanu, V.; Malagoli, M.; André, J. M.; Brédas, J. L. Charge-Transfer Transitions in Triarylamine Mixed-Valence Systems: A Joint Density Functional Theory and Vibronic Coupling Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (35), 10519–10530. <https://doi.org/10.1021/ja026437j>.
- (107) Freire, C.; Nunes, M.; Pereira, C.; Fernandes, D. M.; Peixoto, A. F.; Rocha, M. Metallo(Salen) Complexes as Versatile Building Blocks for the Fabrication of Molecular Materials and Devices with Tuned Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *394*, 104–134. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.014>.
- (108) Kurahashi, T.; Fujii, H. One-Electron Oxidation of Electronically Diverse Manganese(III) and Nickel(II) Salen Complexes: Transition from Localized to Delocalized Mixed-Valence Ligand Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8307–8316. <https://doi.org/10.1021/ja2016813>.
- (109) Barker, R. E.; Guo, L.; Mota, C. J. A.; North, M.; Ozorio, L. P.; Pointer, W.; Walberton, S.; Wu, X. General Approach to Silica-Supported Salens and Salophens and Their Use as Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (24), 16410–16423. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02104>.
- (110) Cozzi, P. G. Metal–Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (7), 410–421. <https://doi.org/10.1039/B307853C>.
- (111) Korusenko, P. M.; Petrova, O. V.; Vinogradov, A. S. Atomic and Electronic Structure of Metal–Salen Complexes [M(Salen)], Their Polymers and Composites Based on Them with Carbon Nanostructures: Review of X-Ray Spectroscopy Studies. *Applied Sciences* **2024**, *14* (3), 1178. <https://doi.org/10.3390/app14031178>.
- (112) Clarke, R. M.; Herasymchuk, K.; Storr, T. Electronic Structure Elucidation in Oxidized Metal–Salen Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 67–82. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.019>.
- (113) Lyons, C. T.; Stack, T. D. P. Recent Advances in Phenoxyl Radical Complexes of Salen-Type Ligands as Mixed-Valent Galactose Oxidase Models. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (2), 528–540. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.06.003>.

- (114) Thomas, F. Ligand-Centred Oxidative Chemistry in Sterically Hindered Salen Complexes: An Interesting Case with Nickel. *Dalton Transactions* **2016**, 45 (27), 10866–10877. <https://doi.org/10.1039/C6DT00942E>.
- (115) Chiang, L.; Herasymchuk, K.; Thomas, F.; Storr, T. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on the Electronic Structure of Oxidized Ni and Cu Salen Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (12), 5970–5980. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00783>.
- (116) Kanso, H.; Clarke, R. M.; Kochem, A.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjays, O.; Storr, T.; Thomas, F. Effect of Distortions on the Geometric and Electronic Structures of One-Electron Oxidized Vanadium(IV), Copper(II), and Cobalt(II)/(III) Salen Complexes. *Inorg. Chem.* **2020**, 59 (7), 5133–5148. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00381>.
- (117) Tomczyk, D.; Bukowski, W.; Bester, K.; Urbaniak, P.; Seliger, P.; Andrijewski, G.; Skrzypek, S. The Mechanism of Electropolymerization of Nickel (II) Salen Type Complexes. *New Journal of Chemistry* **2017**, 41 (5), 2112–2123.
- (118) Tomczyk, D.; Bukowski, W.; Bester, K. Redox Processes in the Solution of Ni(II) Complex with Salen Type Ligand and in the Polymer Films. *Electrochim. Acta* **2018**, 267, 181–194. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.051>.
- (119) Tomczyk, D.; Nowak, L.; Bukowski, W.; Bester, K.; Urbaniak, P.; Andrijewski, G.; Olejniczak, B. Reductive and Oxidative Electrochemical Study and Spectroscopic Properties of Nickel(II) Complexes with N2O2 Schiff Bases Derived from (±)-Trans-N,N'-Bis(Salicylidene)-1,2-Cyclohexanediamine. *Electrochim. Acta* **2014**, 121, 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.073>.
- (120) Kochem, A.; Kanso, H.; Baptiste, B.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjays, O.; Vezin, H.; Luneau, D.; Orio, M.; Thomas, F. Ligand Contributions to the Electronic Structures of the Oxidized Cobalt(II) Salen Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (20), 10557–10571. <https://doi.org/10.1021/ic300763t>.
- (121) Korusenko, P. M.; Petrova, O. V.; Vinogradov, A. S. Atomic and Electronic Structure of Metal–Salen Complexes [M(Salen)], Their Polymers and Composites Based on Them with Carbon Nanostructures: Review of X-Ray Spectroscopy Studies. *Applied Sciences* **2024**, 14 (3), 1178. <https://doi.org/10.3390/app14031178>.
- (122) Chepurnaya, I. A.; Karushev, M. P.; Alekseeva, E. V.; Lukyanov, D. A.; Levin, O. V. Redox-Conducting Polymers Based on Metal- Salen Complexes for Energy

- Storage Applications. *Pure and Applied Chemistry* **2020**, 92 (8), 1239–1258. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1218>.
- (123) Solomon, M. B.; Chan, B.; Kubiak, C. P.; Jolliffe, K. A.; D'Alessandro, D. M. The Spectroelectrochemical Behaviour of Redox-Active Manganese Salen Complexes. *Dalton Transactions* **2019**, 48 (11), 3704–3713. <https://doi.org/10.1039/C8DT02676A>.
- (124) Provis-Evans, C. B.; Lau, S.; Krewald, V.; Webster, R. L. Regioselective Alkyne Cyclotrimerization with an In Situ-Generated [Fe(II)H(Salen)]·Bpin Catalyst. *ACS Catal.* **2020**, 10 (17), 10157–10168. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03068>.
- (125) Buxton, N. J.; Dadge, E. O.; Matys, O. S.; Entwisle, M. A. A.; Webster, R. L.; Hamied, Y. *Properties of [Fe(Salen)]₂-μ-Oxo Derivatives and Their Effect on Catalytic Hydrophosphination*.
- (126) Natera, J.; Otero, L.; Sereno, L.; Fungo, F.; Wang, N.-S.; Tsai, Y.-M.; Hwu, T.-Y.; Wong, K.-T. A Novel Electrochromic Polymer Synthesized through Electropolymerization of a New Donor–Acceptor Bipolar System. *Macromolecules* **2007**, 40 (13), 4456–4463. <https://doi.org/10.1021/ma070055m>.
- (127) Napierała, S.; Muras, K.; Dutkiewicz, G.; Wałęsa-Chorab, M. Reductive Electropolymerization and Electrochromism of Iron(II) Complex with Styrene-Based Ligand. *Materials* **2021**, 14 (17). <https://doi.org/10.3390/ma14174831>.
- (128) Hsiao, S.-H.; Lin, J.-W. Facile Preparation of Electrochromic Poly(Amine–Imide) Films from Diimide Compounds with Terminal Triphenylamino Groups via Electrochemical Oxidative Coupling Reactions. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (23), 6770–6778. <https://doi.org/10.1039/C4PY00610K>.
- (129) Hsiao, S.-H.; Ni, Z.-D. Synthesis and Electrochromic Properties of Triphenylamine-Based Aromatic Poly(Amide–Imide)s. *Polymers (Basel)*. **2025**, 17 (9), 1152. <https://doi.org/10.3390/polym17091152>.
- (130) Qiu, D.; Bao, X.; Zhao, Q.; Yang, Q.; Feng, Y.; Wang, H.; Yang, C.; Liu, K. Near-IR Electrochromic Film Prepared by Oxidative Electropolymerization of the Cyclometalated Pt(II) Chloride with a Triphenylamine Group. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (17), 8264–8270. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00782>.
- (131) Aazam, E. S.; EL Husseiny, A. F.; Al-Amri, H. M. Synthesis and Photoluminescent Properties of a Schiff-Base Ligand and Its Mononuclear Zn(II),

- Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pd(II) Metal Complexes. *Arabian Journal of Chemistry* **2012**, 5 (1), 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.022>.
- (132) Levin, O. V; Karushev, M. P.; Timonov, A. M.; Alekseeva, E. V; Zhang, S.; Malev, V. V. Charge Transfer Processes on Electrodes Modified by Polymer Films of Metal Complexes with Schiff Bases. *Electrochim. Acta* **2013**, 109, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.070>.
- (133) Baranova, K. F.; Titov, A. A.; Filippov, O. A.; Smol'yakov, A. F.; Averin, A. A.; Shubina, E. S. Dinuclear Silver(I) Nitrate Complexes with Bridging Bisphosphinomethanes: Argentophilicity and Luminescence. *Crystals (Basel)*. **2020**, 10 (10). <https://doi.org/10.3390/cryst10100881>.
- (134) Hegde, G. S.; Netalkar, S. P.; Revankar, V. K. Copper (II) Complexes of 3, 5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzoylhydrazones of 2-formylpyridine and 2-acetylpyridine, with Tautomeric Azine-scaffold-based Architecture: Synthesis, Crystal Structures, the Effect of Counteranions on Complexation, and Their Anti-microbial and Anti-tuberculosis Evaluation. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, 33 (7), e4840.

DOROBEK NAUKOWY

1. Lista publikacji naukowych

- I. **S. Napierała**, M. Bogusławski, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, *Electrochromic behavior of a di- μ -phenoxo-bridged iron(III) salen-based complex: a combined electrochemical and spectroelectrochemical study*, International Journal of Molecular Sciences, 2026, 27, 15, 6714;
- II. **S. Napierała**, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, *Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II), and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties*, Journal of Molecular Liquids, 2026, 129643;
- III. **S. Napierała**, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, *Electropolymerization of Silver(I) Helicate into Conductive Metallopolymer: Structural and Functional Insights*, Inorganic Chemistry, vol. 64; 2025; 21387-21397;
- IV. K. Muras, P. Rybak, **S. Napierała**, M. Hoffmann, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, *Bis(triphenylamine) derivatives: Structure-dependent photophysical properties and electropolymerization ability*, Dyes and Pigments, vol. 240; 2025; 112811;
- V. **S. Napierała**, K. Muras, G. Dutkiewicz, M. Wałęsa-Chorab, *Reductive electropolymerization and electrochromism of Iron(II) Complex with Styrene-Based Ligand*, Materials, vol. 14; 2021, 4831;
- VI. **S. Napierała**, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, *Toward Electrochromic Metallopolymers: Synthesis and Properties of Polyazomethines Based on Complexes of Transition-Metal Ions*, Inorganic Chemistry, vol. 60; 2021, 14011-14021;
- VII. **S. Napierała**, M. Kubicki, V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab, *Electropolymerization of [2 $\times$ 2] grid-type cobalt(II) complex with thiophene substituted dihydrazone ligand*, Electrochimica Acta, vol. 369, 2021, 137656;
- VIII. **S. Napierała**, M. Wałęsa-Chorab, *On-substrate postsynthetic metal ion exchange as a tool for tuning electrochromic properties of materials*, European Polymer Journal, vol. 140, 2020, 110052;
- IX. A. Bocian, **S. Napierała**, A. Gorczyński, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, V. Patroniak, *The first example of an asymmetrical μ -oxo bridged dinuclear iron complex with a terpyridine ligand*, New Journal of Chemistry, vol. 43; 2019, 12650-12656.

2. Udział w konferencjach naukowych

Przedstawiono tylko komunikaty ustne i prezentacje posterowe prezentowane osobiście.

Komunikaty ustne

- I. **3rd French-Polish Chemistry Congress**, Paryż, Francja, 2026, *Metal-dependent electrochromism and electrofluorochromism in tetraphenylethylene-based salen complexes*
- II. **NANOCON2025** Brno, Czechy, 2025, *Transition-metal-based electrochromic materials: From complex synthesis to functional thin films*
- III. **Forum doktoranckie** Poznań, Polska, 2025, *Luminescent silver(I) helicate complex – molecular design and polymeric thin films*
- IV. **Recent achievements in functional materials** Białystok, Polska, 2025, *Luminescent helicate silver(I) Schiff base complex: from molecular design to electrochromic polymer films*
- V. **66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego** Poznań, Polska, 2024, *Zasady Schiffa jako luminescencyjne kompleksy jonów metali przejściowych*
- VI. **V Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców** Poznań, Polska, 2022, *Synteza i charakterystyka elektrochemiczna i spektroelektrochemiczna polimerycznych kompleksów jonów metali przejściowych*
- VII. **XXVII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu** Jeziory, Polska, 2022, *Samoorganizacja w elektronice organicznej*
- VIII. **XXVI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu** Jeziory, Polska, 2022, *Synteza i charakterystyka elektrochemiczna i spektroelektrochemiczna polimerycznych kompleksów jonów metali przejściowych*

Prezentacje posterowe

- I. **2nd French-Polish Chemistry Congress** Montpellier, Francja, 2023, *Polyazomethines based on complexes of transition-metal ions*
- II. **French-Polish Chemistry Congress** Paryż, Francja, 2019, *Electrochemistry and electrochromic properties of iron(II) complexes*
- III. **XXVII. International Conference On Coordination And Bioinorganic Chemistry** Smolenice, Słowacja, 2019, *Self-assembly of grid-type complexes*

3. Projekty, staże badawcze i nagrody

Projekty badawcze

a) Grant Perły Nauki

Tytuł: *Emisja indukowana agregacją i właściwości elektrofluorochromowe kompleksów metali przejściowych*

Numer grantu: PN/01/0202/2022

Pełniona rola: kierownik projektu

Okres udziału w projekcie: 05.2023 r. – 05.2027 r.

b) Grant NCN SONATA BIS 9

Tytuł: *Funkcjonalne diimidy naftalenowe jako materiały do zastosowań w dwufunkcyjnych urządzeniach elektro-fluorochromowych oraz ogniwach fotowoltaicznych*

Numer grantu: 2019/34/E/ST5/00103

Pełniona rola: wykonawca

Okres udziału w projekcie: 07.2020 r. – 09.2023 r.

c) Grant NCN SONATA 11

Tytuł: *Metallopolymeric films of transition-metal complexes as active layers for electrochromic applications*

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

Pełniona rola: wykonawca

Okres udziału w projekcie: 10.2018 r. – 07.2020 r.

Staż badawczy

Department of Chemistry, Université de Montréal, Montréal, Kanada

Program: Erasmus+

Okres trwania: od 31.08.2026 (planowany termin zakończenia stażu 21.12.2026)

Opiekun naukowy: Prof. William Skene

Nagrody

- a) Laureat Stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla najlepszych studentów na rok akademicki 2019/2020.
- b) Laureat Stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla najlepszych studentów na rok akademicki 2020/2021.
- c) Laureat Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla studentów za znaczące osiągnięcia na rok 2020/2021.
- d) Laureat Stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla najlepszych studentów na rok akademicki 2021/2022.
- e) Laureat stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla studentów za znaczące osiągnięcia na rok 2021/2022.
- f) Wyróżnienie za najlepsze wystąpienie doktoranckie podczas XXVII Ogólnopolskiego Sympozjum NKCh UAM w Jeziorach w roku 2022.
- g) Laureat I edycji programu „Perły Nauki” w roku 2022.
- h) Laureat stypendium Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na rok 2025/2026.

ZAŁĄCZNIKI



Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II), and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties

Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab^{*}

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

ABSTRACT

A new tetraphenylethylene (TPE)-substituted salen ligand and its mononuclear Cu(II), Zn(II), and Ni(II) complexes were synthesized and comprehensively characterized with respect to their structural, photophysical, electrochemical, electrochromic, and electrofluorochromic properties. The ligand framework, incorporating two symmetrically positioned TPE moieties, introduces significant steric bulk around the metal center and imparts aggregation-induced enhanced emission (AIEE) activity. Single-crystal X-ray diffraction analysis of the Cu(II) complex confirms a square-planar coordination geometry typical for salen-type systems. Spectroscopic studies reveal that the optical properties are predominantly ligand-centered and strongly modulated by the electronic configuration of the coordinated metal ion. Among the investigated complexes, only the Zn(II) derivative exhibits pronounced fluorescence in both solution and the solid state, consistent with its d^{10} electronic configuration, which suppresses non-radiative deactivation pathways. The Zn(II) complex further demonstrates clear aggregation-induced enhanced emission behavior in a tetrahydrofuran/hexane solvent system. Electrochemical and spectroelectrochemical investigations show metal-dependent redox responses, involving ligand-centered and/or metal-centered processes, which directly influence the electrochromic characteristics of the complexes. Notably, the Zn(II) derivative displays electrofluorochromic behavior, with efficient fluorescence quenching upon electrochemical oxidation due to formation of ligand-based radical species. These findings demonstrate that incorporation of different metal ions into a TPE-functionalized salen framework enables fine-tuning of optical and redox properties, highlighting the potential of such systems as multifunctional molecular materials for electrochromic and electrofluorochromic applications.

1. Introduction

Tetraphenylethylene (TPE) and its derivatives have attracted significant attention across various areas of chemistry due to their intriguing photophysical properties [1–3] and their ability to assemble into larger supramolecular architectures. [4–6] A particularly important feature of the tetraphenylethylene core is its propensity for aggregation, which arises from the free rotation of the aromatic rings around the central double bond. [7–9] This dynamic motion effectively suppresses quenching by reducing the extent of π - π stacking interactions. [10,11] Moreover, such aggregation frequently leads to aggregation-induced emission (AIE) and aggregation-induced enhanced emission (AIEE), a phenomenon characterized by a significant enhancement of luminescence intensity upon molecular aggregation. [12–14] In contrast to conventional fluorophores, which often undergo emission quenching in the solid state or under highly aggregated conditions, [15–17] TPE exhibits the opposite behavior, making it an attractive building block for the development of new functional materials. [18]

The suitability of TPE derivatives as platforms for the design of organic ligands arises from their rigid, three-dimensional architecture

and the ease with which donor atoms, such as nitrogen or oxygen, can be incorporated. Functionalization of the TPE core enables the development of a broad range of mono-, bi-, and polydentate ligands capable of forming stable complexes with various transition-metal ions. [19,20] Such systems have attracted considerable interest in supramolecular chemistry, [21,22] metal-organic frameworks (MOFs), [23,24] coordination polymers, [25] and photoactive organometallic materials. [26] Coordination compounds formed from TPE derivatives and transition metals may display not only diverse structural motifs but also distinctive photophysical and electrochemical properties originating from both the ligand framework and the metal center. The incorporation of a metal ion into a luminescent TPE-based scaffold can give rise to synergistic effects, including enhanced emission [19] and modulation of electrochemical responses, leading to electrochromic behavior. In recent years, increasing attention has been focused on the application of such complexes as optoelectronic materials. [27–30] In addition, TPE-based ligands have been explored as signaling units in chemical sensors, where metal coordination events induce changes in emission intensity or wavelength. [31,32]

Herein, we introduce a family of TPE-functionalized salen complexes

^{*} Corresponding author.

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

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2026.129643>

Received 2 March 2026; Received in revised form 30 April 2026; Accepted 6 May 2026

Available online 7 May 2026

0167-7322/© 2026 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

of Cu(II), Zn(II), and Ni(II) featuring two symmetrically integrated tetraphenylethylene units (Fig. 1).

The rigid salen coordination environment, combined with the aggregation-prone and luminescent TPE scaffold, enables a systematic investigation of the influence of the metal center on the electrochemical, electrochromic, and photophysical properties of the resulting complexes. This design strategy provides direct insight into structure-property relationships in TPE-based coordination compounds and highlights their potential as electrochromic and electrofluorochromic materials.

2. Experimental section

2.1. Crystal structure determination

Diffraction data were collected by the ω - and θ -scan technique, at room temperature, using graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å), on Bruker D8 Quest four-circle diffractometer. The data were corrected for Lorentz-polarization as well as for absorption effects. [33] Precise unit-cell parameters were determined by a least-squares fit of the reflections of the highest intensity, chosen from the whole experiment. The structures were solved with SHELXT [34] and refined with the full-matrix least-squares procedure on F^2 by SHELXL. [35] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined as 'riding model' with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for methyl groups) times U_{eq} of appropriate carrier atoms.

Crystal data. $C_{68}H_{50}CuN_2O_2 \cdot C_7H_8$, $M_r = 1082.77$, triclinic, P-1, $a = 9.5147(3)$ Å, $b = 12.4035(5)$ Å, $c = 26.5874(10)$ Å, $\alpha = 78.1740(10)^\circ$, $\beta = 87.3440(10)^\circ$, $\gamma = 79.3250(10)^\circ$, $V = 3017.86(19)$ Å³, $Z = 2$, $d_x = 1.192$ g·cm⁻³, $F(000) = 1134$, $\mu = 0.410$ cm⁻¹, 73398 reflections collected, 11006 symmetry independent ($R_{int} = 2.74\%$), 9805 with $I > 2\sigma(I)$. Final $R[I > 2\sigma(I)] = 0.0615$, $wR2[I > 2\sigma(I)] = 0.1521$, R [all reflections] = 0.0703, $wR2$ [all reflections] = 0.1596, $S = 1.092$, ($\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$) = 0.95/−0.64 e·Å⁻³. CCDC deposition number: 2524693.

2.2. Synthesis

(2-(4-bromophenyl)ethene-1,1,2-triyl)tribenzene (TPEBr) and (4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)boronic acid (TPEB(OH)₂) were obtained according to previously reported procedures. [36–40] The Zn(II) salen complex with a ligand lacking TPE groups was synthesized according to a previously described method. [41]

Synthesis of 4-hydroxy-4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyde (TPE-sal) To an evacuated and argon-filled two-neck flask, the following solid substrates were added: TPEB(OH)₂ (609 mg, 1.62 mmol), 5-bromosalicylaldehyde (488.5 mg, 2.43 mmol), potassium carbonate (672 mg, 4.86 eq), and tetrabutylammonium bromide (10 mg) as a phase-transfer catalyst. The mixture was then dissolved in a toluene:water mixture (10:5 mL). The reaction mixture was degassed with an argon needle for 15 min, after which Pd(PPh₃)₄ (187.2

mg, 5% mol) was added as the catalyst. The reaction was carried out at 95 °C for 24 h. The mixture was extracted with dichloromethane (3 × 20 mL), washed with brine, dried over magnesium sulfate, and evaporated. The final product was purified by column chromatography using dichloromethane:hexane (1:1 v/v) as the eluent, affording a greenish-yellow solid identified as TPE-sal (511 mg, yield: 69.8%); [TPE-sal + Na]⁺ calcd 475.1674 found 475.1678; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 10.98 (s, 1H), 9.94 (d, $J = 0.6$ Hz, 1H), 7.73–7.70 (m, 1H), 7.32–7.29 (m, 2H), 7.16–7.01 (m, 19H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 196.8, 161.0, 143.8, 143.8, 143.8, 143.10, 141.5, 140.4, 137.1, 135.7, 133.0, 132.1, 131.8, 131.5, 131.48, 131.5, 128.0, 127.9, 127.80, 126.7, 126.6, 125.8, 120.8, 118.2.

Template synthesis of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) complexes:

Cu(salen-TPE): TPE-sal (21.1 mg, 0.047 mmol) and Cu(CF₃SO₃)₂ (8.4 mg, 0.023 mmol) were dissolved in an ethanol:methanol mixture (3:3 mL) in a reaction flask, after which ethylenediamine (1.56 μ L) dissolved in ethanol:methanol (1:1 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The solution was concentrated, and diethyl ether was added to precipitate the complex as a green solid (20 mg, yield: 86.6%); HR-ESI-MS: [Cu(salen-TPE-2H) + H]⁺ calcd 990.3242, found 990.3243; [Cu(salen-TPE-2H) + Na]⁺ calcd 1012.3061 found 1012.3062; ATR-FT-IR: ν (C–H)_{ar} 3088, 3056, 3021; ν (C=N)_{imin} 1640; ν (C=C) 1607, 1533, 1507; ν (C=N), ν (C–N) 1470, 1388, 1322; ν (C–O)_{phenolate} 1280, 1253; ν (C–C)_{ar} 1174, 1150 ρ (C–H)_{ar} 835; γ (C–H)_{ar} 798, 762, 742, 694; ν (Cu–N) 571; ν (Cu–O) 477 cm⁻¹.

Zn(salen-TPE): TPE-sal (28.4 mg, 0.063 mmol) and Zn(BF₄)₂ (7.5 mg, 0.031 mmol) were dissolved in an ethanol:methanol mixture (3:3 mL) in a reaction flask, after which ethylenediamine (2.04 μ L) dissolved in ethanol:methanol (1:1 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The solution was concentrated, and diethyl ether was added to precipitate the complex as a yellow solid (25 mg, yield: 83.5%). HR-ESI-MS: [Zn(salen-TPE-2H) + H]⁺ calcd 991.3197, found 991.3262, [Zn(salen-TPE-2H) + Na]⁺ calcd 1013.3061, found 1013.3047; ATR-FT-IR: ν (C–H)_{ar} 3077, 3055, 3019; ν (C=N)_{imin} 1638; ν (C=C) 1605, 1525, 1507; ν (C=N), ν (C–N) 1465, 1442, 1336, 1313; ν (C–O)_{phenolate} 1278, 1244; ν (C–C)_{ar} 1174, 1140; ρ (C–H)_{ar} 821; γ (C–H)_{ar} 765, 759, 748, 731, 698, 683; ν (Zn–N) 573; ν (Zn–O) 474 cm⁻¹.

Ni(salen-TPE): TPE-sal (27.3 mg, 0.060 mmol) and Ni(CF₃SO₃)₂ (10.8 mg, 0.030 mmol) were dissolved in an ethanol:methanol mixture (3:3 mL) in a reaction flask, after which ethylenediamine (1.95 μ L) dissolved in ethanol:methanol (1:1 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at 60 °C for 24 h. The solution was concentrated, and diethyl ether was added to precipitate the complex as an orange solid (21 mg, yield: 81.0%). HR-ESI-MS: [Ni(salen-TPE-2H) + Na]⁺ calcd 1007.3123 found 1007.3120; ATR-FT-IR: ν (C–H)_{ar} 3080, 3055, 3020; ν (C=N)_{imin} 1615; ν (C=C) 1600, 1530, 1508, 1492; ν (C=N), ν (C–N) 1468, 1444, 1427, 1385, 1335, 1323; ν (C–O)_{phenolate} 1280, 1253, 1183; ν (C–C)_{ar} 1150; ρ (C–H)_{ar} 821; γ (C–H)_{ar} 768, 759, 752, 735, 698, 674, 644, 630, 615; ν (Ni–N) 573, 505 ν (Ni–O) 464 cm⁻¹.

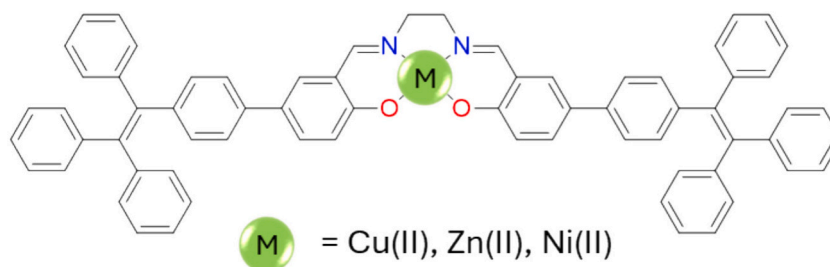


Fig. 1. The structure of TPE-salen complexes.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and crystal structure

Zn(II), Cu(II) and Ni(II) complexes were obtained via multistep synthesis as shown in Fig. 2.

The brominated tetraphenylethylene derivative (**TPEBr**) was successfully obtained via pinacol coupling induced by *n*-butyllithium, providing an efficient entry to the functionalized TPE core. [37,40] Subsequent lithiation of **TPEBr** followed by quenching with trimethyl borate afforded the corresponding boronic acid, **TPEB(OH)₂**, which served as a key intermediate for further functionalization. [36,38,39] Suzuki-Miyaura coupling of **TPEB(OH)₂** with 5-bromosalicylaldehyde proceeded smoothly in a toluene/water (2:1, v/v) system in the presence of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) and tetrabutylammonium bromide, yielding the desired aldehyde-functionalized tetraphenylethylene (**TPE-sal**). [42,43]

The resulting tetraphenylethylene salicylaldehyde derivative was subsequently employed in template reactions with ethylenediamine and the appropriate metal salts. Template synthesis proved to be an effective strategy for the construction of the metal complexes, in which the metal ion acts as a structure-directing agent by preorganising the aldehyde and diamine building blocks and facilitating Schiff base condensation. [44] This preorganisation not only enhances the efficiency of complex formation, but also dictates the resulting coordination geometry, allowing controlled access to both macrocyclic and acyclic architectures. The condensation/complexation reactions were carried out in a methanol/ethanol mixture at 60 °C for 24 h. Subsequent addition of diethyl ether induced precipitation of the complexes, enabling their efficient isolation as colored solids.

The complexes have been characterized by both high-resolution electrospray-mass spectrometry (HR-ESI-MS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The mass spectra of the complexes exhibit signals corresponding to the protonated M(salen-TPE) species at *m/z* 990.3243 and 991.3262 for the Cu(II), Zn(II) complexes respectively and *m/z* 1007.3120 for sodium adduct of Ni(II) complex. The experimental *m/z* values and isotopic patterns are in good agreement with the corresponding theoretical distributions, confirming a 1:1 metal-to-ligand stoichiometry for the complexes. While ESI-MS analysis verified the molecular composition of the complexes, FT-IR spectroscopy

was employed to probe their vibrational characteristics and to elucidate the coordination mode of the metal ions. The absence of a band characteristic of phenolic O—H stretching vibrations at around 3200 cm⁻¹ indicates that the ligand is present in its deprotonated form. [45] The bands observed at 1640, 1638, and 1615 cm⁻¹ are assigned to azomethine C=N stretching vibrations, [46] confirming the successful formation of the salen-TPE framework under templated synthesis conditions. [47] A shift of the C=N stretching bands to lower wavenumbers upon coordination with Ni(II) ions, compared to the Zn(II) complex, is consistent with trends reported for related salen-type complexes. [45,48,49] Additionally, bands located at approximately 570 cm⁻¹ and in the range of 477–464 cm⁻¹ are attributed to M–O and M–N stretching vibrations, respectively. [45,47,50] Overall, the FT-IR data indicate that the ligand coordinates to the metal ions in a binategative tetradentate mode via two azomethine nitrogen atoms and two phenolate oxygen atoms.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis provides additional and independent confirmation of the oxidation states of the metal centers in the obtained Cu(II), Zn(II), and Ni(II) complexes. The high-resolution spectra of the core-level M 2p regions exhibit binding energies and characteristic line shapes that are in excellent agreement with literature-reported values for the corresponding divalent metal ions. In the case of the zinc complex, the Zn 2p_{3/2} and Zn 2p_{1/2} signals appear at binding energies of 1022 eV and 1045 eV, respectively typical for Zn(II) (Fig. S25). Similarly, the Cu 2p spectrum of the copper complex shows well-defined Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} peaks at 934.8 eV and 954.8 eV, respectively accompanied by satellite structures, which are diagnostic of a Cu(II) d⁹ electronic configuration and unambiguously exclude the presence of Cu(I) (Fig. S23). [51,52] XPS analysis of the Ni(salen-TPE) complex further confirms the oxidation state and coordination environment of the nickel center. The high-resolution Ni 2p spectrum exhibits two main peaks located at approximately 855.3 eV and 872.5 eV, which are assigned to the Ni 2p_{3/2} and Ni 2p_{1/2} core levels, respectively. The observed spin-orbit splitting of ~17 eV is consistent with literature values reported for Ni(II) species. [53] In addition, a weak but discernible satellite structure is present in the 860–865 eV region, which is characteristic of Ni(II) systems with a partially filled d⁸ electronic configuration. The absence of signals at lower binding energies (~852–853 eV), typical for metallic Ni(0), as well as the lack of features indicative of higher oxidation states, excludes the presence of Ni(0) or Ni

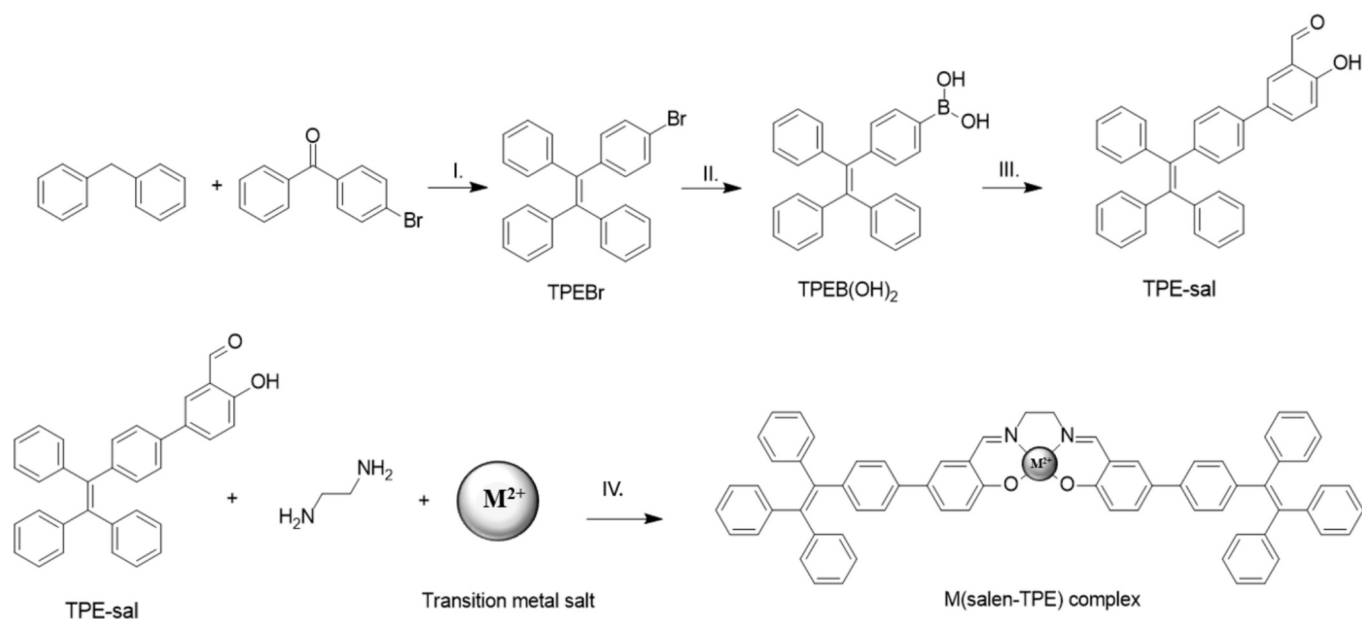


Fig. 2. Synthesis scheme of **TPE-sal** and appropriate complexes: I. *n*-BuLi, dry tetrahydrofuran, 0–20 °C; *p*-TsOH, RT, 3 h II. *n*-BuLi, dry tetrahydrofuran, trimethyl borate, 20% HCl, –79 °C III. K₂CO₃ (3 eq), TBABr, Pd(PPh₃)₄ (5% mol), toluene/water (2:1 v/v) 24 h, reflux IV. Ethanol:Methanol (1:1 v/v) 60 °C, 24 h.

(III) species (Fig. S24). Overall, the XPS results are fully consistent with the electrochemical and spectroscopic data, providing clear evidence that all metal centers are present in the +II oxidation state in the investigated complexes, consistent with the proposed salen-type structure of the complex.

Such a coordination mode was further confirmed for the Cu(II) complex by single-crystal X-ray diffraction analysis. Slow diffusion of diethyl ether into a toluene solution of the Cu(II) complex resulted in the formation of single crystals suitable for X-ray diffraction. Fig. 3 shows the perspective view of the complex molecule. Cu center is four-coordinated (N_2O_2) in the square-planar geometry. Table S1 lists the relevant geometrical data, showing the relatively small deviations from the ideal geometry.

The crystal structure contains voids (Fig. S1) which account for almost 25% of the unit cell volume, which are filled by the solvent guest – toluene molecules.

3.2. Photophysical properties

Having established the molecular structures and coordination environments of the Cu(II), Zn(II), and Ni(II) complexes, their photophysical properties were subsequently examined to assess their potential as luminescent materials. In addition to the electronic configuration of the metal ions, the coordination geometry plays a crucial role in determining the electronic structure of the complexes. In the present case, the metal centers adopt a square-planar coordination environment, which can be described within the D_{4h} symmetry point group. In such a square-planar ligand field, the five 3d orbitals are split into four non-degenerate energy levels in the following order of increasing energy: eg (dxz , dyz) $<$ a_{1g} (dz^2) $<$ b_{2g} (dxy) $<$ b_{1g} (dx^2-y^2). This splitting is particularly relevant for Cu(II) and Ni(II) complexes, where partially filled d orbitals give rise to low-lying metal-centered excited states, which favor non-radiative deactivation pathways and thus quench fluorescence. In contrast, Zn(II), possessing a d^{10} electronic configuration, does not access such d-d excited states, and its photophysics remain ligand-centered. For this purpose, 1×10^{-5} M solutions of the complexes were prepared in tetrahydrofuran (THF), and their absorption and emission spectra were recorded (Fig. 4). The corresponding photophysical parameters are summarized in Table 1.

The photophysical behavior of the Cu(II), Zn(II), and Ni(II) complexes indicates that both the absorption and emission processes are predominantly governed by ligand-centered electronic transitions. All complexes exhibit an intense absorption band in the 341–346 nm region, characteristic of $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions within the organic ligand. [54,55] In addition, the Ni(II) complex displays a weak absorption band at 426 nm, with a shoulder at 469 nm, which can be assigned to charge-transfer (CT) transitions. [56] These features suggest partial electronic interaction between the metal center and the ligand framework, although the

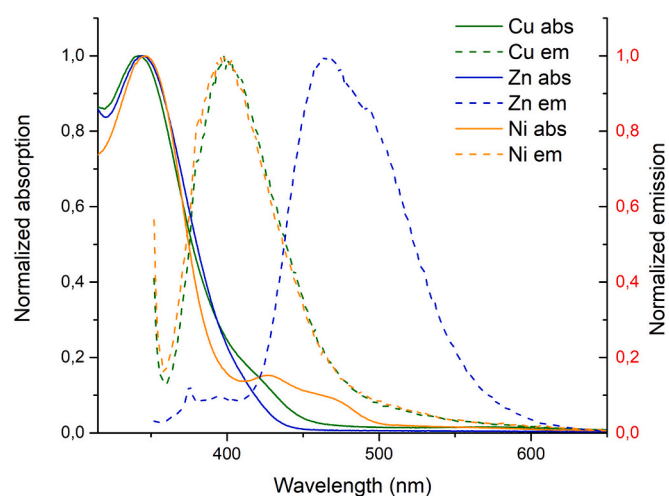


Fig. 4. Absorption (solid line) and emission (dashed line) spectra of Cu(salen-TPE) (green), Zn(salen-TPE) (blue) and Ni(salen-TPE) (orange) measured in the 1×10^{-5} M tetrahydrofuran solution. The samples were excited at their respective absorption maxima listed in Table 1. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

overall spectral profile remains largely ligand-dominated. For the Cu(II) complex, a weak d-d absorption band is observed at 570 nm (Fig. S2), consistent with metal-centered electronic transitions typical for Cu(II) systems. [57,58] The relatively low intensity of this band reflects the spin- and symmetry-forbidden nature of d-d transitions, further supporting the conclusion that ligand-based transitions constitute the primary contribution to the optical properties of the complexes.

The emission properties are strongly dependent on the nature of the metal ion used in the complexation reaction. Among the investigated systems, the Zn(II) complex shows the most pronounced fluorescence response. This behavior is consistent with the d^{10} closed-shell electronic configuration of Zn(II), which effectively suppresses non-radiative deactivation pathways. [59] The emission spectrum is dominated by a band centered at 473 nm (Fig. 4), most likely coming from a ligand-centered charge-transfer excited state (ILCT/ICT), stabilized upon coordination to Zn(II) and further enhanced by structural rigidification of the tetraphenylethylene framework. [60] Additionally, Zn(II) may adopt higher coordination numbers through interaction with solvent molecules, leading to octahedral or pseudo-octahedral geometries that further rigidify the structure and enhance emission efficiency. [41,61]

To further investigate the influence of ligand structure on the emission properties of the complexes, Zn(II) complex incorporating a salen ligand lacking the TPE moiety were synthesized. It was observed that the

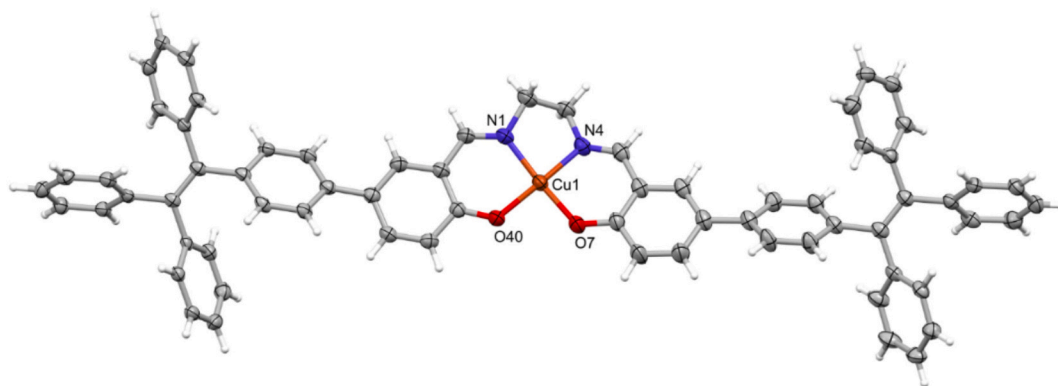


Fig. 3. Perspective view of the complex Cu(salen-TPE). Ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary radii.

Table 1Photophysical properties of obtained Cu(II), Zn(II) and Ni(II) complexes investigated in 1×10^{-5} M tetrahydrofuran solution.

Complex	λ_{abs} (nm)	Extinction Coefficient ϵ ($\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Quantum yield Φ	Stokes shift (cm^{-1})
Cu(salen – TPE)	341	58,500	400	<5%	4326
Zn(salen – TPE)	344	43,440	473	14%	7928
Ni(salen – TPE)	346	64,000	400	<5%	3902

emission maximum of the Zn(II) salen complex without the TPE unit was hypsochromically shifted by 32 nm (to 442 nm) compared to its TPE-containing analogue (Fig. S3). This shift is most likely attributed to reduced π -conjugation resulting from the absence of the aromatic TPE core. To quantitatively compare the emission properties of both Zn(II) complexes, fluorescence quantum yields were determined using an integrating sphere, enabling absolute measurements. The quantum yield was found to be 14% for the complex containing the TPE core, whereas a significantly lower value of 6% was obtained for the TPE-free analogue. This nearly 2.5-fold decrease in quantum yield clearly demonstrates the positive impact of the TPE moiety on fluorescence efficiency. These results further support the conclusion that the presence of the TPE core enhances the fluorescence efficiency of the Zn(II) complex.

In contrast, the Cu(II) and Ni(II) complexes exhibit significantly reduced emission intensity, displaying only weak ligand-based fluorescence around 400 nm. Such behavior is typical for complexes containing open-shell metal centers, such as Cu(II) (d^9) and Ni(II) (d^8), where efficient non-radiative relaxation pathways lead to quenching of low-energy emission. [54] Overall, these findings demonstrate that the photophysical properties of the tetraphenylethylene-based ligands are strongly modulated by the coordinated metal ion and its electronic configuration.

The Cu(II), Zn(II), and Ni(II) complexes were further investigated to evaluate their solid-state luminescence properties and to assess the influence of the metal center under conditions where molecular motions are significantly restricted. In the solid state, the photophysical response differs markedly from that observed in solution. Whereas the Cu(II) and Ni(II) derivatives are completely non-emissive, the Zn(II) complex exhibits a distinct and intense blue emission, highlighting the crucial role of the metal ion in governing the emissive behavior.

The Zn(II) complex displays an excitation maximum at 373 nm in the UV region and an emission maximum at 470 nm in the blue region (Fig. 5). Such behavior is typical of d^{10} Zn(II) systems, in which the

absence of low-lying metal-centered excited states effectively suppresses non-radiative deactivation pathways. Consequently, ligand-centered (π - π^*) and TPE-based excited states can undergo efficient radiative decay, even in the solid state. [62]

In contrast, the Cu(II) and Ni(II) complexes remain non-emissive under identical conditions. The open-shell electronic configurations of Cu(II) (d^9) and Ni(II) (d^8) provide accessible metal-centered d-d states that facilitate highly efficient non-radiative relaxation processes, thereby quenching ligand-centered fluorescence. [63,64] Thus, despite sharing the same TPE-containing salen ligand framework, the solid-state luminescence properties are strongly dependent on the electronic structure of the coordinated metal ion. Only the Zn(II) derivative exhibits pronounced fluorescence, whereas the Cu(II) and Ni(II) analogues display complete emission quenching. The solid-state emission of the Zn(II) complex, along with the corresponding excitation and emission spectra, is presented in Fig. 5.

Considering that the Zn(II) complex exhibits the most intense fluorescence among the investigated systems, its AIEE behavior was examined in greater detail to evaluate the influence of solvent-induced aggregation on its emissive properties. To this end, a series of 1×10^{-5} M solutions with varying tetrahydrofuran:hexane volume ratios (from 10:0 to 1:9, v/v) was prepared, and the corresponding absorption and emission spectra were recorded. The gradual increase in the hexane fraction reduces the overall solvent polarity and solubility of the complex, thereby promoting aggregate formation.

The absorption spectra remained essentially unchanged across the entire solvent composition range (Fig. S4), with no significant band broadening or new absorption features observed. This indicates that aggregation does not substantially perturb the ground-state electronic structure of the complex and suggests the absence of strong ground-state electronic coupling or new intermolecular charge-transfer interactions.

In contrast, pronounced changes were observed in the emission spectra. With increasing hexane content, the fluorescence intensity increases significantly. The progressive red shift may be associated with changes in the microenvironment polarity and/or the formation of emissive aggregates characterized by slightly altered excited-state energy levels. Such behavior is typical of AIEE-active luminogens. [65,66]

Emission enhancement can be rationalized by the presence of TPE moieties within the ligand framework. [67] In dilute, good-solvent conditions (high THF content), the peripheral phenyl rings of the TPE unit undergo active intramolecular rotations and vibrations, which efficiently dissipate the excited-state energy through non-radiative decay pathways, resulting in relatively weak fluorescence. [68] Upon increasing the fraction of hexane, the reduced solubility leads to aggregate formation, which progressively restricts these intramolecular motions. This restriction effectively suppresses non-radiative relaxation processes and favors radiative decay from the ligand-centered excited state.

Thus, the marked increase in fluorescence intensity under poor-solvent conditions is consistent with the well-established restriction-of-intramolecular-motion (RIM) mechanism that underpins the AIEE phenomenon. [69] The results confirm that coordination of Zn(II) not only preserves the intrinsic AIEE characteristics of the TPE-based ligand but also enables efficient emission in the aggregated state. The AIEE behavior of the Zn(II) complex, together with the corresponding emission spectra and a representative photograph, is presented in Fig. 6.

To quantitatively evaluate the AIEE behavior, the emission intensity at both 474 nm and 505 nm of the Zn(salen-TPE) complex was analyzed

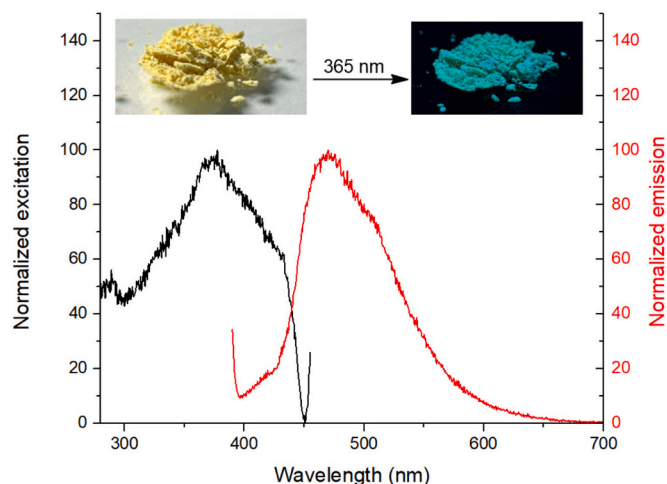


Fig. 5. Excitation (black) ($\lambda_{\text{em}} = 470$ nm) and emission (red) ($\lambda_{\text{ex}} = 373$ nm) spectra of the Zn(salen-TPE) complex. Photographs: left – the compound under daylight conditions; right – the compound under UV irradiation ($\lambda = 365$ nm). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

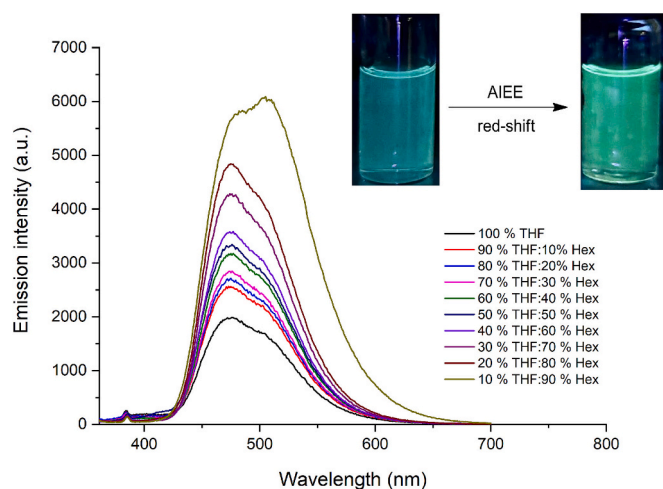


Fig. 6. Emission spectra of Zn(salen-TPE) complex measured in different THF:hexane volume ratio (from 10:0 to 1:9 THF:Hexane v/v); Insert: Photographs of measured two outer one's solutions (9:1 – left and 1:9 – right v/v).

as a function of solvent composition in THF/hexane mixtures (Fig. S5). A gradual increase in fluorescence intensity was observed with increasing hexane fraction, reaching an enhancement of approximately 3.5-fold compared to pure THF solution. This trend clearly confirms the aggregation-induced nature of the emission enhancement. In addition, the fluorescence quantum yields were determined for each solvent composition (Fig. S5). A systematic increase in the quantum yield was observed, rising from 14% in pure THF to 51% in the THF/hexane (1:9, v/v) mixture, further confirming the enhanced emissive efficiency upon aggregation.

The observed AIEE behavior can be rationalized in terms of the restriction of intramolecular motions (RIM) mechanism, which includes both restricted intramolecular rotation (RIR) and vibration of the peripheral phenyl rings of the TPE unit. In dilute THF solution, free rotation of these phenyl groups provides efficient non-radiative decay pathways, resulting in relatively weak emission. Upon increasing the fraction of hexane, aggregation of the complexes restricts these intramolecular motions, thereby suppressing non-radiative relaxation channels and promoting radiative decay from the excited state. Consequently, fluorescence intensity and quantum yield are significantly enhanced in the aggregated state.

3.3. Electrochemical properties

To investigate the electrochemical and electrochromic properties of the obtained complexes, cyclic voltammetry (CV) (Fig. 7 and Fig. S7) and differential pulse voltammetry (DPV) (Fig. S6) measurements were performed. A platinum disk electrode ($\phi = 2$ mm) was used as the working electrode, while a platinum wire and a non-aqueous Ag/Ag⁺ electrode served as the counter and reference electrodes, respectively. Anhydrous 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) dissolved in dry dichloromethane was employed as the supporting electrolyte. All potentials were referenced to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) redox couple [70] to ensure reliable comparison of redox events.

The cyclic voltammetric responses of the M(salen-TPE) complexes (M = Zn, Ni, Cu) clearly demonstrate that the redox behavior strongly depends on the electronic configuration of the central metal ion and its ability to participate in electron-transfer processes. In general, both metal-centered and ligand-centered oxidations may occur within the investigated potential window; however, their relative contributions differ significantly among the complexes.

The Zn(salen-TPE) complex exhibits exclusively ligand-centered redox processes, consistent with the redox-inactive d¹⁰ electronic configuration of Zn(II). [71,72] The CV curve displays a well-defined anodic peak at $E_{pa} = +0.91$ V and a corresponding cathodic peak at $E_{pc} = +0.76$ V, indicating a quasi-reversible redox couple. This process can be attributed to oxidation of the salen ligand framework. Mechanistically, oxidation likely proceeds via initial formation of a radical cation localized on the phenolate moieties, followed by rapid conversion into a phenoxyl dication. DPV measurements further support this interpretation, showing two, well-separated oxidation peaks at +0.75 V and +0.91 V for the formation of radical cation and dication, respectively, consistent with a fast and homogeneous ligand-centered electron-transfer process. During the reverse scan, the dicationic species is reduced back to the neutral ground-state complex. The absence of additional redox waves confirms that Zn(II) does not undergo accessible metal-centered oxidation or reduction under the applied conditions.

The Ni(salen-TPE) complex exhibits a voltammetric profile similar to those of the Zn(II) derivative; however, the redox peaks assigned to the formation of the radical cation and dication are more clearly separated than in the case of the Zn(II) complex. Two anodic oxidation waves are observed at $E_{pa1} = +0.65$ V and $E_{pa2} = +1.00$ V, accompanied by a single cathodic peak at $E_{pc} = +0.73$ V. The improved peak separation indicates more distinct and sequential electron-transfer processes, although not fully resolved under the applied conditions. As in the Zn(II) complexes, the first oxidation process is ligand-centered and involves the removal of one electron from a phenolate-based orbital, leading to the formation of

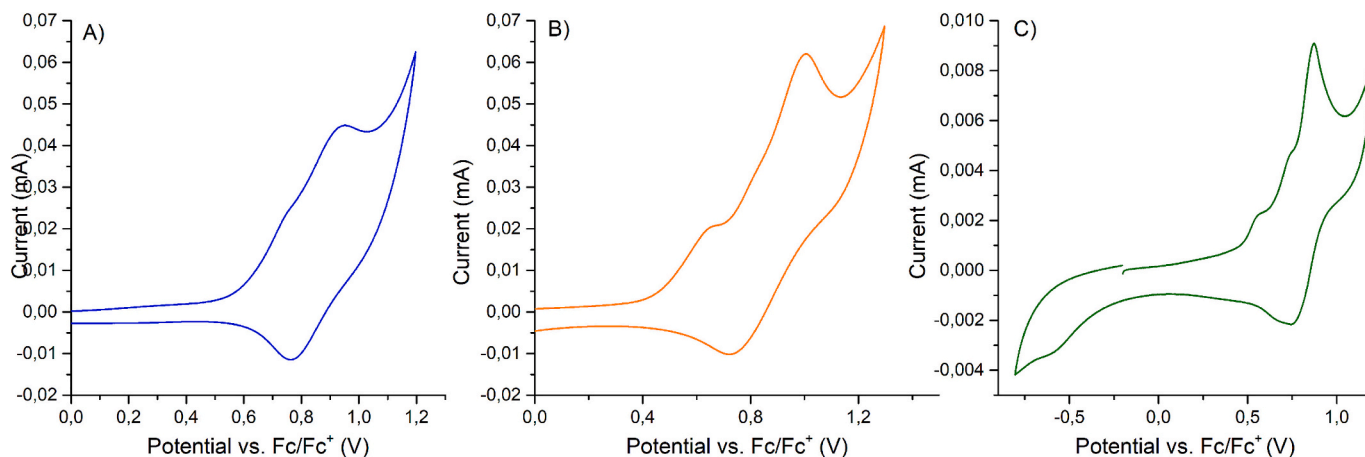


Fig. 7. Cyclic voltammograms of the complexes: (A) Zn(II), (B) Ni(II), and (C) Cu(II), recorded in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane, using a platinum working electrode at a scan rate of 100 mV s⁻¹.

a phenoxyl radical cation while the Ni center remains in the +II oxidation state. [73,74] This step generates a charge-separated Ni(II) (salen-TPE^{•+}) species, in which the unpaired electron is predominantly localized on the conjugated phenolate framework. Upon further increase of the applied potential, a second ligand-centered oxidation occurs, resulting in the formation of a dicationic salen species. [75] This highly electron-deficient intermediate is intrinsically unstable in non-coordinating solvents such as dichloromethane, which accounts for the partial reversibility observed in the voltammogram. In related salen systems, such highly oxidized species have been reported to undergo oxidative polymerization. [73,74] Notably, no evidence of polymer formation was detected in the present study (Fig. S7), most likely due to steric hindrance introduced by the bulky tetraphenylethylene substituents, which effectively suppress intermolecular coupling reactions. Importantly, under the applied experimental conditions, the formation of a genuine Ni(III) species appears unlikely. Stabilization of Ni(III) typically requires axial coordination by strongly donating solvents or ligands, which are absent in dichloromethane. [73,76] Therefore, the electrochemical behavior of the Ni(salen-TPE) complex is best described as a sequence of two consecutive ligand-based oxidation processes, progressing from a phenolate to a phenoxyl radical cation and ultimately to a highly reactive dicationic salen framework, rather than involving metal-centered oxidation. This was confirmed by DPV techniques which showed that the complex undergoes two oxidation steps at +0.65 V and +1.0 V assigned to formation of radical cation and dication, respectively. The broadening observed in DPV may indicate slower electron-transfer kinetics compared to the Zn(II) analogue.

In contrast, the Cu(salen-TPE) complex exhibits both metal-centered and ligand-centered electrochemical processes. The first redox event corresponds to the Cu(II)/Cu(I) couple and is observed as an electrochemically irreversible process, with an anodic peak at $E_{pa1} = +0.56$ V and a cathodic peak at $E_{pc1} = -0.56$ V. [47,77,78] The large peak separation and pronounced irreversibility suggest significant structural reorganization accompanying the reduction, most likely related to changes in coordination geometry and ligand field stabilization upon conversion from Cu(II) to Cu(I). At higher potentials, additional oxidation waves are observed at $E_{pa2} = +0.73$ V and $E_{pa3} = +0.87$ V, with a corresponding cathodic peak at $E_{pc2} = +0.76$ V. These processes are attributed to ligand-centered oxidation of the salen-TPE framework, proceeding via formation of a phenoxyl radical cation intermediate and, upon further electron removal, a diradical species, analogous to the behavior observed for the Ni(II) complex. Consequently, the electrochemical response of the Cu(II) complex reflects a combination of metal-centered and ligand-centered redox activity, highlighting the cooperative role of the metal ion and the redox-active ligand in defining the overall electrochemical behavior. The DPV measurements confirmed the three-step oxidation of the Cu(II) complex.

Overall, the comparative electrochemical analysis clearly demonstrates that incorporation of different metal ions into the same TPE-containing salen framework results in markedly distinct redox pathways. Although all complexes share an identical ligand scaffold, their electrochemical behavior is strongly governed by the electronic configuration and redox accessibility of the coordinated metal center. The Zn(II) complex, owing to the d^{10} electronic configuration of Zn(II), exhibits exclusively ligand-centered and relatively well-defined redox processes with good reversibility. In this case, the metal ion acts primarily as a structural template that stabilizes the redox-active ligand without participating directly in electron-transfer events. In contrast, the Ni(II) complex undergoes two consecutive ligand-centered oxidation steps, with limited reversibility in the second process, reflecting the formation of highly electron-deficient intermediates that are unstable in non-coordinating media. The Cu(II) analogue displays the most complex behavior, involving both metal-centered (Cu(II)/Cu(I)) and ligand-centered redox processes, thereby combining coordination geometry changes with ligand oxidation. To sum up, on the basis of combined CV, DPV, and spectroelectrochemical data, the redox processes can be

assigned as follows: (i) ligand-centered oxidation leading to phenoxyl radical cation formation, (ii) subsequent ligand oxidation to the dication, and (iii) in the case of the Cu(II) complex, an additional metal-centered Cu(II)/Cu(I) redox couple. These fundamental differences in redox mechanisms are expected to significantly influence the electrochromic properties of the investigated complexes. The assignment of the redox processes as ligand- or metal-centered is further supported by spectroelectrochemical data, which directly correlate the applied potentials with the evolution of characteristic absorption bands.

3.4. Spectroelectrochemical properties

To investigate the electrochromic properties of the obtained complexes, spectroelectrochemical measurements were performed, as shown in Figs. 8, 9 and S8. The results demonstrate that all three complexes undergo distinct color changes upon application of an external electric potential. All experiments were conducted in 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) in dichloromethane, which served as the supporting electrolyte and solvent.

During the spectroelectrochemical investigation of the Ni(salen-TPE) complex (Fig. 8), the absorption maximum at 345 nm was observed to decrease in intensity and exhibit a slight hypsochromic shift upon application of a positive potential. Upon oxidation, the absorption intensity increases significantly in both the 400–500 nm and 1000–2000 nm regions. These spectral changes can be attributed to the formation of phenoxyl radical cation species and the appearance of intervalence charge-transfer (IVCT) transitions, indicating enhanced electronic delocalization within the oxidized ligand framework. The appearance of new absorption bands in the 400–500 nm and 1000–2000 nm regions upon oxidation directly corresponds to the first anodic wave at +0.65 V observed in the voltammograms and is consistent with the formation of phenoxyl radical cation species and intervalence charge-transfer (IVCT) transitions. At an applied potential of +1.0 V, corresponding to the fully oxidized state, the absorption band centered around ~1500 nm decreases in intensity, which is consistent with the formation of the dicationic form of the complex. [79] The decrease of the NIR band at higher potentials correlates with the second oxidation step at +1.0 V observed in CV/DPV, indicating the formation of the dicationic species. Due to the weak absorption in the 1000–500 nm region combined with moderate absorption in the 500–350 nm range, the oxidized species partially attenuates light across the entire visible spectrum. Such broad and non-selective absorption can result in a brown coloration of the oxidized

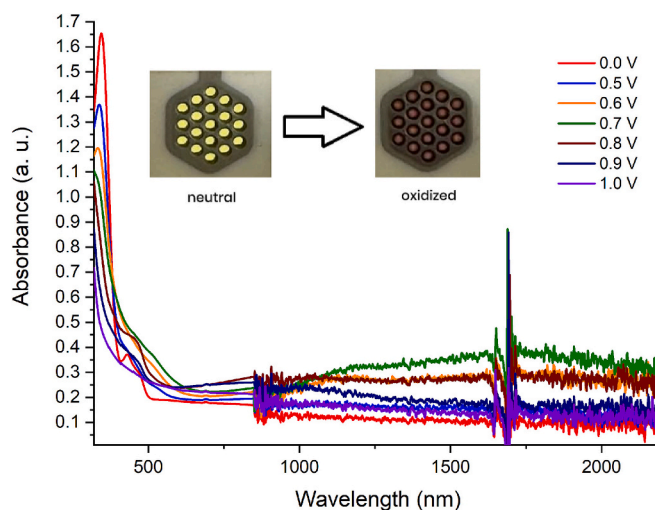


Fig. 8. Spectroelectrochemistry of the Ni(salen-TPE) complex measured in an anhydrous 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte versus Fc/Fc⁺, together with photographs of the corresponding redox states of the complex.

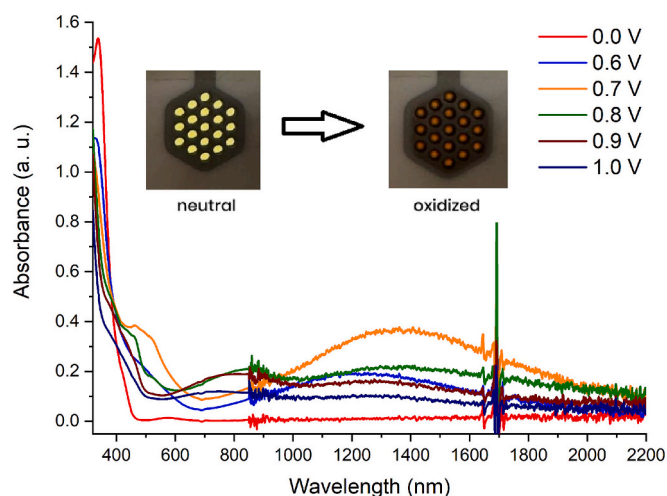


Fig. 9. Spectroelectrochemistry of the Cu(salen-TPE) complex measured in an anhydrous 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte versus Fc/Fc⁺, together with photographs of the corresponding redox states of the complex.

form, as partial absorption of complementary wavelengths leads to the perception of a mixed (brown) color.

The Cu(salen-TPE) complex (Fig. 9) exhibits an absorption maximum at 337 nm in its neutral state. Upon application of a positive potential, the intensity of this band gradually decreases, accompanied by the growth of broad absorption features in the 450–570 nm region and in the 1000–2000 nm range. As in the case of the Ni(II) complex, this spectral behavior is attributed to the formation of phenoxyl radical cation species and the appearance of intervalence charge-transfer (IVCT) transitions. [79] The IVCT band arises from electronic communication between ligand fragments in different redox states, namely the radical cation and the neutral phenolate units, indicating partial delocalization of the unpaired electron within the conjugated framework. These observations confirm that the oxidation processes at higher potentials are predominantly ligand-centered corresponding to the oxidation step at +0.73 V in CV/DPV. Upon further oxidation, additional electron removal leads to higher oxidation states of the ligand, which perturbs the electronic delocalization responsible for the near-infrared (NIR) transition. As a result, the intensity of the absorption band centered around ~1500 nm decreases at higher applied potentials, which correlates with the subsequent oxidation step observed at +0.87 V in CV/DPV and is consistent with progressive oxidation of the ligand and reduced intervalence coupling within the system. [79,80] The absence of pronounced spectral changes associated with the Cu(I) → Cu(II) redox process observed at +0.56 V in CV/DPV suggests that this process is primarily metal-centered and does not significantly perturb the ligand-based electronic structure. Additionally, any subtle changes may be masked by the intense ligand-centered absorption bands.

In the case of the Zn(salen-TPE) complex (Fig. S8), the absorption maximum at 328 nm, characteristic of the neutral state, gradually decreases upon application of a positive potential. With increasing applied voltage, this band progressively diminishes and ultimately disappears. Simultaneously, upon applying a potential of +0.7 V, a new broad absorption band emerges in the 400–500 nm region. The appearance of this feature is associated with the formation of a ligand-centered radical cation generated through one-electron oxidation of the complex. In contrast to the Cu(II) and Ni(II) complexes, oxidation of the Zn(II) derivative does not result in the formation of an intense, broad near-infrared (NIR) absorption band around 1500 nm. This difference can be attributed to the closed-shell d¹⁰ electronic configuration of Zn(II), which prevents significant metal-ligand orbital mixing and limits electronic coupling between the metal center and the oxidized ligand. As a

consequence, the oxidized species exhibits predominantly ligand-centered character. According to the classification proposed by Robin and Day, the radical cation formed upon one-electron oxidation of the Zn(II) complex can therefore be assigned to Class I mixed-valence systems, in which electronic communication between redox sites is negligible. [81–83]

The Zn(salen-TPE) complex, as the only luminescent compound among those investigated, was subjected to electrofluorochromic studies. For this purpose, a solution of the Zn(II) complex in 0.1 M TBAPF₆ in dichloromethane was placed in a quartz cuvette, and its emission was recorded at an excitation wavelength of 365 nm. The measurements were performed using a three-electrode configuration consisting of a platinum mesh working electrode, a platinum wire counter electrode, and Ag/Ag⁺ reference electrode. During the experiment, the applied potential was increased stepwise by 0.1 V from 0.0 V to +1.1 V, with each potential step maintained for 5 min prior to spectral acquisition. The results demonstrate that the fluorescence intensity of the solution gradually decreases with increasing positive potential, indicating efficient electrochemical quenching of the emissive state. This behavior can be attributed to the formation of oxidized ligand species (radical cations and dication), which introduce new non-radiative decay pathways and thereby suppress radiative recombination. The presence of paramagnetic or electron-deficient moieties within the oxidized framework facilitates fluorescence quenching through enhanced intersystem crossing and/or excited-state deactivation processes. The emission spectra of the Zn(salen-TPE) complex at the corresponding oxidation states, together with representative photographs, are presented in Fig. 10.

To further evaluate the electrofluorochromic response, fluorescence emission was monitored over several consecutive oxidation/reduction cycles (Fig. S9). The results indicate that the emission intensity gradually decreases with increasing number of cycles, suggesting a partial loss of emissive efficiency under repeated electrochemical switching. Nevertheless, a significant degree of reversibility is still observed upon returning to −0.5 V potential, confirming that the fluorescence modulation is at least partially reversible. Despite this partial decrease in intensity, the results clearly demonstrate reversible electrochemically controlled modulation of fluorescence, providing a proof-of-concept for electrofluorochromic behavior in the investigated systems.

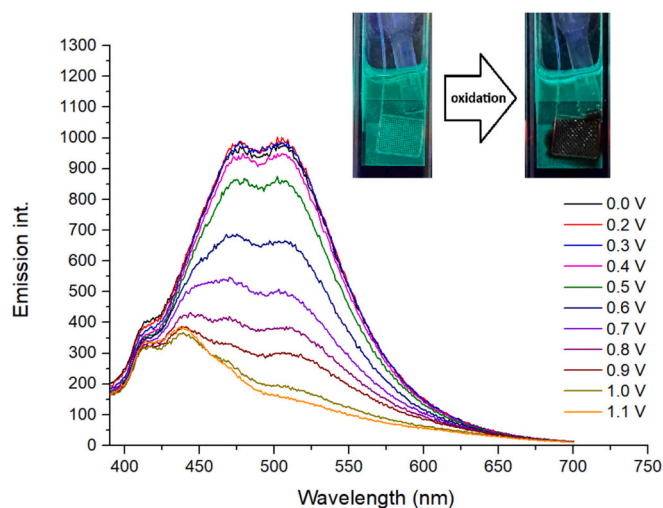


Fig. 10. Emission spectra of the Zn(salen-TPE) complex measured in an anhydrous 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte versus Fc/Fc⁺, showing changes in emission upon application of a positive potential from 0.0 V to 1.1 V, along with photographs of the corresponding redox states of the complex.

4. Conclusions

Tetraphenylethylene-functionalized mononuclear Cu(II), Zn(II), and Ni(II) salen complexes were successfully synthesized and comprehensively characterized. All compounds exhibit intense ligand-centered absorption bands in the 341–346 nm region, attributed to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions within the TPE framework. The emission properties are strongly dependent on the electronic configuration of the coordinated metal ion. The Zn(II) complex displays pronounced fluorescence both in solution and in the solid state, whereas the Cu(II) and Ni(II) analogues are non-emissive in the solid state due to efficient non-radiative deactivation pathways associated with their open-shell electronic structures. The Zn(salen-TPE) complex further demonstrates clear aggregation-induced emission behavior in THF/hexane mixtures, as evidenced by a substantial enhancement of fluorescence intensity and a bathochromic shift of the emission maximum from 474 to 505 nm with increasing hexane content. These findings confirm effective restriction of intramolecular motions of the TPE units upon aggregation. Electrochemical investigations reveal predominantly ligand-centered redox processes across the series. The Cu(salen-TPE) complex exhibits an electrochemically irreversible Cu(II)/Cu(I) reduction, followed at higher potentials by ligand-based oxidation processes. The Zn(II) derivative shows quasi-reversible ligand-centered oxidation, while the Ni(II) analogue undergoes two consecutive ligand-based oxidations leading to phenoxyl radical cation and dicationic states, without evidence for stabilization of a Ni(III) species. The absence of electropolymerization is attributed to steric protection provided by the bulky TPE substituents. Spectroelectrochemical measurements confirm pronounced electrochromic behavior for all complexes. Upon oxidation, the Ni(II) and Cu(II) derivatives exhibit the emergence of broad absorption bands in the visible and near-infrared regions. Notably, the Zn(salen-TPE) complex additionally displays electrofluorochromic behavior, characterized by progressive fluorescence quenching within the 0.0–1.1 V potential range, indicating coupling between the redox state and the emissive properties of the system. Overall, the results highlight the decisive role of the metal ion in modulating the photophysical and redox characteristics of TPE-functionalized salen complexes and demonstrate their usefulness as model responsive molecular systems operating in liquid-phase environments.

Accession codes

CCDC 2524693 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +441,223 336,033.

CRediT authorship contribution statement

Sergiusz Napierala: Writing – original draft, Project administration, Investigation, Funding acquisition. **Maciej Kubicki:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Investigation. **Monika Wałęsa-Chorab:** Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Resources, Methodology, Investigation, Conceptualization.

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

Project funded by the Ministry of Education and Science under the “Pearls of Science” program, no. PN/01/0202/2022. Sergiusz Napierala

is a scholarship holder of the Adam Mickiewicz University Foundation in Poznań for the academic year 2025/2026.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2026.129643>.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] M. Fang, W. Wei, R. Li, L. Mao, Y. Wang, Y. Guan, et al., The variance of photophysical properties of Tetraphenylethene and its derivatives during their transitions from dissolved states to solid states, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 2880.
- [2] J. Rouillon, C. Monnereau, C. Andraud, Reevaluating the solution photophysics of Tetraphenylethylene at the origin of their aggregation-induced emission properties, *Chem. Eur. J.* 27 (2021) 8003–8007.
- [3] H.L. Barros, M.A. Esteves, M.J. Brites, Synthesis and photophysical properties of tetraphenylethylene derivatives as luminescent downshifting materials for organic photovoltaic applications, *Dyes Pigments* 195 (2021) 109724.
- [4] M. Villa, P. Ceroni, A. Fermi, Tetrachromophoric systems based on rigid Tetraphenylmethane (TPM) and Tetraphenylethylene (TPE) scaffolds, *Chempluschem* 87 (2022) e202100558.
- [5] D. Li, R. Zuo, J. Wang, Z. Le, The designs and applications of Tetraphenylethylene macrocycles and cages, *Chem. Eur. J.* 31 (2025) e202403715.
- [6] M. Hu, F.-Y. Ye, C. Du, W. Wang, T.-T. Zhou, M.-L. Gao, et al., Tunable circularly polarized luminescence from single crystal and powder of the simplest tetraphenylethylene helicate, *ACS Nano* 15 (2021) 16673–16682.
- [7] X. Zhang, Z. Chi, H. Li, B. Xu, X. Li, W. Zhou, et al., Piezofluorochromism of an aggregation-induced emission compound derived from tetraphenylethylene, *Chem. Asian J.* 6 (2011) 808–811.
- [8] Z. Yang, Z. Chi, Z. Mao, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, et al., Recent advances in mechano-responsive luminescence of tetraphenylethylene derivatives with aggregation-induced emission properties, *Mater Chem Front* 2 (2018) 861–890.
- [9] H.-T. Feng, Y.-X. Yuan, J.-B. Xiong, Y.-S. Zheng, B.Z. Tang, Macrocycles and cages based on tetraphenylethylene with aggregation-induced emission effect, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 7452–7476.
- [10] B. Jiang, C.-W. Zhang, X.-L. Shi, H.-B. Yang, AIE-active metal-organic coordination complexes based on tetraphenylethylene unit and their applications, *Chin. J. Polym. Sci.* 37 (2019) 372–382.
- [11] V. Hariprasad, K.S. Keremane, P. Naik, D.D. Babu, S.M. Shivashankar, Tetraphenylethylene (TPE)-based AIE luminogens: recent advances in bioimaging applications, *Photochem* 5 (2025), <https://doi.org/10.3390/photochem5030023>.
- [12] J. Shi, L.E. Aguilar Suarez, S.-J. Yoon, S. Varghese, C. Serpa, S.Y. Park, et al., Solid state luminescence enhancement in π -conjugated materials: unraveling the mechanism beyond the framework of AIE/AIEE, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 23166–23183.
- [13] M. Cai, Z. Gao, X. Zhou, X. Wang, S. Chen, Y. Zhao, et al., A small change in molecular structure, a big difference in the AIEE mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5289–5296.
- [14] Q. Qi, Y. Liu, X. Fang, Y. Zhang, P. Chen, Y. Wang, et al., AIE (AIEE) and mechano-fluorochromic performances of TPE-methoxylates: effects of single molecular conformations, *RSC Adv.* 3 (2013) 7996–8002.
- [15] D. Ding, K. Li, B. Liu, B.Z. Tang, Bioprobes based on AIE fluorogens, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2441–2453.
- [16] P. Cavanaugh, S.K. Roy, A. Biaggne, M. Ketteridge, M.S. Barclay, R. Rau, et al., Overcoming aggregation-induced quenching in DNA-assembled rhodamine dimers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 27 (2025) 16219–16235.
- [17] K.S.S. Kumar, Y.R. Girish, M. Ashrafzadeh, S. Mirzaei, K.P. Rakesh, M.H. Gholami, et al., AIE-featured Tetraphenylethylene nanoarchitectures in biomedical application: bioimaging, drug delivery and disease treatment, *Coord. Chem. Rev.* 447 (2021) 214135.
- [18] N. Sun, K. Su, Z. Zhou, X. Tian, Z. Jianhua, D. Chao, et al., High-performance emission/color dual-switchable polymer-bearing pendant Tetraphenylethylene (TPE) and Triphenylamine (TPA) moieties, *Macromolecules* 52 (2019) 5131–5139, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00079>.
- [19] J. Yu, L. Sun, C. Wang, Y. Li, Y. Han, Coordination-induced emission from Tetraphenylethylene units and their applications, *Chem. Eur. J.* 27 (2021) 1556–1575.
- [20] A.M. Abu-Dief, R. Díaz-Torres, E.C. Sañudo, L.H. Abdel-Rahman, N. Aliaga-Alcalde, Novel sandwich triple-decker dinuclear Nd(III)-(bis-N, N'-p-bromo-salicylideneamine-1, 2-diaminobenzene) complex, *Polyhedron* 64 (2013) 203–208.
- [21] S. Shaaban, K. Shalabi, T.A. Yousef, G.M. Alsulaim, M. Alaasar, A.M. Abu-Dief, et al., Novel organoselenides as efficient corrosion inhibitors for N80 steel in a 3.5 wt % sodium chloride solution, *Inorg. Chem. Commun.* 172 (2025) 113632, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113632>.
- [22] M.S. Kamel, A.M. Abu Dief, M.A.E.A.A.A. El Remaily, K.A. Abu Al-Ola, A.Y. Al. Alzahrani, M.H. AL Mughran, et al., Fabrication, structural elucidation, and optical linear and nonlinear characteristics of Ruthenium (III) and Chromium (III)

- chelates generated from Benzylidene-Amino-Phenyl-Phenyl-Methanone ligand, *ChemistrySelect* 10 (2025) e02209.
- [23] W. Xing, H. Zhou, J. Han, Y. Zhou, N. Gan, J. Cuan, Dye encapsulation engineering in a tetraphenylethylene-based MOF for tunable white-light emission, *J. Colloid Interface Sci.* 604 (2021) 568–574.
- [24] J.-J. Shao, J.-L. Ni, Y. Liang, X.-D. Xu, F.-M. Wang, Synthesis, structure and fluorescence property of a new Zn-MOF based on a tetraphenylethane (TPE) ligand, *J. Mol. Struct.* 1244 (2021) 130975.
- [25] X. Han, J. Tong, G. Ding, C. Sun, X. Wang, Z. Su, et al., Highly emissive coordination polymer derived from tetraphenylethylene-tetrazole chromophore: synthesis, characterization and piezochromic luminescent behavior, *Chin. Chem. Lett.* 34 (2023) 107255.
- [26] F.-D. Wang, K.-K. Niu, X.-Y. Yao, S. Yu, H. Liu, L.-B. Xing, et al., Tetraphenylethylene-based photoresponsive supramolecular organic framework and its metallization for photocatalytic redox reactions, *J. Mater. Chem. A Mater.* 12 (2024) 16190–16199.
- [27] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, et al., Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3259–3302.
- [28] W.C.H. Choy, W.K. Chan, Y. Yuan, Recent advances in transition metal complexes and light-management engineering in organic optoelectronic devices, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5368–5399.
- [29] I.N. Mills, J.A. Porras, S. Bernhard, Judicious design of cationic, cyclometalated Ir (III) complexes for photochemical energy conversion and optoelectronics, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 352–364.
- [30] C. Lu, Y. Wang, Y. Chi, Metal complexes with Azolate-functionalized multidentate ligands: tactical designs and optoelectronic applications, *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 17892–17908.
- [31] D.D. La, S.V. Bhosale, L.A. Jones, S.V. Bhosale, Tetraphenylethylene-based AIE-active probes for sensing applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2017) 12189–12216.
- [32] Q. Li, Y. Zhou, W. Zou, Q. Wu, R. Sun, H. Liu, et al., An Acid-Resistant Lanthanide Metal–Organic Framework Based on Tetraphenylethylene as an Electrochemical Nitrite Sensor, *Inorg. Chem.* 63 (2024) 23354–23362.
- [33] Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlis PRO*, 2025.
- [34] G.M. Sheldrick, *SHELXT* – integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. A Found Adv* 71 (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [35] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [36] B. Xu, Z. Chi, X. Zhang, H. Li, C. Chen, S. Liu, et al., A new ligand and its complex with multi-stimuli-responsive and aggregation-induced emission effects, *Chem. Commun.* 47 (2011) 11080–11082, <https://doi.org/10.1039/C1CC13790E>.
- [37] S.K. Talloj, M. Mohammed, H.-C. Lin, Construction of self-assembled nanostructure-based tetraphenylethylene dipeptides: supramolecular nanobells as biomimetic hydrogels for cell adhesion and proliferation, *J. Mater. Chem. B* 8 (2020) 7483–7493, <https://doi.org/10.1039/D0TB01147A>.
- [38] C.Y.K. Chan, J.W.Y. Lam, Z. Zhao, C. Deng, S. Chen, P. Lu, et al., A facile approach to highly efficient and thermally stable solid-state emitters: knitting up AIE-active TPE luminogens by aryl linkers, *Chempluschem* 77 (2012) 949–958, <https://doi.org/10.1002/cplu.201200202>.
- [39] R. Hu, J.L. Maldonado, M. Rodriguez, C. Deng, C.K.W. Jim, J.W.Y. Lam, et al., Luminogenic materials constructed from tetraphenylethylene building blocks: synthesis, aggregation-induced emission, two-photon absorption, light refraction, and explosive detection, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 232–240, <https://doi.org/10.1039/C1JM13556B>.
- [40] L. Biesen, L. May, N. Nirmalanathan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T.J. Müller, Communication of bichromophore emission upon aggregation – Aroyl-S-N-ketene acetals as multifunctional sensor merocyanines, *Chem. Eur. J.* 27 (2021) 13426–13434, <https://doi.org/10.1002/chem.202102052>.
- [41] F. Dumur, E. Contal, G. Wantz, D. Gimes, Photoluminescence of zinc complexes: easily tunable optical properties by variation of the bridge between the imido groups of schiff base ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 4186–4198, <https://doi.org/10.1002/ejic.201402422>.
- [42] Q. Yu, X. Su, T. Zhang, Y.-M. Zhang, M. Li, Y. Liu, et al., Non-invasive fluorescence switch in polymer films based on spiropyran-photoacid modified TPE, *J. Mater. Chem. C Mater.* 6 (2018) 2113–2122, <https://doi.org/10.1039/C7TC05142E>.
- [43] T. Jiang, Y. Fan, J.-H. Lu, C. Huang, B.-X. Zhu, Two AIE-active Schiff base fluorescent probes for highly selective recognition of Cu²⁺ ions, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 322 (2024) 124827, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124827>.
- [44] M.T. Kaczmarek, R. Jastrzab, M. Kubicki, M. Gierszewski, M. Sikorski, Supramolecular polymer of Schiff base gadolinium complex: synthesis, crystal structure and spectroscopic properties, *Inorg. Chim. Acta* 430 (2015) 108–113, <https://doi.org/10.1016/j.jica.2015.02.026>.
- [45] G. Ozkan, M. Kose, H. Zengin, V. McKee, M. Kurtoglu, A new Salen-type azo–azomethine ligand and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes: synthesis, spectral characterization, crystal structure and photoluminescence studies, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 150 (2015) 966–973, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.038>.
- [46] S. Napierala, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, Toward electrochromic Metallopolymers: synthesis and properties of Polyazomethines based on complexes of transition-metal ions, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 14011–14021, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01249>.
- [47] M.T. Kaczmarek, M. Skrobanska, M. Zabiszak, M. Wałęsa-Chorab, M. Kubicki, R. Jastrzab, Coordination properties of N,N'-bis(5-methylsalicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine with d- and f-electron ions: crystal structure, stability in solution, spectroscopic and spectroelectrochemical studies, *RSC Adv.* 8 (2018) 30994–31007, <https://doi.org/10.1039/c8ra03565b>.
- [48] H.A. El-Shafy Shilkamy, R.M. El-Khatib, M. Feizi-Dehmayebi, M.M.A. Alharas, R. Al-Faze, A.M. Abu-Dief, Green corrosion inhibitors for nickel in acidic media utilizing novel imine ligand and its Zn (II) metal chelate supported by DFT calculation, *J. Mol. Liq.* 416 (2024) 126468, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126468>.
- [49] S. Shaaban, K. Shalabi, T.A. Yousef, M. Abou-Krishna, A.A. Alanazi, H. A. Althikrallah, et al., Promising organoselenium corrosion inhibitors for C1018-steel in hydrochloric acid environments, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 165 (2024) 105766, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105766>.
- [50] J.S. Danilova, S.M. Avdoshenko, M.P. Karushev, A.M. Timonov, E. Dmitrieva, Infrared spectroscopic study of nickel complexes with salen-type ligands and their polymers, *J. Mol. Struct.* 1241 (2021) 130668, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130668>.
- [51] T.M. Ivanova, K.I. Maslakov, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, R.V. Linko, S.V. Savilov, et al., XPS detection of unusual Cu(II) to Cu(I) transition on the surface of complexes with redox-active ligands, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* 238 (2020) 146878, <https://doi.org/10.1016/j.jelspec.2019.06.010>.
- [52] D. Majumdar, B. Gassoumi, A. Dey, S. Roy, S. Ayachi, S. Hazra, et al., Synthesis, characterization, crystal structure, and fabrication of photosensitive Schottky device of a binuclear Cu(II)-Salen complex: a DFT investigations, *RSC Adv.* 14 (2024) 14992–15007, <https://doi.org/10.1039/D4RA01846J>.
- [53] V. Kannampalli, M. Schmickler, B. Fabre, L. Largeau, A. Seyeux, J. Alvarez, et al., Atomic layer deposition of NiO_x: harnessing the potential of new precursor combinations for photoelectrochemical water oxidation, *J. Mater. Chem. A* 14 (2026) 971–987, <https://doi.org/10.1039/b5TA04555J>.
- [54] E.S. Aazam, A.F. EL Husseiny, H.M. Al-Amri, Synthesis and photoluminescent properties of a Schiff-base ligand and its mononuclear Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pd(II) metal complexes, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 45–53, <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2010.07.022>.
- [55] S. Napierala, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, Electropolymerization of silver(I) Helicate into conductive Metallopolymer: structural and functional insights, *Inorg. Chem.* 64 (2025) 21387–21397, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c02774>.
- [56] O. Rothaus, F. Thomas, O. Jarjays, C. Philouze, E. Saint-Aman, J. Pierre, Valence Tautomerism in Octahedral and Square-Planar Phenoxyl–Nickel(<sc>II</sc>)/Complexes: Are Imino Nitrogen Atoms Good Friends? *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 6953–6962, <https://doi.org/10.1002/chem.200600258>.
- [57] H. Hosseini-Monfared, S. Soleymani-Babadi, S. Sadighian, A. Pazio, K. Wozniak, M. Siczek, et al., Syntheses, structures and catalytic activities of dinuclear copper complexes with terdentate diaminebis (phenolate) ligands, *Transit. Met. Chem.* 40 (2015) 255–267, <https://doi.org/10.1007/s11243-015-9913-6>.
- [58] M. Wałęsa-Chorab, D. Marcinkowski, M. Kubicki, Z. Hnatejko, V. Patroniak, The formation of mononuclear iron(II) and zinc(II) complexes and dinuclear mesocates of copper(II) with pyrazine-bis(bipyridine) ligand, *Polyhedron* 118 (2016) 1–5, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.07.040>.
- [59] Q. Su, W. Gao, Q. Wu, L. Ye, G. Li, Y. Mu, Syntheses, Characterization, and Luminescent Properties of Monothiazinc Complexes with Anilido–Imine Ligands, 2007.
- [60] R. Diana, B. Panunzi, The role of zinc(II) ion in fluorescence tuning of tridentate piners: a review, *Molecules* 25 (2020) 4984, <https://doi.org/10.3390/molecules25214984>.
- [61] Q. Meng, P. Zhou, F. Song, Y. Wang, G. Liu, H. Li, Controlled fluorescent properties of Zn(ii) salen-type complex based on ligand design, *CrystEngComm* 15 (2013) 2786, <https://doi.org/10.1039/c3ce26935c>.
- [62] A. Hussain, K. Mariappan, D.C. Cork, L.D. Lewandowski, P.K. Shrestha, S. Giri, et al., A highly selective pyridoxal-based chemosensor for the detection of Zn (ii) and application in live-cell imaging; X-ray crystallography of pyridoxal-TRIS Schiff-base Zn (ii) and Cu (ii) complexes, *RSC Adv.* 11 (2021) 34181–34192.
- [63] B. Verdejo, M. Inclán, M.P. Clares, I. Bonastre-Sabater, M. Ruiz-Gasent, E. García-España, Fluorescent chemosensors based on polyamine ligands: a review, *Chemosensors* 10 (2022), <https://doi.org/10.3390/chemosensors10010001>.
- [64] T.-C. Hung, Y. Godinez-Loyola, M. Steinbrecher, B. Kiraly, A.A. Khajetoorians, N. L. Doltsinis, et al., Activating the fluorescence of a Ni (II) complex by energy transfer, *J. Am. Chem. Soc.* 146 (2024) 8858–8864.
- [65] Khuong Mai D, J. Lee, I. Min, T.P. Vales, K.-H. Choi, B.J. Park, et al., Aggregation-induced emission of tetraphenylethylene-conjugated phenanthrene derivatives and their bio-imaging applications, *Nanomaterials* 8 (2018) 728.
- [66] J. Luo, Z. Xie, Lam JWY, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, et al., Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole, *Chem. Commun.* (2001) 1740–1741.
- [67] M. Qayyum, T. Bushra, Z.A. Khan, H. Gul, S. Majeed, C. Yu, et al., Synthesis and tetraphenylethylene-based aggregation-induced emission probe for rapid detection of nitroaromatic compounds in aqueous media, *ACS Omega* 6 (2021) 25447–25460.
- [68] G. Iasilli, A. Battisti, F. Tantussi, F. Fusco, M. Allegrini, G. Ruggeri, et al., Aggregation-induced emission of Tetraphenylethylene in styrene-based polymers, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 499–506.
- [69] N.L.C. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, et al., Restriction of intramolecular motions: the general mechanism behind aggregation-induced emission, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 15349–15353.
- [70] N.G. Connelly, W.E. Geiger, Chemical redox agents for organometallic chemistry, *Chem. Rev.* 96 (1996) 877–910, <https://doi.org/10.1021/cr940053x>.

- [71] S. Napierala, M. Wałęsa-Chorab, On-substrate postsynthetic metal ion exchange as a tool for tuning electrochromic properties of materials, *Eur. Polym. J.* 140 (2020) 110052, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110052>.
- [72] R. Banasz, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, Yellow-to-brown and yellow-to-green electrochromic devices based on complexes of transition metal ions with a triphenylamine-based ligand, *Dalton Trans.* 49 (2020) 15041–15053, <https://doi.org/10.1039/d0dt03232h>.
- [73] D. Tomczyk, L. Nowak, W. Bukowski, K. Bester, P. Urbaniak, G. Andrijewski, et al., Reductive and oxidative electrochemical study and spectroscopic properties of nickel(II) complexes with N2O2 schiff bases derived from (±)-trans-N,N'-bis (salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine, *Electrochim. Acta* 121 (2014) 64–77, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.073>.
- [74] D. Tomczyk, W. Bukowski, K. Bester, P. Urbaniak, P. Seliger, G. Andrijewski, et al., The mechanism of electropolymerization of nickel (II) salen type complexes, *New J. Chem.* 41 (2017) 2112–2123.
- [75] F. Thomas, Ligand-centred oxidative chemistry in sterically hindered salen complexes: an interesting case with nickel, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10866–10877, <https://doi.org/10.1039/C6DT00942E>.
- [76] O.V. Levin, M.P. Karushev, A.M. Timonov, E.V. Alekseeva, S. Zhang, V.V. Malev, Charge transfer processes on electrodes modified by polymer films of metal complexes with Schiff bases, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 153–161, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.070>.
- [77] X.-D. Jin, H. Wang, X.-K. Xie, J.-Y. Sun, H.-M. Liang, Synthesis, characterization, crystal structure, and electrochemical properties of three copper(II) complexes with 3,5-dihalosalicylaldehyde Schiff bases derived from amantadine, *J. Coord. Chem.* 72 (2019) 2295–2309, <https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1655643>.
- [78] 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>.
- [79] C. Wittmann, O. Palamarciuc, M. Dascalu, M. Cazacu, D.S. Nesterov, A.J. L. Pombeiro, et al., Copper(II) complex with a redox-noninnocent Schiff base bearing a tetraphenyldisiloxane unit: synthesis, structure and catalytic oxidation of cyclohexane, *Dalton Trans.* 54 (2025) 10984–11005, <https://doi.org/10.1039/D5DT01028D>.
- [80] R.M. Clarke, K. Herasymchuk, T. Storr, Electronic structure elucidation in oxidized metal–salen complexes, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 67–82, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.019>.
- [81] M.B. Robin, P. Day, Mixed valence chemistry-A survey and classification, 1968, pp. 247–422, [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60179-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60179-X).
- [82] T. Kurahashi, H. Fujii, One-Electron oxidation of electronically diverse manganese (III) and nickel(II) Salen complexes: transition from localized to delocalized mixed-valence ligand radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8307–8316, <https://doi.org/10.1021/ja2016813>.
- [83] R.M. Clarke, K. Herasymchuk, T. Storr, Electronic structure elucidation in oxidized metal–salen complexes, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 67–82, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.019>.

Supplementary information

Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II), and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties

Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab*

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

* Correspondence: mchorab@amu.edu.pl

Table of content

Material and methods:	3
Figure S1. Voids in the structure 1 (after removing toluene molecule) as seen along <i>b</i> -direction.	5
Table S1. Relevant geometric parameters (Å, °)with s.u.'s in parentheses.	5
Figure S2. Expanded region of absorption (solid line) and emission (dashed line) spectra of Cu(salen-TPE) (green), Zn(salen-TPE) (blue) and Ni(salen-TPE) (orange) measured in the 1 x 10 ⁻⁵ M tetrahydrofuran solution.....	6
Figure S3. Absorption and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 326$ nm) of the Zn(II) salen complex lacking TPE moieties.	7
Figure S4. Normalized absorption spectra of Zn(salen-TPE) complex measured in different THF:hexane volume ratio (from 10:0 to 1:9 THF:Hexane v/v).	7
Figure S5. Dependence of the emission intensity at 474 nm (■) and 505 nm (●), along with the absolute fluorescence quantum yield (▲), on the hexane content in a hexane:THF solvent mixture.	8
Figure S6. Differential pulse voltammetry of complexes Zn(salen-TPE) (blue), Cu(salen-TPE) (green) and Ni(salen-TPE) (orange).	8
Figure S7. Cyclic voltammograms of the complexes: (A) Zn(II), (B) Cu(II), and (C) Ni(II), recorded in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF ₆ in dichloromethane, using a platinum working electrode at a scan rate of 100 mV s ⁻¹	9
Figure S8. Spectroelectrochemistry of the Zn(salen-TPE) complex measured in an anhydrous 0.1 M solution of TBAPF ₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte versus Fc/Fc ⁺ , together with photographs of the corresponding redox states of the complex.	9
Figure S9. The fluorescence intensity change of the Zn(salen-TPE) complex when excited at 365 nm during sequential oxidation and reduction.	10
Figure S10. ¹ H NMR spectrum of TPEBr.	10
Figure S11 ¹³ C NMR spectrum of TPEBr.....	11
Figure S12. ¹ H NMR spectrum of TPEB(OH) ₂	12
Figure S13. ¹³ C NMR spectrum of TPEB(OH) ₂	12
Figure S14. ¹ H NMR spectrum of TPE-sal.	13
Figure S15. ¹³ C NMR spectrum of TPE-sal.	13
Figure S16. HR-ESI-MS of TPE-sal.....	14
Figure S17. HR-ESI-MS of Cu(salen-TPE) complex.	14
Figure S18. HR-ESI-MS of Zn(salen-TPE) complex.	15

Figure S19. HR-ESI-MS of Ni(salen-TPE) complex.	15
Figure S20. ATR-FT-IR of Cu(salen-TPE).	16
Figure S21. ATR-FT-IR of Zn(salen-TPE).	16
Figure S22. ATR-FT-IR of Ni(salen-TPE).	17
Figure S23. Cu 2p core-level XPS spectrum of Cu(salen-TPE).	17
Figure S24. Ni 2p core-level XPS spectrum of Ni(salen-TPE).	18
Figure S25. Zn 2p core-level XPS spectrum of Zn(salen-TPE).	18

Material and methods:

All chemicals and solvents were purchased from commercial sources (Aldrich and Fluorochem) and were used as received, without additional purification. NMR spectra were acquired on a Bruker Avance NEO 600 MHz spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) and were referenced to residual proton signals of the deuterated solvents (CDCl₃: 7.26 ppm; DMSO-d₆: 2.50 ppm). High-resolution mass spectrometry measurements were performed in positive ion mode using a QTOF Impact HD instrument (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). UV-Vis-NIR absorption spectra were recorded on a Jasco V-770 spectrophotometer. Steady-state excitation and emission spectra were measured at room temperature in tetrahydrofuran solutions using a Jasco FP-8500 spectrofluorometer (Jasco, Japan). Solid-state photoluminescence measurements and fluorescence quantum yields were carried out with a 100 mm integrating sphere calibrated with a standard calibrated light source. FT-IR spectra were recorded on an FT-IR INVENIO R Spectrophotometer (Bruker, Bremen, Germany). Electrochemical studies were conducted with a multichannel BioLogic VSP potentiostat using an anhydrous 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) in dichloromethane as the supporting electrolyte. Prior to each electrochemical measurement, the solution was thoroughly degassed by bubbling argon for 15 minutes, effectively removing dissolved oxygen from the system. A platinum disk served as the working electrode, a platinum wire as the counter electrode, and a non-aqueous Ag/Ag⁺ electrode as the reference electrode. Cyclic voltammograms were calibrated against ferrocene/ferrocenium redox couple using ferrocene as an external standard. Spectroelectrochemical experiments were performed using the same potentiostat coupled to a Jasco V-770 UV-Vis-NIR spectrometer.

These measurements employed a commercially available honeycomb working electrode, a platinum counter electrode, and a non-aqueous Ag/Ag⁺ reference electrode. The Ag/Ag⁺ reference electrode was prepared by immersing a cleaned silver wire into a glass capillary with a porous frit filled with a solution containing 0.01 M AgNO₃ and 0.1 M TBAP in acetonitrile. XPS spectra were measured using a Specs UHV/XPS/SPM system. Al K α was used as X-ray source. The samples were measured after deposition on a piece of a conducting carbon tape. The spectra were analysed using CasaXPS software and the binding energies were standardized using C 1s peak at 285.0 eV.

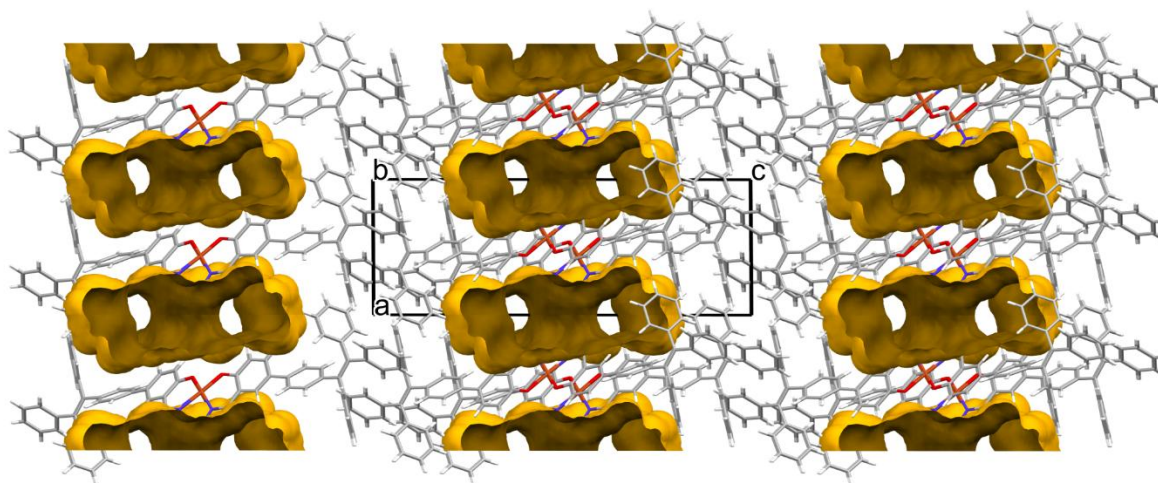


Figure S1. Voids in the structure 1 (after removing toluene molecule) as seen along *b*-direction.

Table S1. Relevant geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$) with s.u.'s in parentheses.

Cu1-N1	1.937(4)	Cu1-O7	1.891(2)
Cu1-N4	1.940(3)	Cu1-O40	1.898(2)
N1-Cu1-N4	84.26(11)	N4-Cu1-O7	93.76(11)
N1-Cu1-O7	172.72(11)	N4-Cu1-O40	174.08(11)
N1-Cu1-O40	93.41(10)	O7-Cu1-O40	89.20(9)

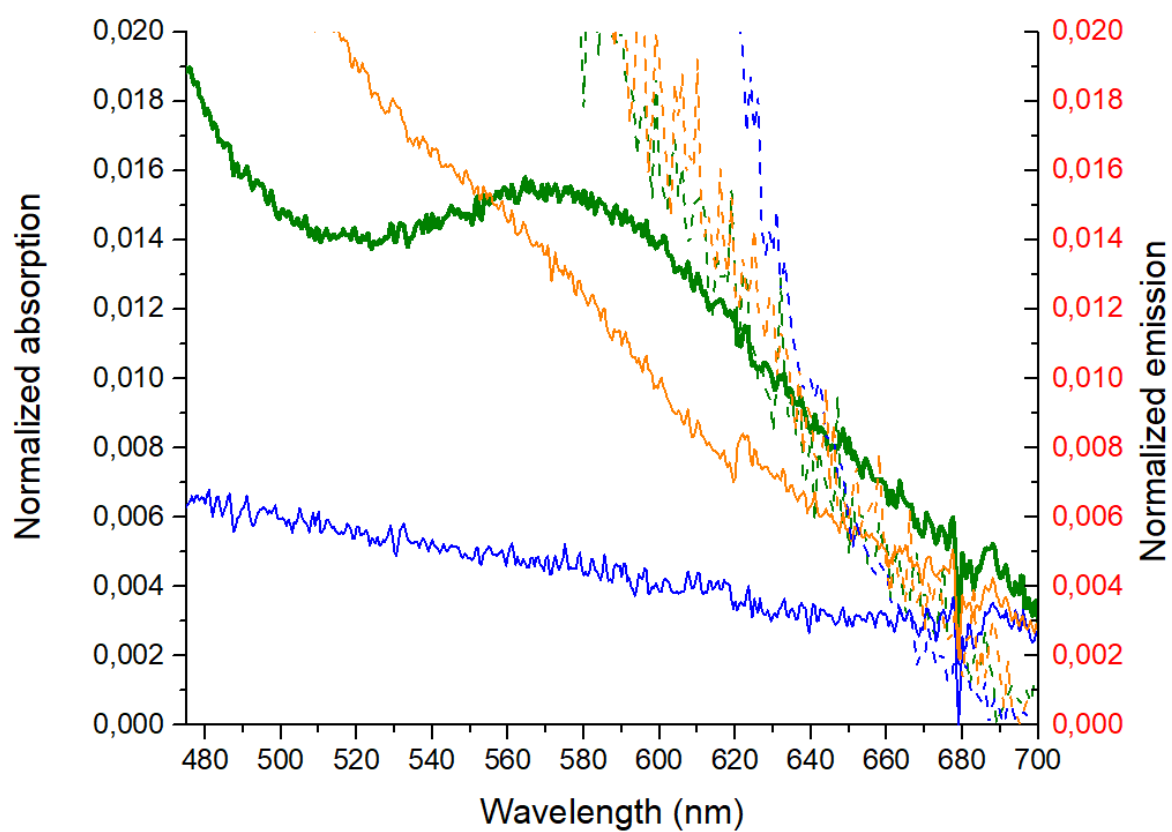


Figure S2. Expanded region of absorption (solid line) and emission (dashed line) spectra of Cu(salen-TPE) (green), Zn(salen-TPE) (blue) and Ni(salen-TPE) (orange) measured in the 1×10^{-5} M tetrahydrofuran solution.

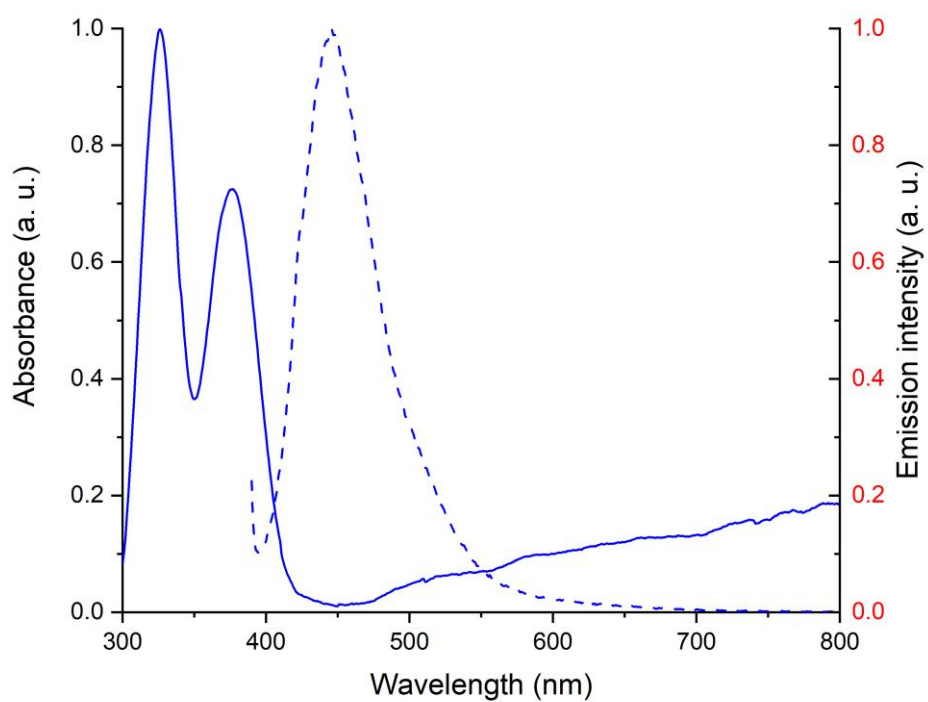


Figure S3. Absorption and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$) of the Zn(II) salen complex lacking TPE moieties.

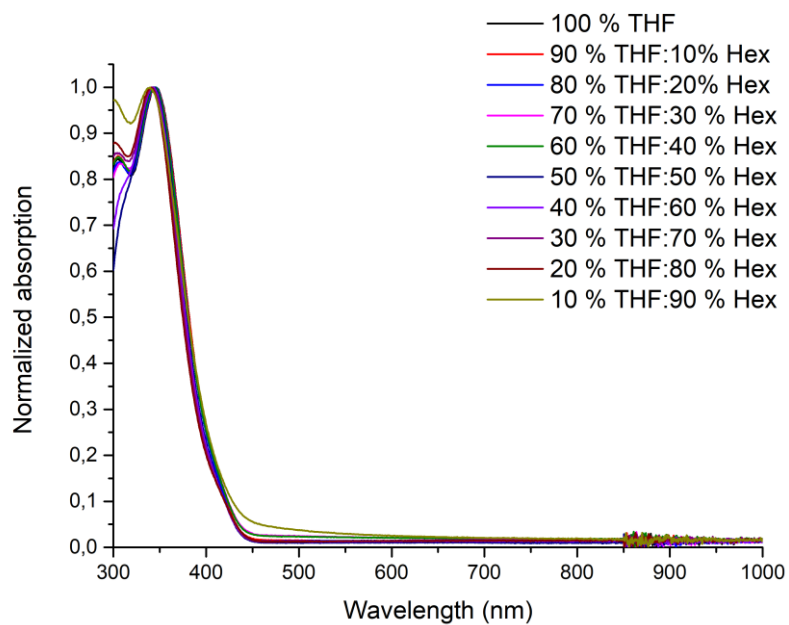


Figure S4. Normalized absorption spectra of Zn(salen-TPE) complex measured in different THF:hexane volume ratio (from 10:0 to 1:9 THF:Hexane v/v).

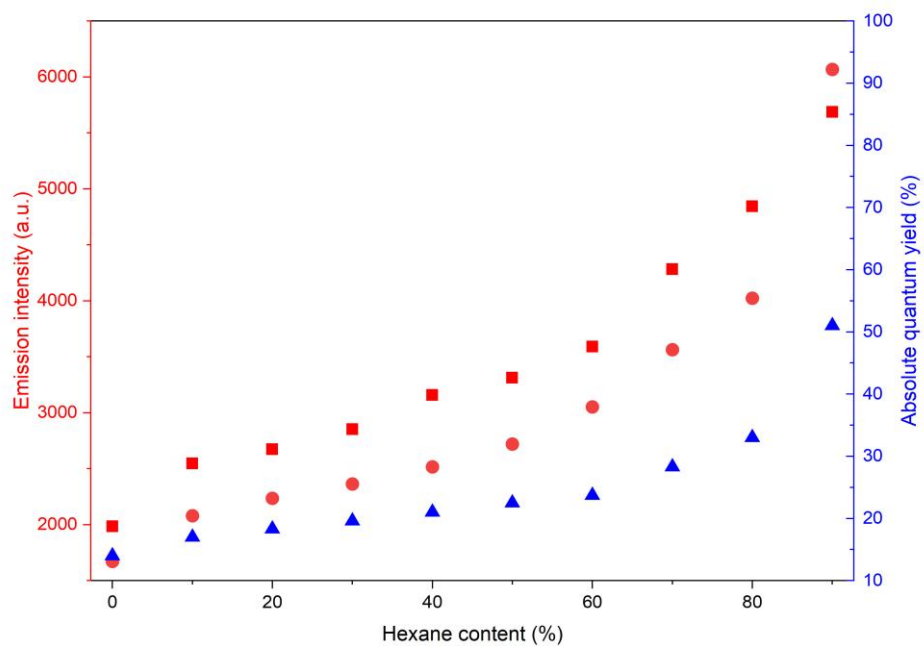


Figure S5. Dependence of the emission intensity at 474 nm (■) and 505 nm (●), along with the absolute fluorescence quantum yield (▲), on the hexane content in a hexane:THF solvent mixture.

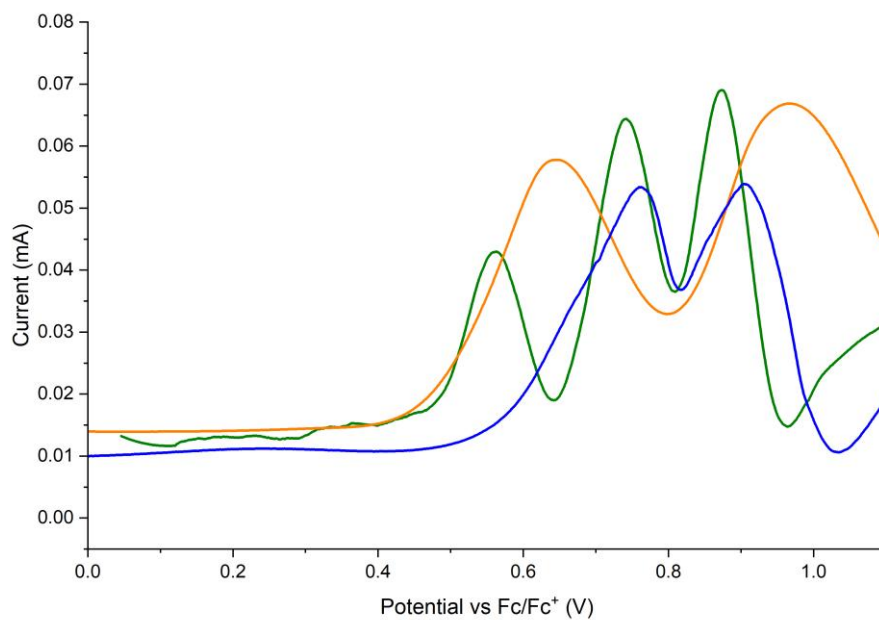


Figure S6. Differential pulse voltammetry of complexes Zn(salen-TPE) (blue), Cu(salen-TPE) (green) and Ni(salen-TPE) (orange).

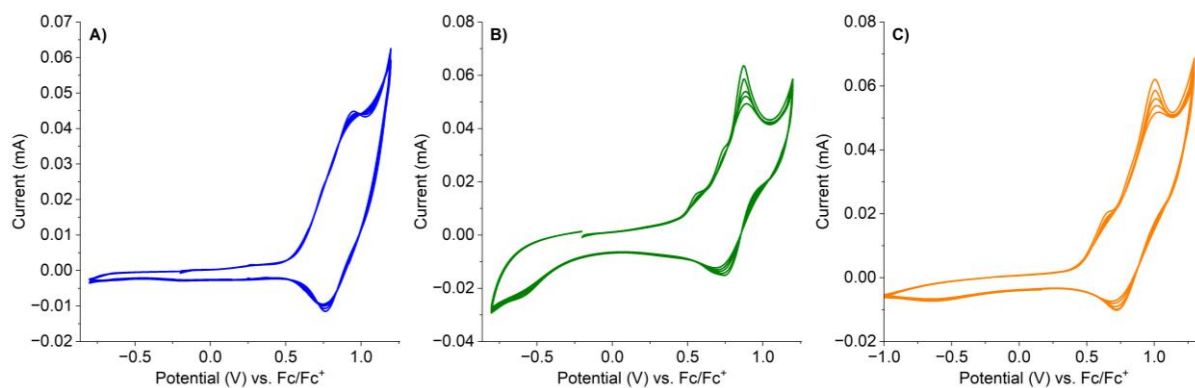


Figure S7. Cyclic voltammograms of the complexes: (A) Zn(II), (B) Cu(II), and (C) Ni(II), recorded in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane, using a platinum working electrode at a scan rate of 100 mV s⁻¹.

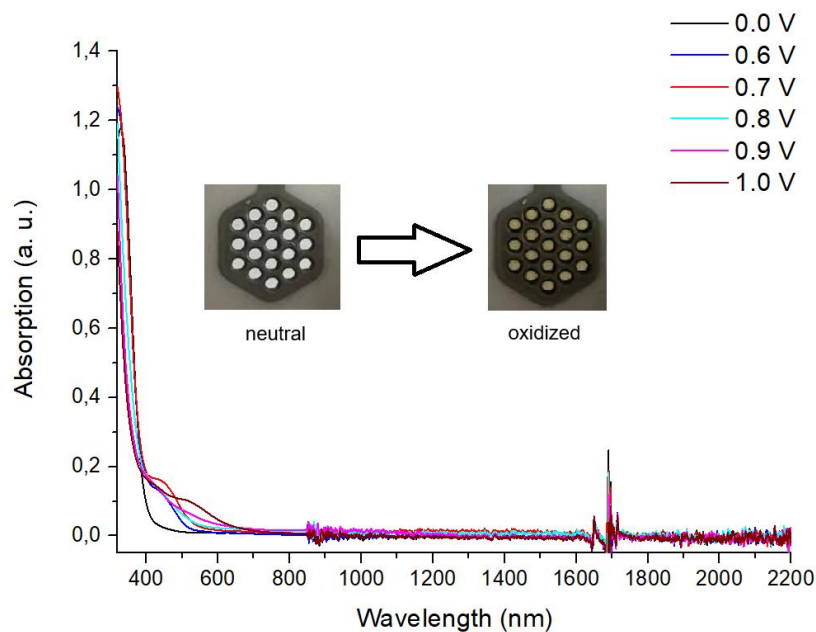


Figure S8. Spectroelectrochemistry of the Zn(salen-TPE) complex measured in an anhydrous 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte versus Fc/Fc⁺, together with photographs of the corresponding redox states of the complex.

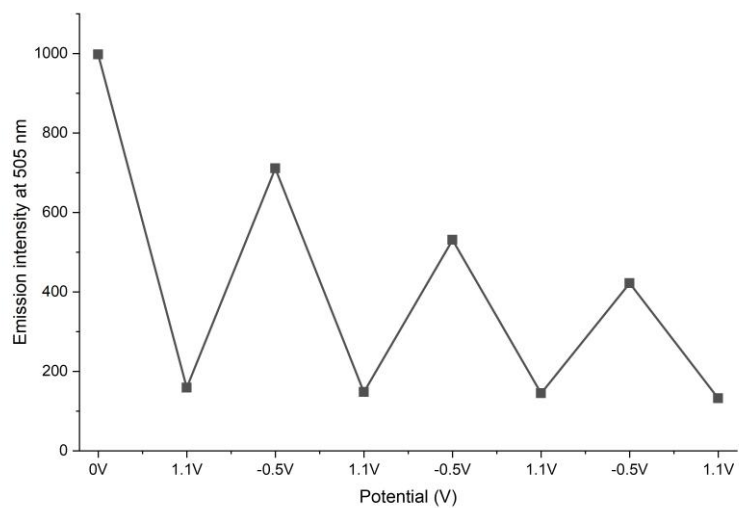


Figure S9. The fluorescence intensity change of the Zn(salen-TPE) complex when excited at 365 nm during sequential oxidation and reduction.

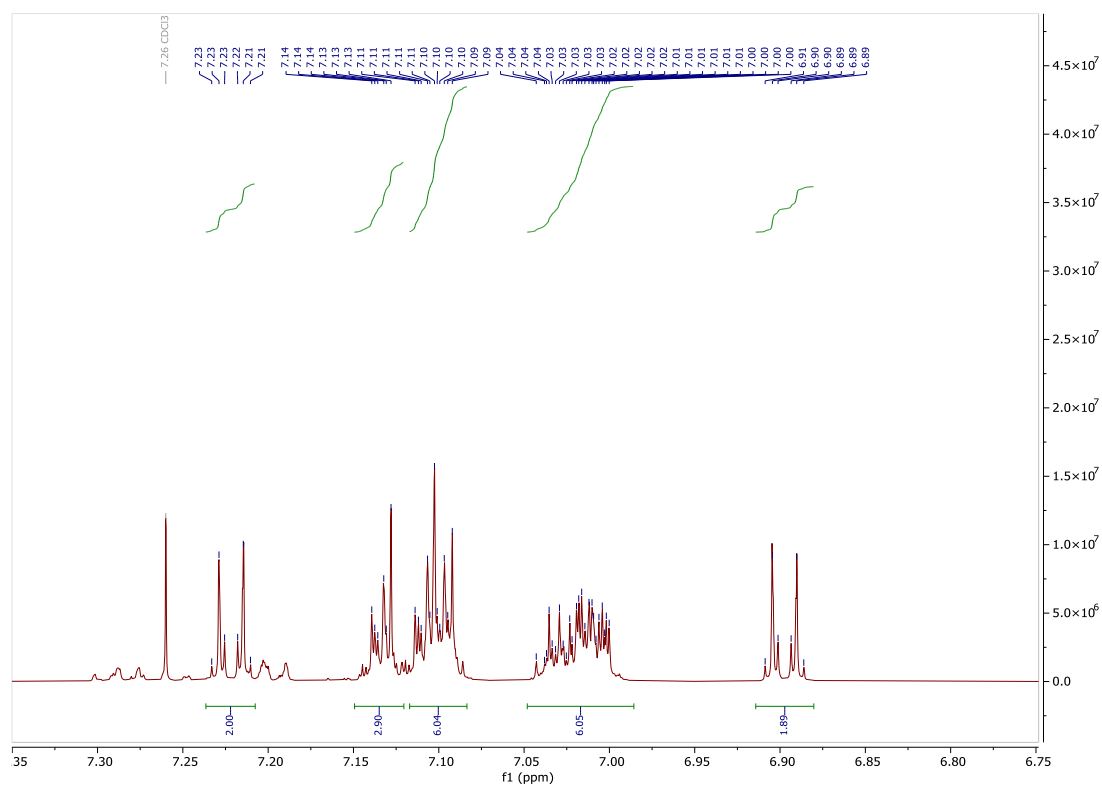


Figure S10. ^1H NMR spectrum of TPEBr.

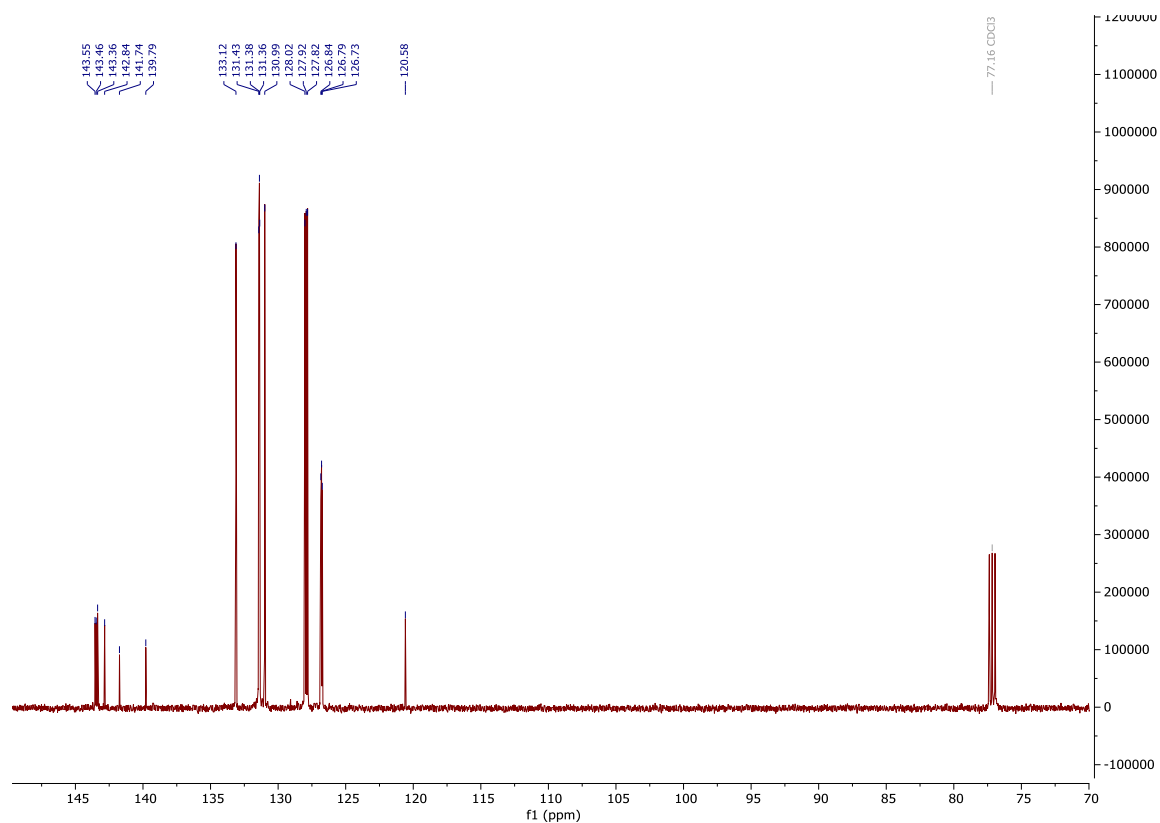


Figure S11 ¹³C NMR spectrum of TPEBr.

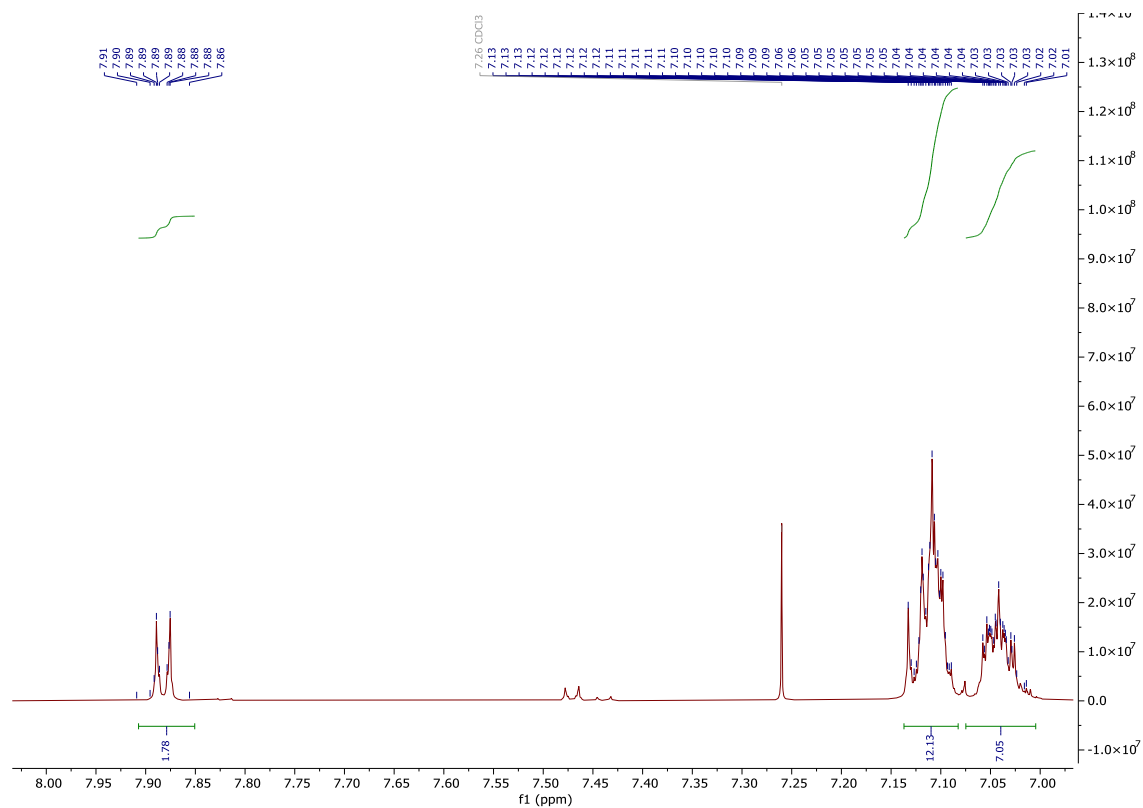


Figure S12. ¹H NMR spectrum of TPEB(OH)₂.

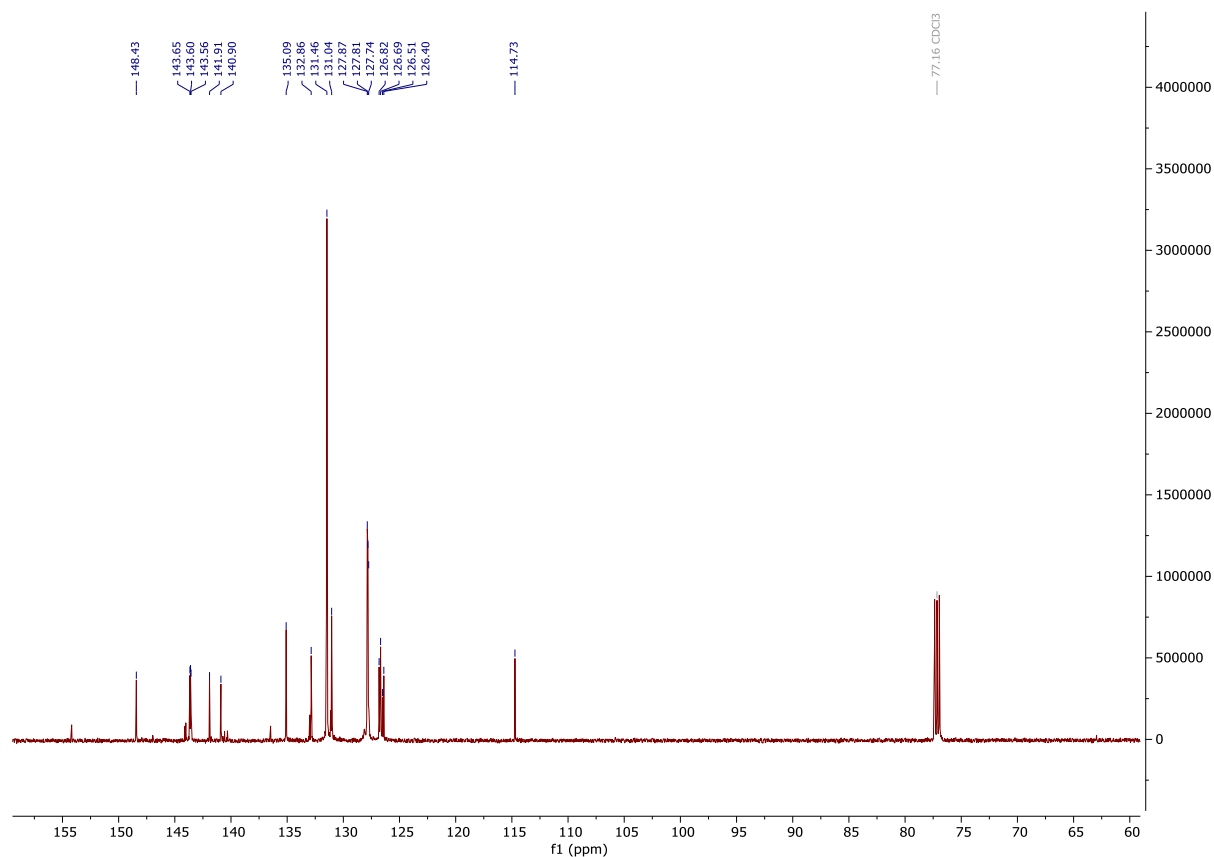
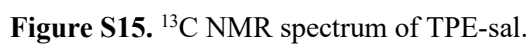


Figure S13. ¹³C NMR spectrum of TPEB(OH)₂.



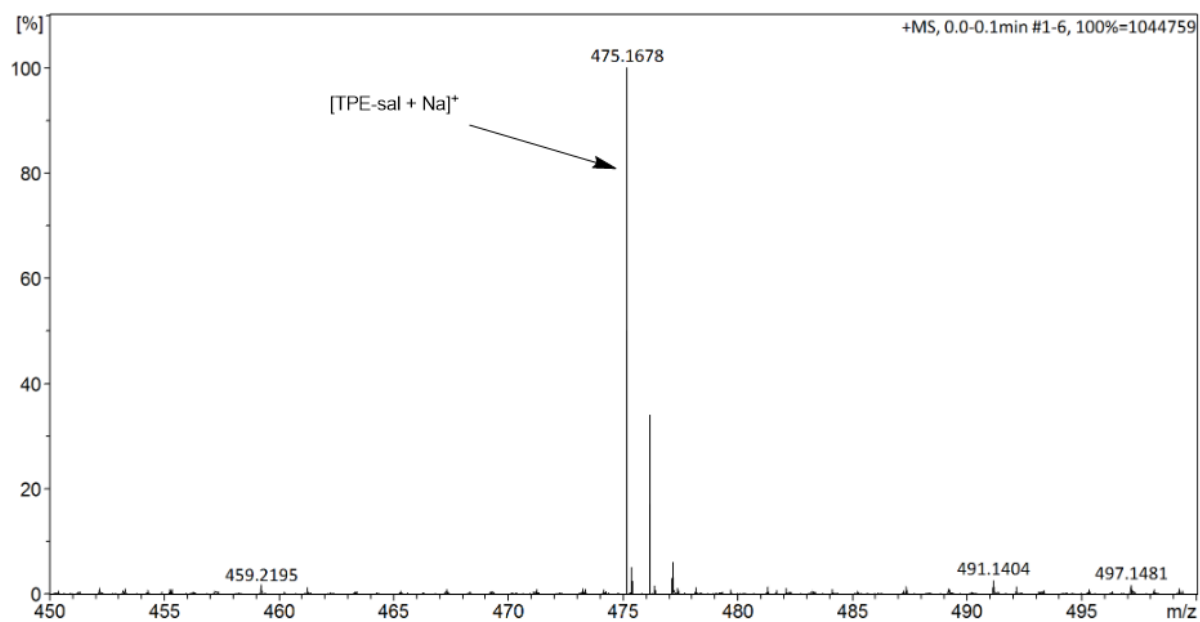


Figure S16. HR-ESI-MS of TPE-sal.

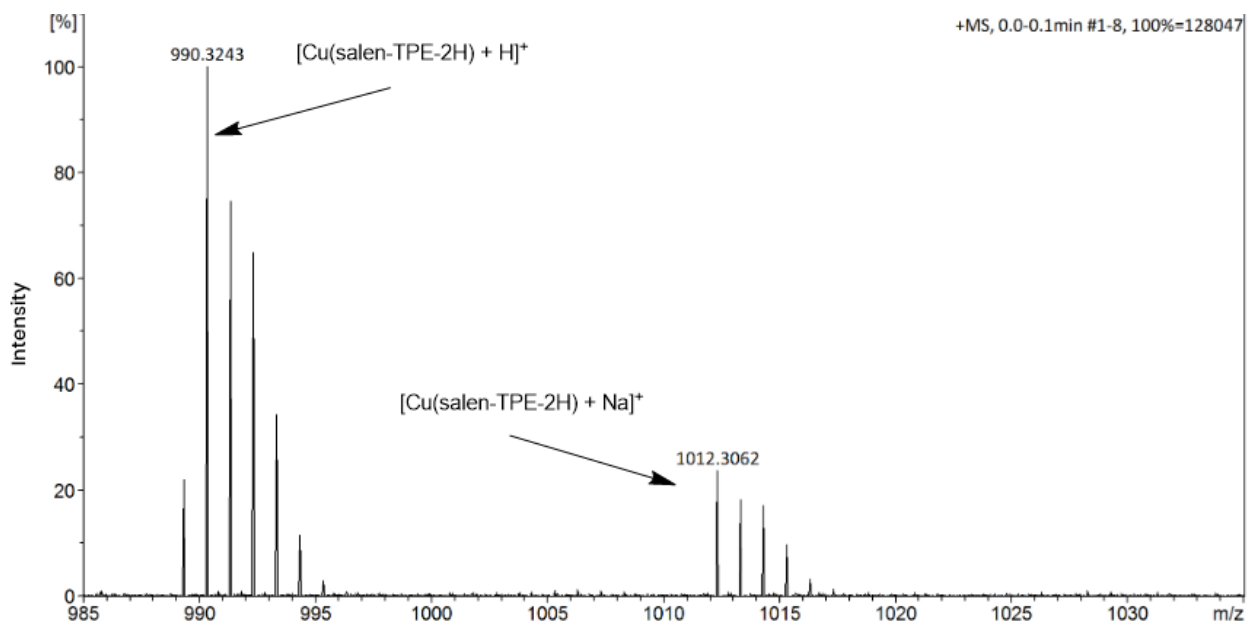


Figure S17. HR-ESI-MS of Cu(salen-TPE) complex.

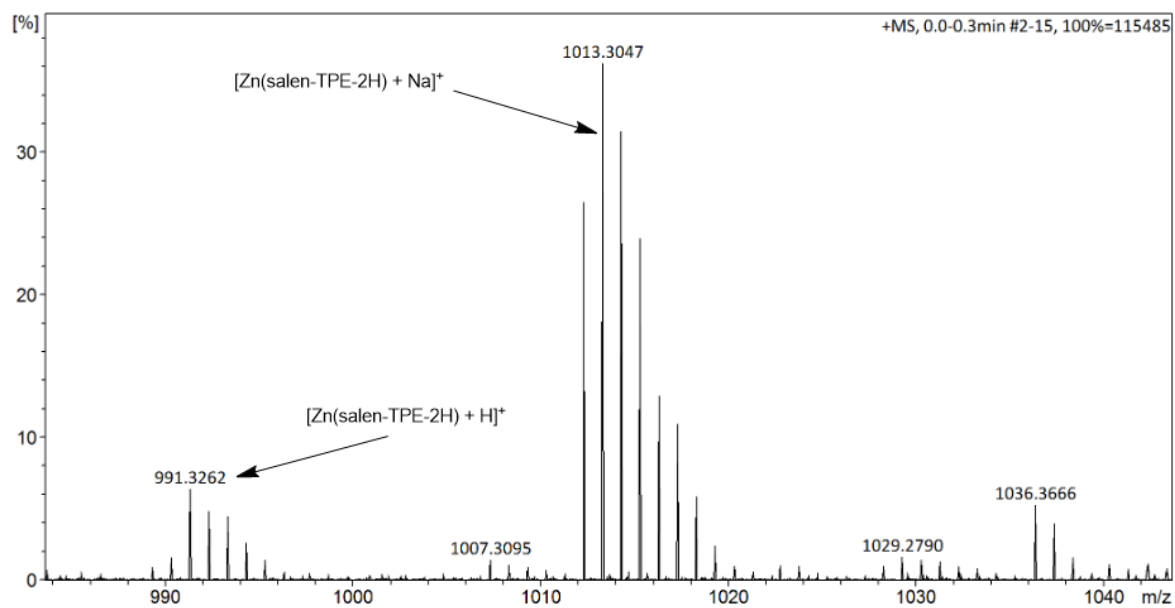


Figure S18. HR-ESI-MS of Zn(salen-TPE) complex.

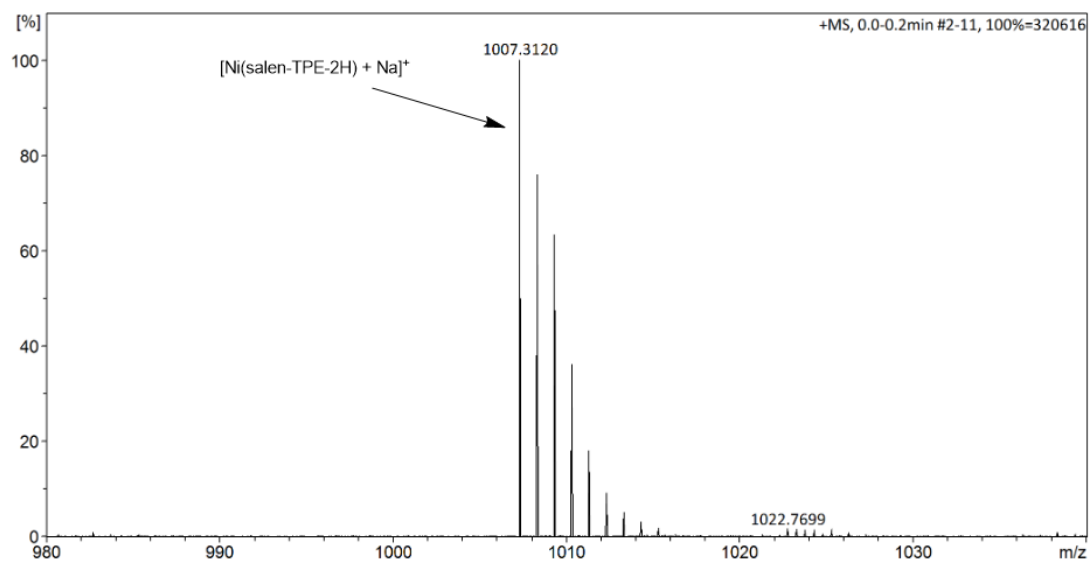


Figure S19. HR-ESI-MS of Ni(salen-TPE) complex.

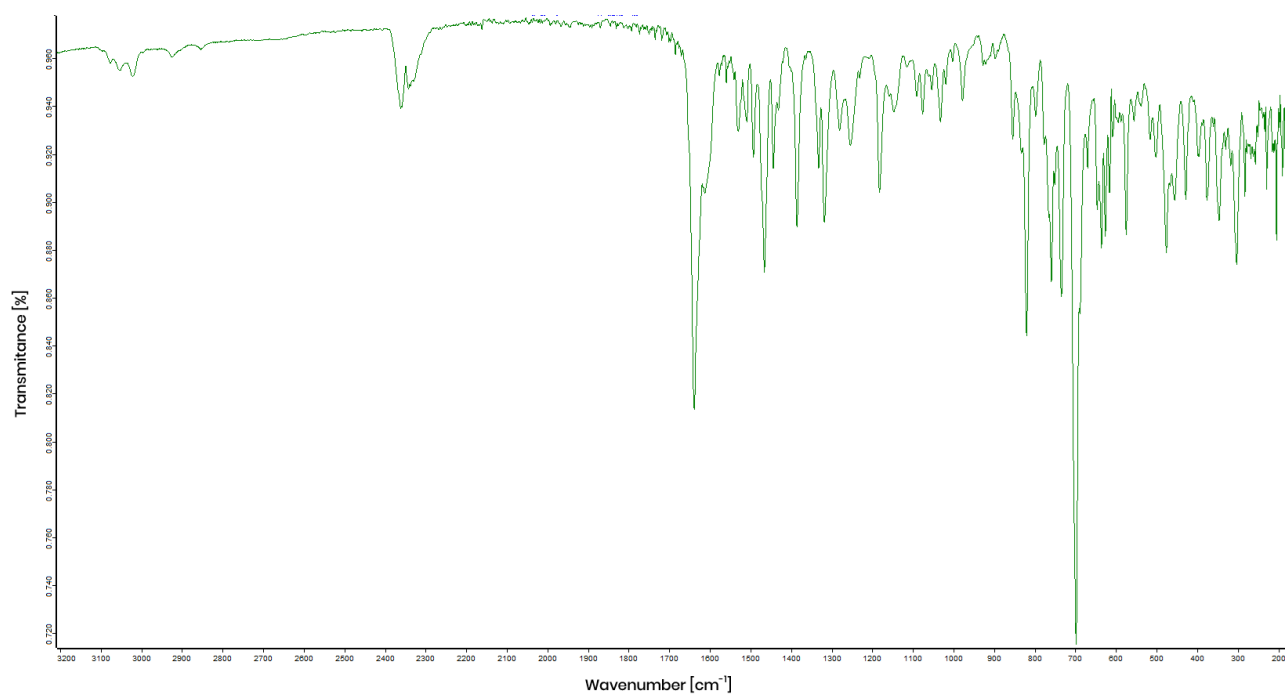


Figure S20. ATR-FT-IR of Cu(salen-TPE).

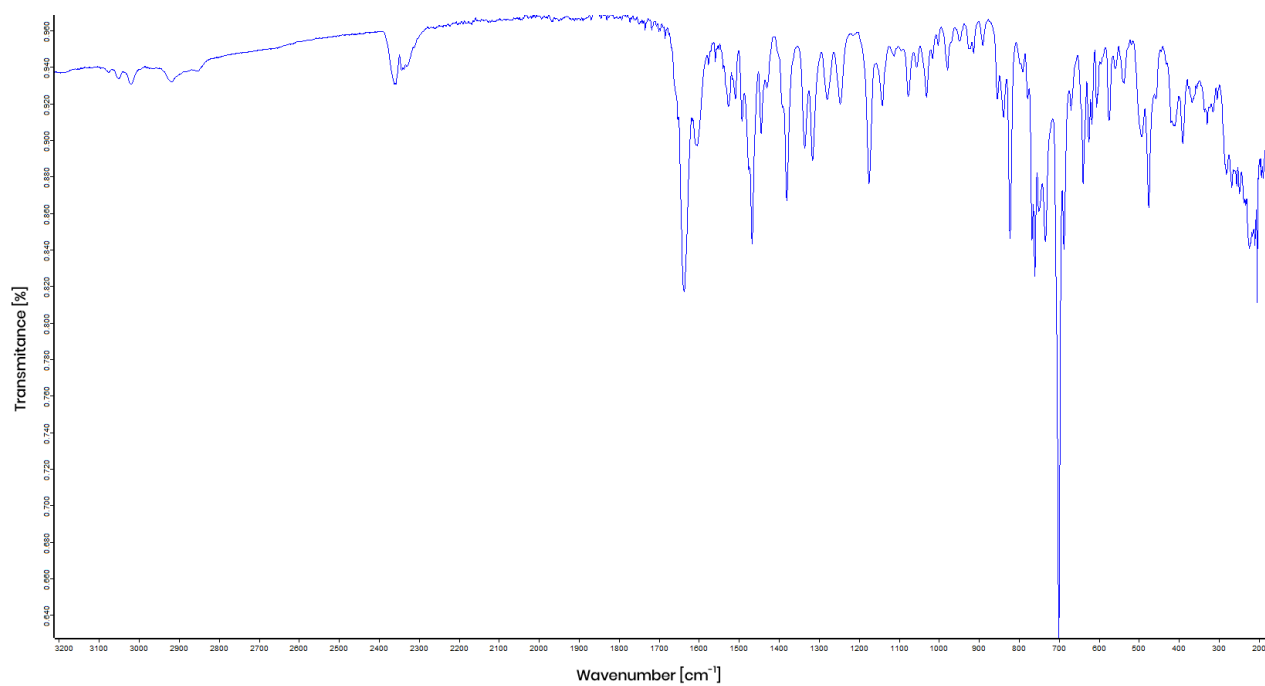


Figure S21. ATR-FT-IR of Zn(salen-TPE).

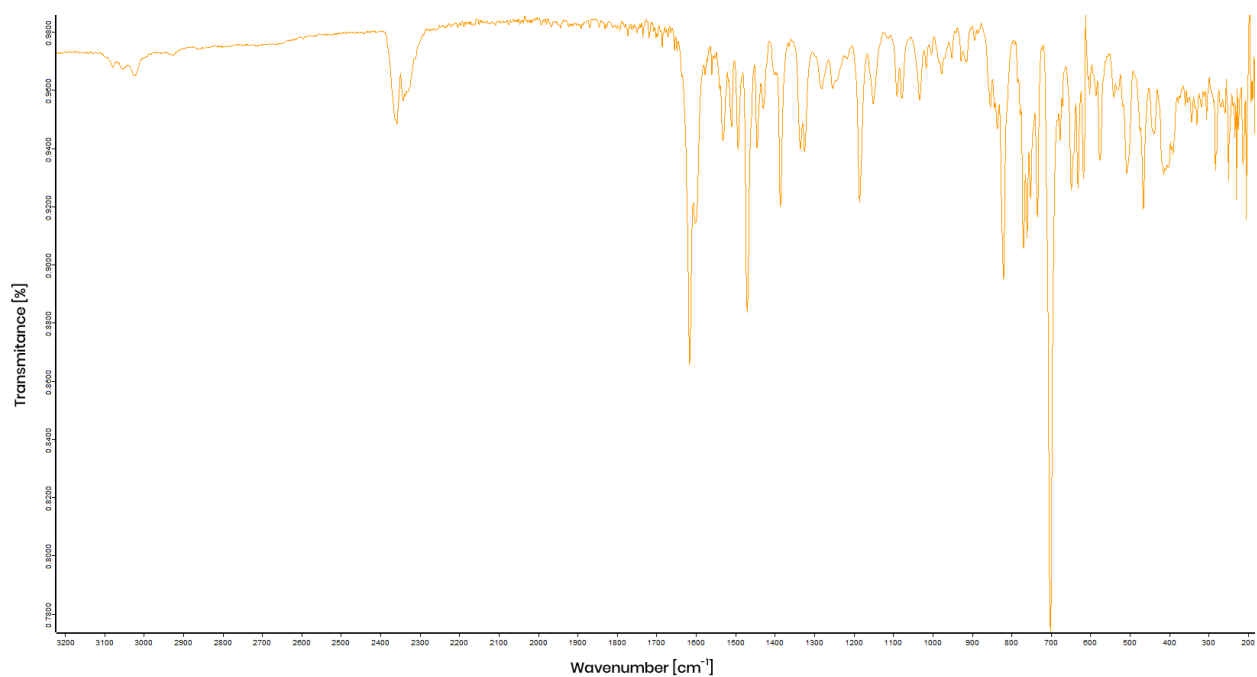


Figure S22. ATR-FT-IR of Ni(salen-TPE).

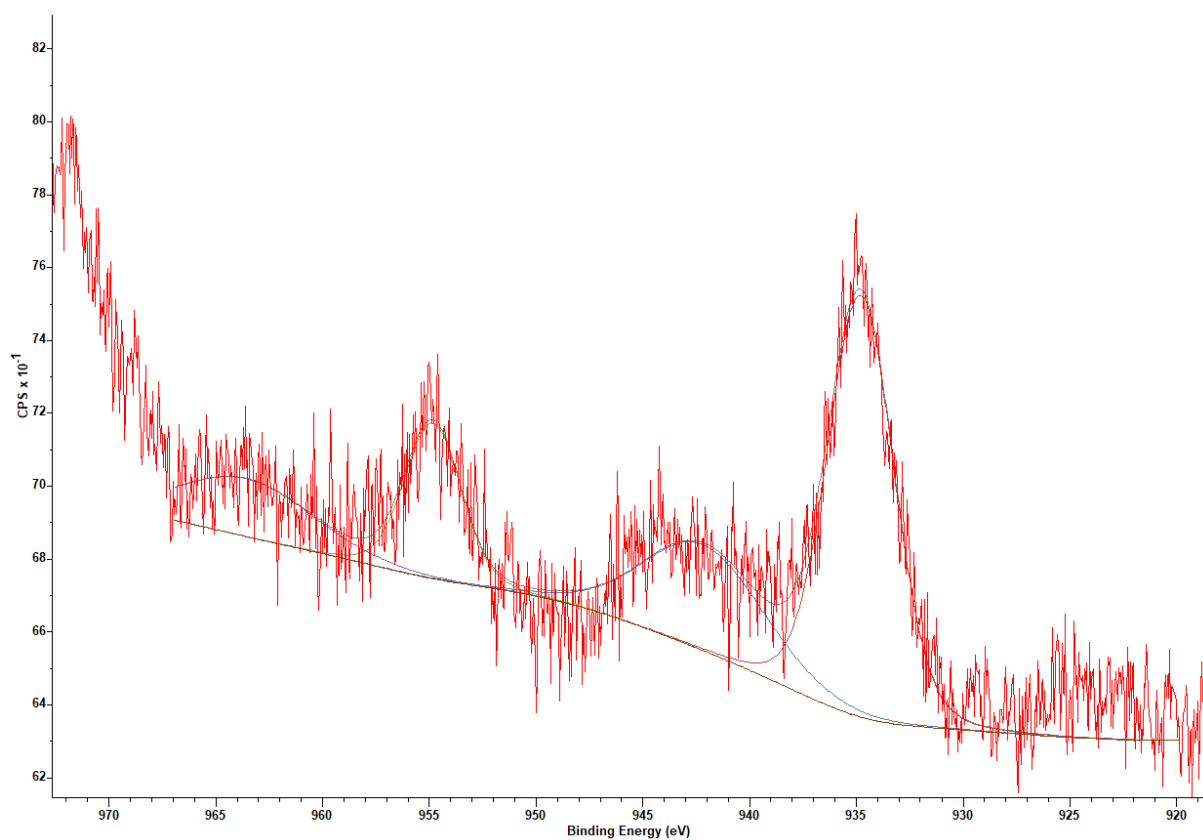


Figure S23. Cu 2p core-level XPS spectrum of Cu(salen-TPE).

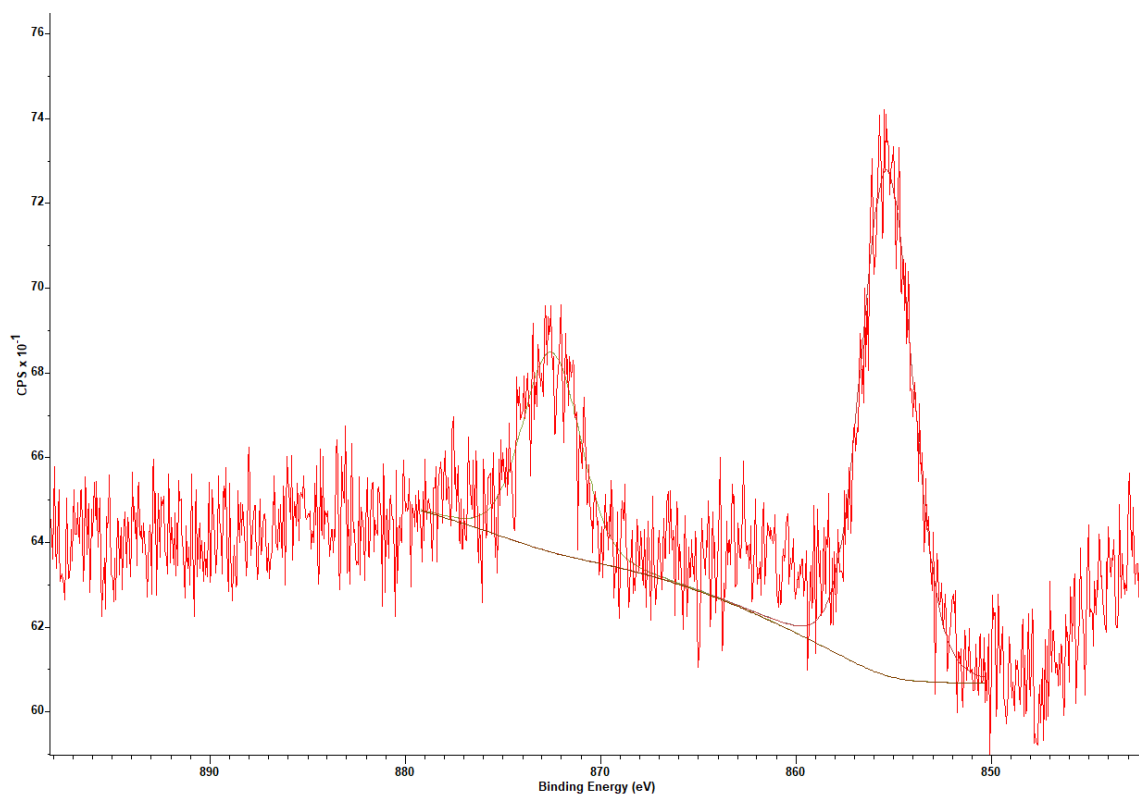


Figure S24. Ni 2p core-level XPS spectrum of Ni(salen-TPE).

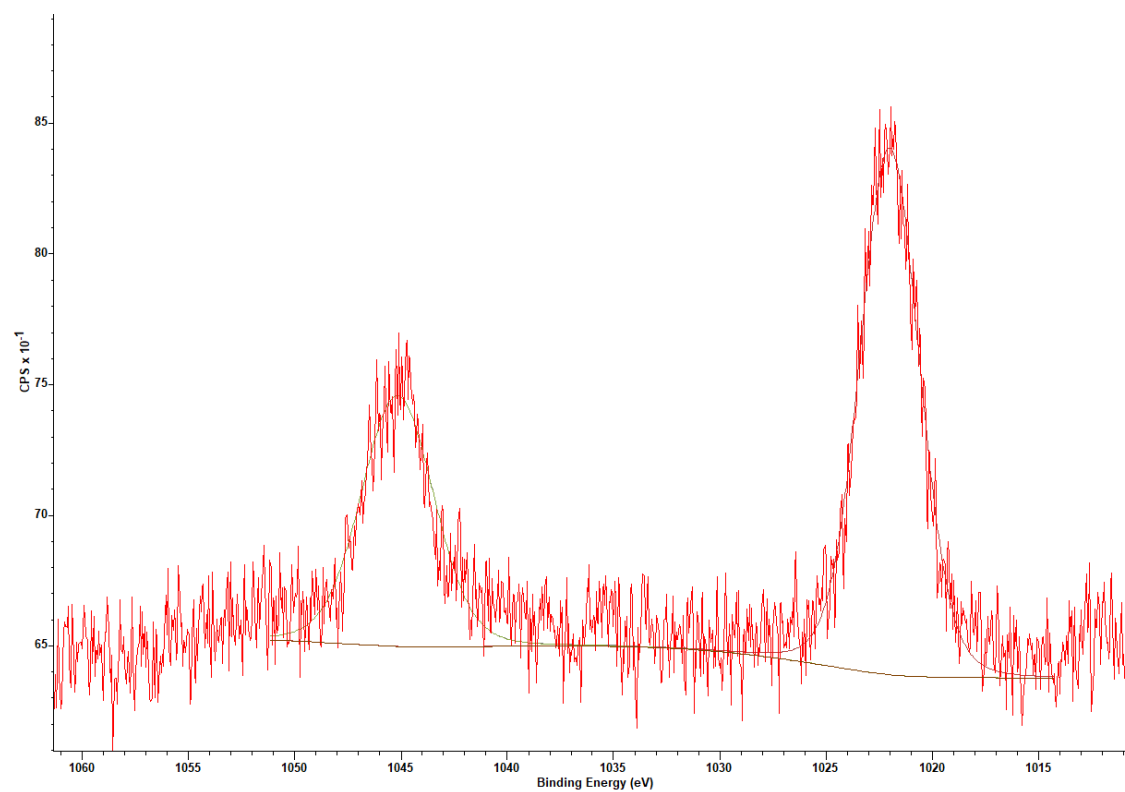


Figure S25. Zn 2p core-level XPS spectrum of Zn(salen-TPE).



Article

Electrochromic Behavior of a Di- μ -Phenoxo-Bridged Iron(III) Salen-Based Complex: A Combined Electrochemical and Spectroelectrochemical Study

Sergiusz Napierała , Mateusz Bogusławski, Maciej Kubicki and Monika Wałęsa-Chorab *

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

* Correspondence: mchorab@amu.edu.pl

Abstract

A tetraphenylethylene-based salen-type Schiff base ligand and its Fe(III) coordination complex were synthesized and characterized using spectroscopic, electrochemical, mass spectrometric, and single-crystal X-ray diffraction techniques. The ligand features an N_2O_2 donor set and was obtained via Schiff base condensation with ethylenediamine, while reaction with $FeCl_3$ afforded a di- μ -phenoxo-bridged dinuclear Fe(III) complex under mild conditions. Unlike previously reported Fe(III)-salen electrochromic systems, which are predominantly mononuclear and exhibit ligand-centered redox processes with limited modulation of intraligand electronic communication, the present system incorporates a rigid tetraphenylethylene scaffold and forms a centrosymmetric di- μ -phenoxo-bridged Fe(III) dimer. This structural motif enables coordination-induced electronic coupling between phenolate units, resulting in a distinct splitting of ligand-centered oxidation processes. Single-crystal X-ray diffraction confirmed a di- μ -phenoxo-bridged Fe(III) dimer with distorted octahedral geometry. Electrochemical studies show a quasi-reversible ligand-centered oxidation in the free ligand, which splits into two separate redox events upon complexation, indicating the emergence of electronically non-equivalent redox sites. Spectroelectrochemical analysis reveals the formation of phenoxyl radical species accompanied by ligand-centered intervalence charge-transfer transitions and the appearance of a near-infrared absorption band upon oxidation. A reversible color change from red to blue is observed, reflecting redox-driven modulation of the electronic structure. Overall, this work demonstrates that incorporation of a tetraphenylethylene-based salen framework and formation of a di- μ -phenoxo-bridged Fe(III) dimer enables coordination-triggered intraligand electronic communication, leading to fundamentally different redox behavior compared to previously reported Fe(III)-salen electrochromic complexes, while no reversible metal-centered redox processes were detected within the experimentally investigated potential window.



Academic Editor: Miguel A. Esteso

Received: 26 June 2026

Revised: 17 July 2026

Accepted: 23 July 2026

Published: 27 July 2026

Copyright: © 2026 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 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

Keywords: di- μ -phenoxo-bridged iron(III) complex; salen ligand; Schiff base; tetraphenylethylene; electrochromism; spectroelectrochemistry; cyclic voltammetry

1. Introduction

Salen-type ligands are widely recognized in coordination chemistry for their structural rigidity and reliability as chelating agents [1,2]. Their synthesis is quite straightforward and modular, which makes them appealing candidates to use as ligands during complexation with transition-metal ions [3,4]. Their N_2O_2 donor moiety provides a well-defined

coordination environment that can stabilize metals with different oxidation states. Because of this stability, the salen-type complexes have been studied extensively in areas such as catalysis [5,6], redox reactions [7], and molecular electronics [8–10]. Among them, iron(III) salen complexes have drawn particular attention, often serving as model compounds to investigate electron-transfer mechanisms [11], magnetic properties [11], and relationships between structure and function [6,12,13].

Adjusting the physicochemical characteristics of these metal complexes often involves introducing extended organic frameworks into the salen ligands. Tetraphenylethylene-based units are especially interesting in this context [14]. Their bulky, non-planar shape influences not just how metal centers interact electronically, but also the redox properties of the entire complex [15]. The three-dimensional structure of tetraphenylethylene derivatives tends to prevent tight packing and π - π stacking interactions, but at the same time, they offer a conjugated backbone that can shift electron density during oxidation or reduction [15]. This combination makes tetraphenylethylene-containing ligands quite useful for synthesis and tuning redox-active coordination compounds [16,17].

Complexes of iron(III) with salen-type Schiff base ligands continue to attract considerable attention due to their structural versatility of the salen platform. These compounds also exhibit rich redox chemistry involving both metal-centered Fe(III)/Fe(II) couples and ligand-centered oxidation processes [11,18]. In particular, the N₂O₂ salen scaffold provides a strong chelating environment while axial ligands and/or bridging oxygen donors commonly complete five- or six-coordinate, square-pyramidal or distorted-octahedral geometries around Fe(III) [11,19]. A recurring structural motif in Fe(III)-salen chemistry is the formation of di- μ -phenoxo-bridged dinuclear species [20], in which the phenoxo bridges mediate magnetic superexchange and influence the electrochemical response of the metal-ligand framework [11,19,21]. Such bridging motifs may facilitate electronic communication between the two coordination units, while ligand substitution and axial coordination modulate the potentials and localization of metal- and ligand-centered redox processes [11,18]. As such, di- μ -phenoxo-bridged dinuclear iron-salen compounds are valuable for studying how changes in ligand design and metal nuclearity impact electrochemical behavior and charge transfer.

Electrochemical tools, often used alongside spectroelectrochemical methods, reveal detailed information about redox processes and the related electronic and structural transformations in these complexes. Gaining a solid grasp of these changes is key for designing coordination compounds that show reversible redox-driven optical shifts, like those found in electrochromic materials. In this light, iron(III) salen complexes that incorporate tetraphenylethylene-based ligands stand out as promising examples, offering insights into the interplay between molecular structure and electrochemical performance in non-luminescent, redox-active systems.

Despite the large number of reported Fe(III)-salen complexes, including di- μ -phenoxo-bridged dinuclear architectures, electrochemical and electrochromic studies have largely focused on systems based on relatively simple salicylidene frameworks [11,18,19,21,22]. Representative studies of phenoxo-bridged Fe(III) dimers have mainly addressed their synthesis, molecular structure, magnetic coupling, and metal-centered redox behavior rather than the influence of extended π -conjugated scaffolds on intraligand electronic communication [11,19,21]. Consequently, the effect of extended π -conjugation on communication between phenolate units in di- μ -phenoxo-bridged Fe(III)-salen dimers remains insufficiently explored. Systematic spectroelectrochemical studies correlating structural constraints with the appearance of intervalence charge-transfer features in oxidized states are likewise scarce [22]. As a result, the role of ligand architecture in governing stepwise

oxidation processes and electronic asymmetry in dinuclear Fe(III)-salen systems remains an open question.

Herein, we present a salen-type ligand bearing two symmetrically substituted tetraphenylethylene units (Figure 1) and its corresponding dinuclear di- μ -phenoxo-bridged Fe(III) complex, obtained via a straightforward direct coordination approach. In our previous study, we reported the template-assisted synthesis of analogous Zn(II), Ni(II), and Cu(II) complexes based on the same ligand framework, which afforded exclusively mononuclear species adopting square-planar geometries [14]. In contrast, the present work highlights the distinct coordination behavior of Fe(III), whose intrinsic coordination preferences disfavor square-planar environments and instead promote octahedral coordination, ultimately leading to the formation of a di- μ -phenoxo-bridged- dinuclear architecture.

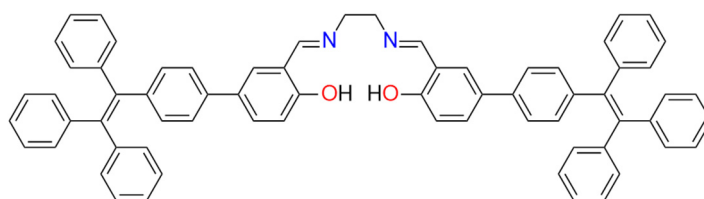


Figure 1. Schematic representation of ligand **L**.

Owing to the redox activity of the salen-based ligand scaffold, the resulting complex was further investigated with respect to its electrochemical and spectroelectrochemical properties.

2. Results and Discussion

2.1. Synthesis and Characterization of the Complex

The synthesis of the target tetraphenylethylene-based ligand was designed to provide a rigid π -conjugated scaffold bearing multiple coordination sites suitable for subsequent coordination chemistry studies. To achieve this, a concise multistep synthetic strategy involving sequential halogenation, borylation, and palladium-catalyzed cross-coupling reactions [23–29] was employed to obtain aldehyde derivative **1**, as described previously [14]. Ligand **L** was subsequently obtained via a Schiff base condensation reaction between compound **1** and ethylenediamine under inert conditions in ethanol (Figure 2).

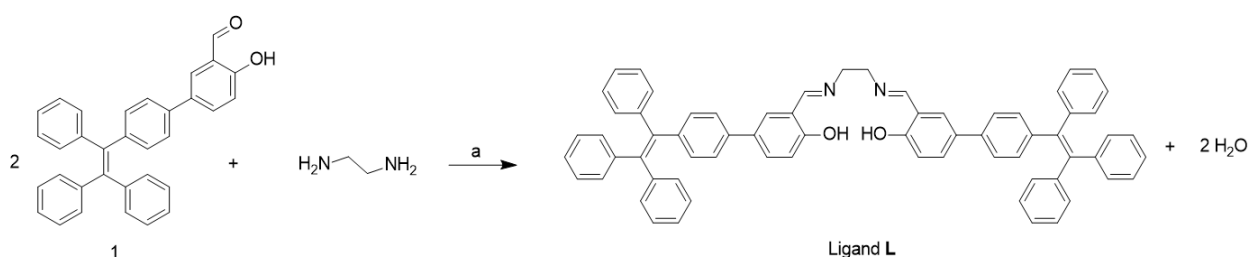


Figure 2. A synthesis scheme of ligand **L**; conditions: **a**. absolute ethanol, 70 °C, 48 h.

The reaction mixture was heated under reflux to promote efficient imine formation and ensure complete conversion of the aldehyde functionalities. The formation of the product led to a more rigid molecular architecture incorporating flexible aliphatic linkers derived from ethylenediamine, rather than an extended π -conjugated system. After completion of the reaction, the solution was concentrated under reduced pressure, and the crude product was precipitated by cooling in an ice bath to facilitate isolation of the organic product. The resulting yellow solid was collected, thoroughly washed with ethanol to remove residual starting materials and by-products, and dried under vacuum to afford ligand **L** in good yield. The obtained ligand features an N_2O_2 donor set composed of two imine nitrogen

atoms and two phenolic oxygen atoms, providing an effective binding motif for metal ion coordination in subsequent complexation studies.

The Fe(III) complex was synthesized via a template coordination approach using ligand **L** and iron(III) chloride in a mixed dichloromethane/acetonitrile medium under ambient conditions. After addition of the Fe(III) precursor to the ligand solution, an immediate color change to an intense red was observed, which suggested rapid coordination of the metal center and formation of the corresponding complex species in solution. The reaction mixture was subsequently stirred at room temperature for 24 h to ensure complete metal incorporation and stabilization of the coordination environment around the Fe(III) ion. Following completion of the reaction, the solution was concentrated under reduced pressure, and the product was precipitated with diethyl ether, affording the Fe(III) complex as a red solid. The obtained complex exhibited good stability under ambient conditions and remained readily soluble in common polar organic solvents, which facilitated its further characterization. The immediate appearance of an intense red-purple coloration upon addition of Fe(III) is consistent with coordination-driven charge-transfer processes commonly observed in Fe(III) Schiff base complexes [30,31] and additionally supports successful complex formation. The adopted synthetic strategy proved to be straightforward and efficient, providing the desired coordination compound in analytically pure form suitable for subsequent spectroscopic and structural investigations.

The ligand **L** and its corresponding Fe(III) complex were comprehensively characterized using high-resolution electrospray ionization mass spectrometry (HR-ESI-MS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Figures S2–S6). The combination of these analytical techniques provided detailed insight into the molecular composition of the obtained compounds, the coordination mode of the ligand, and the oxidation state of the metal centers. The HR-ESI-MS spectrum of ligand **L** displayed a prominent molecular ion peak at m/z 929.4102 (Figure S5), which was in excellent agreement with the calculated value for the proposed molecular formula. In the case of the Fe(III) complex, the mass spectrum revealed the formation of a species with the formula $[\text{FeL}]^+$ at m/z 982.3227 (Figure S6). However, the isotopic pattern of this signal corresponds to a mononuclear $[\text{FeL}]^+$ species rather than a dimeric $[\text{Fe}_2\text{L}_2]^{2+}$ assembly, suggesting that the dimer undergoes fragmentation under ESI-MS conditions. This behavior is commonly observed for coordination compounds of this type, where non-covalent or labile metal–ligand interactions can lead to dissociation in the gas phase during electrospray ionization [32].

Further structural information was obtained from FT-IR spectroscopy, which proved highly useful for evaluating the coordination behavior of the ligand and identifying characteristic metal–ligand interactions (Figure S4). In the FT-IR spectrum of ligand **L**, no distinct O–H stretching band in the region around $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ was observed. The absence of a well-defined phenolic O–H band can be attributed to strong intramolecular O–H $\cdots$ N hydrogen bonding, which is characteristic of Schiff base ligands derived from salicylaldehydes. This interaction leads to the formation of a chelated hydrogen-bonded O–H group, resulting in a very broad and often weak absorption in the $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ region, which may be significantly broadened or masked in the IR spectrum [33]. However, the presence of phenolic protons in the ligand structure was confirmed by ^1H NMR spectroscopy, which showed a characteristic downfield-shifted signal at $\delta = 13.44$ ppm (Figure S2), consistent with strong intramolecular O–H $\cdots$ N hydrogen bonding typically observed in salicylidene-derived Schiff base (salen-type) ligands [34]. Comparison of the FT-IR spectra of the free ligand and the Fe(III) complex revealed several significant changes associated with the coordination process. The $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching vibration of the imine group in the free ligand was observed at 1629 cm^{-1} . Upon coordination to the Fe(III) centers, this band shifted to lower wavenumbers and split into two distinct signals at 1620 and 1602 cm^{-1} . This

splitting is attributed to the formation of nonequivalent imine environments resulting from asymmetric coordination of the ligand to two Fe(III) centers, which is consistent with the crystallographically determined binuclear structure. The presence of a band at 820 cm^{-1} is attributed to Fe-O-Fe stretching vibrations [35].

While HR-ESI-MS and FT-IR analyses provide strong evidence for the formation of the target Fe(III) coordination compound and its proposed binding mode, unambiguous verification of its nuclearity and precise geometric structure was achieved through single-crystal X-ray diffraction analysis. The single crystal suitable for X-ray analysis was grown by slow diffusion of diethyl ether into the solution of the complex in acetonitrile. Figure 3 shows the perspective view of the complex molecule. The complex in the solid state is C_i -symmetrical (lying across the inversion center in the space group P-1), two-centered, and di-O-bridged. The Fe centers are six-coordinated in the distorted octahedral geometry (cf. Table 1 for the relevant geometrical parameters). In the crystal structure there are voids (Figure S1) which account for more than 21% of the unit cell volume, which are filled by the solvent guest–acetonitrile molecules.

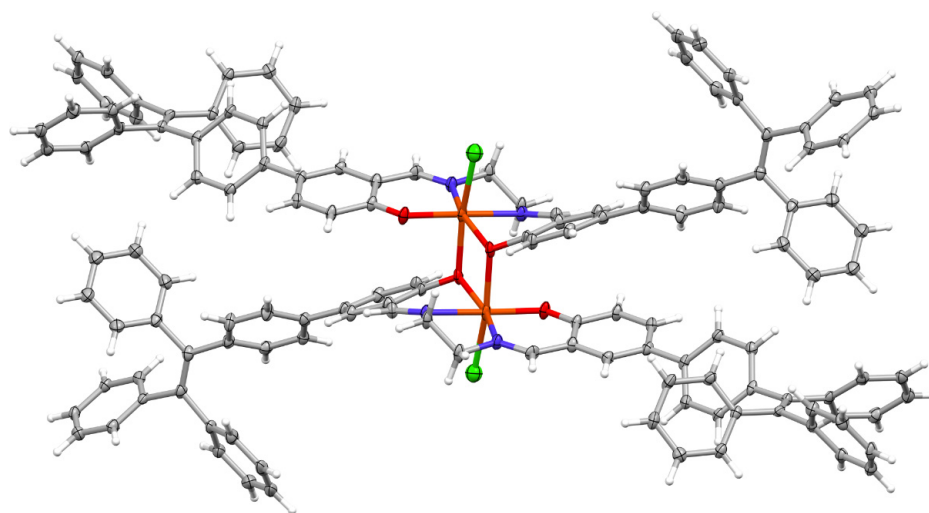


Figure 3. Perspective view of the Fe(III) complex. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level; hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary radii.

Table 1. Relevant geometric parameters (Å, °) with s.u.'s in parentheses. Symmetry codes: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

Fe1-N1	2.121(3)	Fe1-O7	1.899(3)
Fe1-N4	2.127(3)	Fe1-O40	2.005(2)
Fe1-O40 ⁱ	2.158(3)	Fe1-Cl1	2.3345(12)
N1-Fe1-O7	160.94(12)	N4-Fe1-O40	159.42(11)
Cl1-Fe1-O40 ⁱ	168.20(7)		

2.2. Electrochemical Investigation

To evaluate the potential usability of the compounds as electroactive materials, ligand **L** and the Fe(III) complex were investigated with respect to their electrochemical response to applied electrical stimuli. For this purpose, cyclic voltammetry experiments were performed using a three-electrode system consisting of a platinum working electrode ($\phi = 2\text{ mm}$), a non-aqueous silver Ag/Ag^+ reference electrode and a platinum wire as the counter electrode. An anhydrous and deaerated 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate in dry dichloromethane was used as the supporting electrolyte. All measured potentials were calibrated against the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) redox

couple [36], providing a consistent reference point for accurate comparison of the observed redox processes. The cyclic voltammograms of ligand **L** and the iron(III) complex are presented in Figure 4.

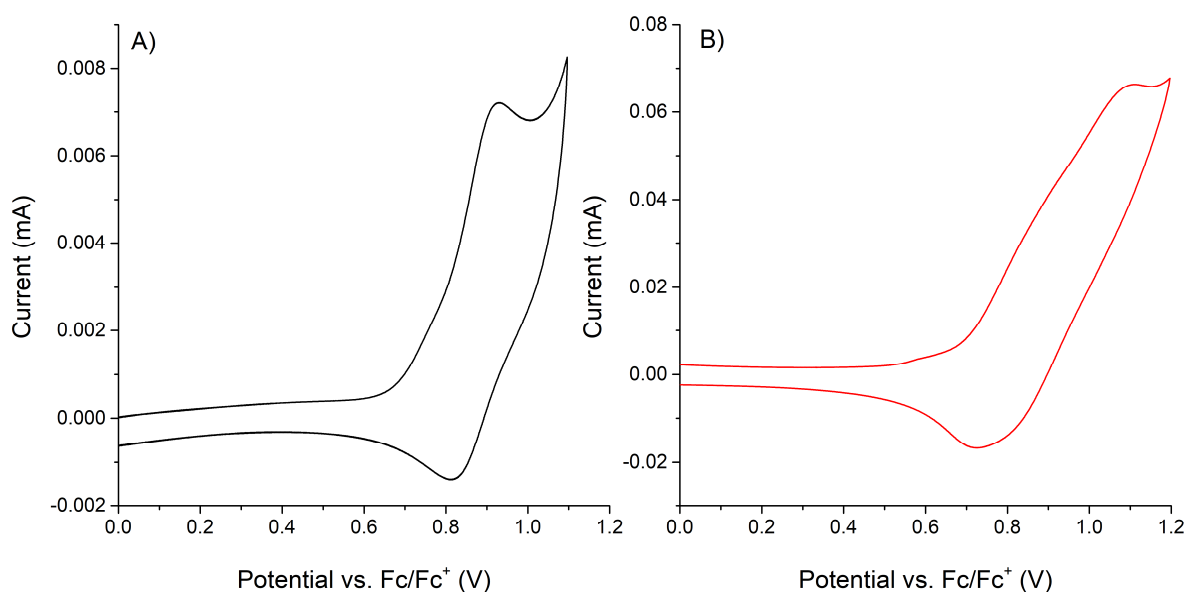


Figure 4. Cyclic voltammograms of the ligand **L** (A) and Fe(III) complex (B) measured in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane, using a three-electrode system, at a scan rate of 100 mV s^{−1}.

The electrochemical behavior of ligand **L** was investigated by cyclic voltammetry in dichloromethane containing 0.1 M TBAPF₆ as the supporting electrolyte. The voltammogram of free ligand **L** (Figure 4A) exhibited an anodic wave at $E_{pa} = +0.93$ V, accompanied by a corresponding cathodic signal at $E_{pc} = +0.81$ V, indicating a quasi-reversible redox process. This redox event can be attributed to a ligand-centered oxidation process involving the phenolate moieties of the salen-type framework, leading to the formation of a phenoxyl radical species. Notably, only a single redox couple was observed despite the presence of two phenolic donor groups within the ligand structure. According to the literature, electronically coupled phenolate units within salen-type frameworks typically undergo stepwise ligand-centered oxidation processes, resulting in two distinct redox processes. In contrast, the observation of only one oxidation wave suggests that the two phenolate centers in ligand **L** are electrochemically equivalent and exhibit negligible electronic communication. Consequently, oxidation of one phenolate unit does not significantly influence the redox behavior of the second one, indicating that the two redox-active sites behave independently. Such behavior is consistent with a limited degree of electronic delocalization across the ligand framework and the absence of efficient electronic coupling between the phenolate donor groups. This assignment was further confirmed by differential pulse voltammetry (DPV) (Figure S7A), which reproduced a single well-defined oxidation signal at the same potential, supporting the conclusion of electrochemically equivalent and non-interacting phenolate sites within the ligand.

The cyclic voltammogram recorded for the Fe(III) complex (Figure 4B) revealed a significantly different redox response compared to that of the free ligand. In the anodic region, a broad oxidation wave was observed at $E_{pa} = +1.10$ V, accompanied by a corresponding cathodic peak at $E_{pc} = +0.73$ V. The shape and width of this redox feature suggest the overlap of multiple closely spaced processes. This interpretation was confirmed by DPV measurements (Figure S7), which showed a single oxidation event for ligand **L**, while

two well-separated oxidation processes were resolved for the Fe(III) complex, demonstrating the splitting of the ligand-centered oxidation upon coordination. The splitting of the oxidation processes, in contrast to the single wave observed for the free ligand, indicates that coordination to Fe(III) modifies the electronic interaction between the coordinated phenolate moieties of the salen framework, leading to non-equivalent redox behavior of the donor groups upon metal binding. The first oxidation process can be assigned to the formation of a ligand-centered radical cation, whereas the second oxidation step corresponds to the generation of the dicationic species [14,18]. Within the investigated potential window, down to -1.0 V no well-defined or reversible Fe(III)/Fe(II) redox couple was observed. For Fe(III)-salen-type complexes, this process is typically located at significantly more negative potentials [37–39] than those commonly observed for iron complexes bearing other classes of ligands [40–45] and may therefore fall outside the accessible electrochemical window in acetonitrile or be obscured by ligand-centered processes.

Overall, the electrochemical data clearly demonstrates a transition from an electronically isolated ligand system in the free state to a metal-coordinated framework in which the phenolate units become electronically coupled. This coupling leads to a more complex, stepwise oxidation pattern and highlights the strong influence of Fe(III) coordination on the redox properties of the salen scaffold, while iron-centered redox chemistry was not observed within the investigated potential window.

In classical transition-metal salen complexes, electrochemical oxidation of the phenolate moieties frequently generates ligand-centered phenoxyl radicals, which may subsequently undergo intermolecular aryl-aryl (C-C) coupling, resulting in the formation of electroactive poly(salen) films on the electrode surface [46–48]. Such electropolymerization generally proceeds through the unsubstituted 5-position (para to the phenolate oxygen) of the salicylidene ring [49,50]. Consequently, the availability of these reactive positions plays a decisive role in determining whether oxidative polymerization can occur [51]. In the present ligand framework, the salicylidene rings are substituted with bulky tetraphenylethylene groups, which block the principal coupling sites and sterically hinder intermolecular C-C bond formation. This design strategy was previously shown to suppress electropolymerization in the analogous Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes based on the same ligand scaffold, for which repeated cyclic voltammetry experiments revealed no evidence of polymer film growth [14]. Although analogous electropolymerization studies were not performed for the Fe(III) complex described herein, its identical ligand architecture suggests that the sterically blocked coupling positions should likewise disfavor oxidative polymer growth.

2.3. Spectroelectrochemical Properties

To investigate the electrochromic behavior of the synthesized ligand and complex, spectroelectrochemical tests were performed, as shown in Figures S8 and 5. The data demonstrates that the color and electrochemical response of the compounds change significantly upon complexation and the addition of iron(III) ions. They display distinctive color changes when an external electric potential is applied. All tests were performed in a solution of 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) dissolved in dichloromethane, which served as both the supporting electrolyte and the solvent.

For ligand **L** (Figure S8), the UV-Vis spectrum in the neutral state is dominated by absorption bands at 290 nm and 330 nm, which are characteristic of π - π^* and intraligand charge-transfer transitions of the unoxidized system (Figure S8) [18,52]. Upon gradual increase of the applied anodic potential, only minor changes in the UV-Vis spectra were observed. These changes were limited to slight variations in the intensity of the absorption bands and did not result in any noticeable shift of the absorption maxima or affect the

observed color of the solution. The spectroelectrochemical data therefore indicate that oxidation of the ligand proceeds with only subtle modifications of its electronic structure under the applied experimental conditions.

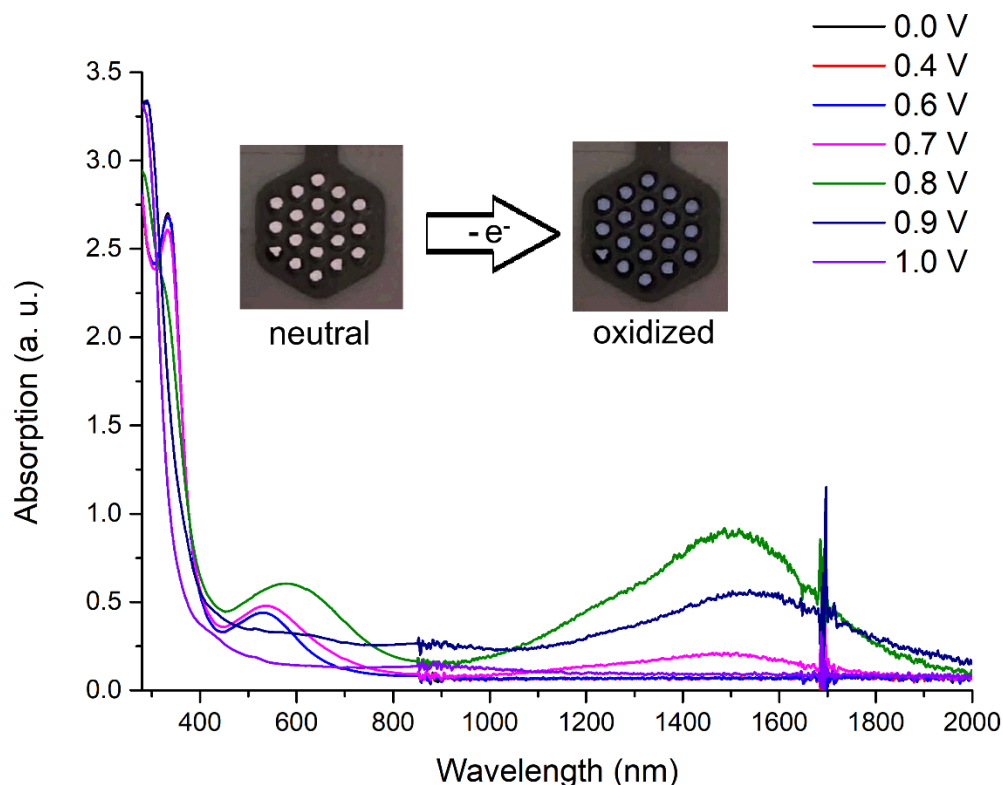


Figure 5. Spectroelectrochemistry of the Fe(III) complex recorded in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte, referenced to the Fc/Fc⁺ redox couple, together with photographs illustrating the corresponding color changes of the different redox states.

For the Fe(III) complex (Figure 5), the spectroelectrochemical response differs markedly from that of the free ligand and reflects the influence of metal coordination on the electronic structure of the salen framework. In the neutral state, the absorption spectrum is characterized by two main bands at 334 nm and 530 nm. The band at 334 nm is attributed predominantly to ligand-centered π - π^* and intraligand charge-transfer transitions, whereas the band at 530 nm is assigned to ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) transitions involving electron donation from the phenolate oxygen atoms to the Fe(III) center and/or ligand-field related transitions typical for Fe(III)-salen-type coordination environments [53,54]. Upon progressive anodic polarization, significant spectral changes are observed. The intensity of the band at 334 nm gradually decreases, accompanied by the emergence of a new absorption feature at approximately 290 nm, indicating a redistribution of the ligand-centered electronic structure upon oxidation. Concurrently, a broad absorption band appears in the near-infrared (NIR) region at ca. 1500 nm, which suggests the formation of ligand-centered radical species generated during the one-electron oxidation process. These spectral changes are consistent with intervalence-like ligand-centered charge-transfer transitions, suggesting enhanced electronic delocalization within the oxidized ligand framework. The appearance of new absorption features in the 400–500 nm region and in the NIR range is consistent with the assignment of the spectroelectrochemical processes observed at the first anodic wave in the voltammetric response. In addition, the band initially observed at 530 nm undergoes a noticeable bathochromic shift and broadening, moving to approximately 585 nm. This red shift suggests a change in the electronic environment of the Fe(III) center and

increased delocalization within the metal–ligand framework upon oxidation, consistent with the formation of an oxidized, more electronically coupled system. The overall spectral evolution is accompanied by a pronounced and visually observable color change of the solution from red in the neutral state to blue upon oxidation, consistent with the formation of the oxidized, radical-containing species.

Comparison with previously reported dinuclear iron Schiff base and related metal-phenoxide systems shows that their redox chemistry can involve metal-centered changes in the iron oxidation states as well as ligand-centered oxidation of coordinated phenoxide units [55–57]. In bis(phenoxo)-bridged diiron complexes, the Fe_2O_2 core provides a pathway for magnetic exchange and electronic communication between the two iron sites [56,58]. Such communication becomes particularly evident upon formation of mixed-valence Fe(III)Fe(II) species, which may exhibit either valence-trapped or valence-delocalized electronic structures depending on the ligand architecture and donor environment [55,57,59]. In the present complex, the near-infrared absorption generated upon oxidation is therefore consistent with the formation of an electronically coupled oxidized ligand state. Although the combined electrochemical and spectroelectrochemical data support this interpretation, complementary EPR spectroscopy and/or computational studies would provide additional confirmation of the electronic structure of the oxidized species. However, despite these well-established ligand-centered processes and occasional metal-involved redox chemistry, the formation of strongly delocalized intervalence charge–transfer states extending into the near-infrared region remains uncommon in classical Fe(III)-salen systems [22].

2.4. Accession Codes

CCDC 2524692 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif (accessed on 20 July 2026), or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

3. Materials and Methods

3.1. Crystal Data

$\text{C}_{136}\text{H}_{100}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 6(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$, $M_r = 2283.12$, triclinic, $P-1$, $a = 9.1526(4) \text{ \AA}$, $b = 14.1551(7) \text{ \AA}$, $c = 24.4291(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.687(3)^\circ$, $\beta = 96.638(3)^\circ$, $\gamma = 104.288(3)^\circ$, $V = 2993.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_x = 1.267 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000) = 1194$, $\mu = 2.834 \text{ cm}^{-1}$, 35,635 reflection collected, 10,765 symmetry independent ($R_{\text{int}} = 3.79\%$), 9146 with $I > 2\sigma(I)$. Final $R [I > 2\sigma(I)] = 0.0710$, $wR2 [I > 2\sigma(I)] = 0.1483$, $R [\text{all reflections}] = 0.0907$, $wR2 [\text{all reflections}] = 0.1636$, $S = 1.089$, $(\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}) = 1.53/-0.81 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. CCDC deposition number: 2524692.

3.2. Synthetic Procedures

Salicylaldehyde derivative **1** was obtained as described previously [14].

Ligand L

Compound **1** (50 mg, 0.11 mmol) was placed in a single-neck round-bottom flask. The system was evacuated and backfilled with argon to establish an inert atmosphere. Absolute ethanol (20 mL) was then added, and the mixture was heated to 30°C to ensure complete dissolution of the substrate. Subsequently, ethylenediamine (3.69 μL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at 70°C for 48 h. After completion, the solvent was removed under reduced pressure, and the resulting residue was poured onto ice. The precipitated solid was collected by centrifugation, washed several times with ethanol, and dried in a vacuum desiccator. Ligand **L** was obtained as a yellow solid (40 mg, yield:

78%). ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 13.44 (s, 2H), 8.64 (s, 2H), 7.73 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 8.6, 2.4 Hz, 2H), 7.43–7.38 (m, 4H), 7.19–7.07 (m, 18H), 7.05–7.00 (m, 12H), 6.99–6.95 (m, 4H), 6.90 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.94 (s, 4H) ppm. ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ 167.0, 160.3, 143.2, 143.2, 143.2, 141.6, 140.6, 140.1, 137.1, 131.3, 130.7, 130.6, 130.4, 129.8, 129.4, 127.9, 127.8, 127.8, 126.6, 126.6, 126.5, 125.2, 118.7, 117.1, 58.7 ppm. HR-ESI-MS: m/z calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2$ [L]: 929.4062 found 929.4102; ATR-FT-IR: $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 3078, 3052, 3023; $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$ 1629; $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ 1592, 1558, 1545; $\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{C=N})$ 1481, 1440, 1366; $\nu(\text{C-O})_{\text{phenolate}}$ 1297, 1278; $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ 1177, 1128; $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 856, 824, 811; $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 779, 768, 745, 690, 633, 617, 600 cm^{-1} . Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2$ calcd. C, 87.90; H, 5.64; N, 3.01; found C, 87.92; H, 5.67; N, 3.02.

3.3. Fe(III) Complex

Ligand **L** (11 mg, 0.012 mmol) was introduced into a single-neck round-bottom flask and dissolved in 3 mL of a dichloromethane/acetonitrile mixture (1:1, v/v). After complete dissolution of the ligand, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.8 mg, 0.010 mmol) was added. Upon addition of the iron(III) salt, the solution turned red. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h. The final product was isolated by concentrating the reaction mixture under reduced pressure, followed by precipitation with diethyl ether. A red solid corresponding to the Fe(III) complex was obtained (11 mg, yield 87%). HR-ESI-MS: m/z calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{FeN}_2\text{O}_2^+$: 982.3217; found: 982.3227. ATR-FT-IR: $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 3019, 3009; $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$ 1620, 1602; $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ 1602, 1539, 1533; $\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{C=N})$ 1491, 1465, 1443, 1378; $\nu(\text{C-O})_{\text{phenolate}}$ 1311, 1278; $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ 1177, 1074, 1032, 1016; $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 851, 836; $\nu(\text{Fe-O-Fe})$ 820; $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 774, 763, 759, 697, 633, 617, 600 cm^{-1} . Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{136}\text{H}_{100}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4$ calcd. C, 80.19; H, 4.95; N, 2.75; found C, 80.21; H, 4.90; N, 2.74.

4. Conclusions

A tetraphenylethylene-based salen-type Schiff base ligand and its di- μ -phenoxo-bridged dinuclear Fe(III) complex were successfully synthesized and structurally characterized. The combination of single-crystal X-ray diffraction, electrochemical analysis, and spectroelectrochemical measurements provides a comprehensive understanding of their redox and electronic properties.

The key novelty of this work lies in demonstrating that incorporation of a rigid tetraphenylethylene framework into a salen-type ligand, together with formation of a di- μ -phenoxo-bridged Fe(III) dimer, induces coordination-controlled intraligand electronic communication that is not observed in the corresponding free ligand. In contrast to previously reported Fe(III)-salen systems, in which ligand-centered oxidation is often observed without clearly resolved differentiation of the two phenolate redox sites, the present system displays a clear splitting of oxidation events upon metal coordination, evidencing the generation of non-equivalent redox centers and enhanced intraligand coupling. Spectroelectrochemical studies further reveal the formation of phenoxyl radical species and intervalence charge-transfer transitions in the near-infrared region, accompanied by a pronounced and reversible electrochromic response. These features highlight a direct correlation between ligand architecture, nuclearity, and redox behavior in Fe(III)-salen systems.

Overall, this study provides new insight into how extended π -conjugated salen frameworks and di- μ -phenoxo-bridged dimer formation can be used to modulate intraligand electronic interactions and redox properties. These findings expand the current understanding of structure–electronic property relationships in Fe(III)-salen coordination chemistry and may guide the rational design of next-generation redox-active and electrochromic molecular materials.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms27156714/s1>. References [60–62] are cited in the Supplementary Materials.

Author Contributions: S.N.: Investigation, Writing, Funding Acquisition, Project Administration; M.B.: Investigation, Writing; M.K.: Investigation, Writing, Visualization; M.W.-C.: Conceptualization, Methodology, Investigation, Resources, Writing—Review and Editing, Visualization, Supervision. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Project funded by the Ministry of Education and Science under the “Pearls of Science” program, no. PN/01/0202/2022.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre under deposition number CCDC 2524692. Copies of these data may be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; or at <https://www.ccdc.cam.ac.uk>. The original contributions presented in this study are included in the article/Supplementary Materials. Further inquiries can be directed to the corresponding author.

Acknowledgments: Sergiusz Napierała is a scholarship holder of the Adam Mickiewicz University Foundation in Poznań for the academic year 2025/2026.

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

References

1. Cozzi, P.G. Metal–Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Canali, L.; Sherrington, D.C. Utilisation of Homogeneous and Supported Chiral Metal(Salen) Complexes in Asymmetric Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85–93. [[CrossRef](#)]
3. Jacobsen, E.N. Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Katsuki, T. Catalytic Asymmetric Oxidations Using Optically Active (Salen)Manganese(III) Complexes as Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189–214. [[CrossRef](#)]
5. Duan, R.; Hu, C.; Li, X.; Pang, X.; Sun, Z.; Chen, X.; Wang, X. Air-Stable Salen–Iron Complexes: Stereoselective Catalysts for Lactide and ϵ -Caprolactone Polymerization through in Situ Initiation. *Macromolecules* **2017**, *50*, 9188–9195. [[CrossRef](#)]
6. Cristóvão, B.; Osypiuk, D.; Bartyzel, A. Exploration of Ruthenium(II/III/VI)–Salen Complexes: From Synthesis to Functional Applications. *Molecules* **2025**, *30*, 3494. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. McCabe, C.A.; Mitchell, A.L.; Bonitatibus, P.J.; Dinolfo, P.H. Ligand-Dependent Redox-Coupled Spin Crossover of a Five Coordinate Cobalt Salen Complex. *Inorg. Chim. Acta* **2025**, *577*, 122459. [[CrossRef](#)]
8. Kubo, K.; Shiga, T.; Yamamoto, T.; Tajima, A.; Moriwaki, T.; Ikemoto, Y.; Yamashita, M.; Sessini, E.; Mercuri, M.L.; Deplano, P.; et al. Electronic State of a Conducting Single Molecule Magnet Based on Mn–Salen Type and Ni–Dithiolene Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9337–9344. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Koyama, K.; Iijima, K.; Yoo, D.; Mori, T. Transistor Properties of Salen-Type Metal Complexes. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 29603–29609. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Freire, C.; Nunes, M.; Pereira, C.; Fernandes, D.M.; Peixoto, A.F.; Rocha, M. Metallo(Salen) Complexes as Versatile Building Blocks for the Fabrication of Molecular Materials and Devices with Tuned Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *394*, 104–134. [[CrossRef](#)]
11. Rigamonti, L.; Zardi, P.; Carlino, S.; Demartin, F.; Castellano, C.; Pigani, L.; Ponti, A.; Ferretti, A.M.; Pasini, A. Selective Formation, Reactivity, Redox and Magnetic Properties of Mn(III) and Fe(III) Dinuclear Complexes with Shortened Salen-Type Schiff Base Ligands. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 7882. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Sivasubramanian, V.K.; Ganesan, M.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R. Iron(III)–Salen Complexes as Enzyme Models: Mechanistic Study of Oxo(Salen)Iron Complexes Oxygenation of Organic Sulfides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1506–1514. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Ghanbari, Z.; Housaindokht, M.R.; Izadyar, M.; Bozorgmehr, M.R.; Eshtiaagh-Hosseini, H.; Bahrami, A.R.; Matin, M.M.; Khoshkholgh, M.J. Structure-Activity Relationship for Fe(III)–Salen-Like Complexes as Potent Anticancer Agents. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, 745649. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

14. Napierała, S.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Tetraphenylethylene-Substituted Salen Complexes of Cu(II), Zn(II), and Ni(II): Structural, Photophysical, Electrochromic and Electrofluorochromic Properties. *J. Mol. Liq.* **2026**, *456*, 129643. [\[CrossRef\]](#)
15. Li, D.-M.; Zuo, R.; Wang, J.; Le, Z. The Designs and Applications of Tetraphenylethylene Macrocycles and Cages. *Chem.-Eur. J.* **2025**, *31*, e202403715. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
16. Villa, M.; Ceroni, P.; Fermi, A. Tetrachromophoric Systems Based on Rigid Tetraphenylmethane (TPM) and Tetraphenylethylene (TPE) Scaffolds. *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202100558. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
17. Wang, S.-C.; Pan, Q.; Pan, M. Tailored Synthetic Strategies for Tetraphenylethylene-Based Metal–Organic Frameworks: Design, Construction, and Control. *Chem. Synth.* **2025**, *5*, 85. [\[CrossRef\]](#)
18. Clarke, R.M.; Herasymchuk, K.; Storr, T. Electronic Structure Elucidation in Oxidized Metal–Salen Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 67–82. [\[CrossRef\]](#)
19. Middya, P.; Konar, A.; Chattopadhyay, S. An Overview of the Synthesis, Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Iron Complexes with Salen Type Schiff Base Ligands. *J. Mol. Struct.* **2024**, *1317*, 139056. [\[CrossRef\]](#)
20. Shutilov, I.D.; Volodin, P.A.; Ovsyannikov, A.S.; Pyataev, A.V.; Frantsuzova, L.V.; Gerasimova, D.P.; Khamatgalimov, A.R.; Solovieva, S.E.; Antipin, I.S. Intermolecular π -Stacking Stabilization of a New High-M/L-Ratio Coordination Motif for a Dinuclear Fe(III) Complex Supported by a “Salen-Type” Schiff Base Derivative of *o*-Xylylenediamine. *Dalton Trans.* **2025**, *54*, 10222–10226. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
21. Yu, F.; Cao, Z.-H.; Ge, J.-Y.; Sun, Y.-C.; Ouyang, Z.-W.; Zuo, J.-L.; Wang, Z.; Kurmoo, M. Magnetostructural Relationship for μ_2 -Phenoxido Bridged Ferric Dimers. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4317–4324. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
22. Miomandre, F.; Audebert, P.; Maumy, M.; Uhl, L. Electrochemical Behaviour of Iron(III) Salen and Poly(Iron–Salen). Application to the Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide and Oxygen. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *516*, 66–72. [\[CrossRef\]](#)
23. Xu, B.; Chi, Z.; Zhang, X.; Li, H.; Chen, C.; Liu, S.; Zhang, Y.; Xu, J. A New Ligand and Its Complex with Multi-Stimuli-Responsive and Aggregation-Induced Emission Effects. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11080–11082. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Talloj, S.K.; Mohammed, M.; Lin, H.-C. Construction of Self-Assembled Nanostructure-Based Tetraphenylethylene Dipeptides: Supramolecular Nanobelts as Biomimetic Hydrogels for Cell Adhesion and Proliferation. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 7483–7493. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Chan, C.Y.K.; Lam, J.W.Y.; Zhao, Z.; Deng, C.; Chen, S.; Lu, P.; Sung, H.H.Y.; Kwok, H.S.; Ma, Y.; Williams, I.D.; et al. A Facile Approach to Highly Efficient and Thermally Stable Solid-State Emitters: Knitting up AIE-Active TPE Luminogens by Aryl Linkers. *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 949–958. [\[CrossRef\]](#)
26. Hu, R.; Maldonado, J.L.; Rodriguez, M.; Deng, C.; Jim, C.K.W.; Lam, J.W.Y.; Yuen, M.M.F.; Ramos-Ortiz, G.; Tang, B.Z. Lumino-genic Materials Constructed from Tetraphenylethene Building Blocks: Synthesis, Aggregation-Induced Emission, Two-Photon Absorption, Light Refraction, and Explosive Detection. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 232–240. [\[CrossRef\]](#)
27. Biesen, L.; May, L.; Nirmalanathan-Budau, N.; Hoffmann, K.; Resch-Genger, U.; Müller, T.J.J. Communication of Bichromophore Emission upon Aggregation—Aroyl-S,N-Ketene Acetals as Multifunctional Sensor Merocyanines. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 13426–13434. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Yu, Q.; Su, X.; Zhang, T.; Zhang, Y.-M.; Li, M.; Liu, Y.; Zhang, S.X.-A. Non-Invasive Fluorescence Switch in Polymer Films Based on Spiropyran-Photoacid Modified TPE. *J. Mater. Chem. C Mater.* **2018**, *6*, 2113–2122. [\[CrossRef\]](#)
29. Jiang, T.; Fan, Y.; Lu, J.-H.; Huang, C.; Zhu, B.-X. Two AIE-Active Schiff Base Fluorescent Probes for Highly Selective Recognition of Cu^{2+} Ions. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2024**, *322*, 124827. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
30. Soufeena, P.P.; Aravindakshan, K.K. Antipyrine Derived Schiff Base: A Colorimetric Sensor for Fe(III) and “Turn-on” Fluorescent Sensor for Al(III). *J. Lumin.* **2019**, *205*, 400–405. [\[CrossRef\]](#)
31. Choi, Y.W.; Park, G.J.; Na, Y.J.; Jo, H.Y.; Lee, S.A.; You, G.R.; Kim, C. A Single Schiff Base Molecule for Recognizing Multiple Metal Ions: A Fluorescence Sensor for Zn(II) and Al(III) and Colorimetric Sensor for Fe(II) and Fe(III). *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *194*, 343–352. [\[CrossRef\]](#)
32. Gozet, T.; Huynh, L.; Bohme, D.K. Generation and Dissociation of Oxygen- and Chloride-bridged Iron(III) and Manganese(III) Tetraphenylporphyrin Dimer Ions in the Gas Phase. *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 35–42. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Danilova, J.S.; Avdoshenko, S.M.; Karushev, M.P.; Timonov, A.M.; Dmitrieva, E. Infrared Spectroscopic Study of Nickel Complexes with Salen-Type Ligands and Their Polymers. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1241*, 130668. [\[CrossRef\]](#)
34. Makal, A.; Schilf, W.; Kamiński, B.; Szady-Chelmieniecka, A.; Grech, E.; Woźniak, K. Hydrogen Bonding in Schiff Bases—NMR, Structural and Experimental Charge Density Studies. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 421–430. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
35. Bocian, A.; Napierała, S.; Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M.; Patroniak, V. The First Example of an Asymmetrical μ -Oxo Bridged Dinuclear Iron Complex with a Terpyridine Ligand. *N. J. Chem.* **2019**, *43*, 12650–12656. [\[CrossRef\]](#)
36. Connelly, N.G.; Geiger, W.E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
37. Costes, J.-P.; Tommasino, J.-B.; Carré, B.; Soulet, F.; Fabre, P.-L. Electrochemical Studies of Iron(III) Schiff Base Complexes—II. Dimeric μ -OXO[FeIII(N₂O₂)]₂O Complexes. *Polyhedron* **1995**, *14*, 771–780. [\[CrossRef\]](#)

38. Descher, H.; Strich, S.L.; Hermann, M.; Enoch, P.; Kircher, B.; Gust, R. Investigations on the Influence of the Axial Ligand in [Salophene]Iron(III) Complexes on Biological Activity and Redox Behavior. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 2173. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
39. Chantarojsiri, T.; Ziller, J.W.; Yang, J.Y. Incorporation of Redox-Inactive Cations Promotes Iron Catalyzed Aerobic C–H Oxidation at Mild Potentials. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2567–2574. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
40. Ferreira, H.; von Eschwege, K.G.; Conradie, J. Electronic Properties of Fe Charge Transfer Complexes—A Combined Experimental and Theoretical Approach. *Electrochim. Acta* **2016**, *216*, 339–346. [\[CrossRef\]](#)
41. 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. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
42. 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. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
43. 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*, 50858–50867. [\[CrossRef\]](#)
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. [\[CrossRef\]](#)
45. Napierała, S.; Muras, K.; Dutkiewicz, G.; Wałęsa-Chorab, M. Reductive Electropolymerization and Electrochromism of Iron(II) Complex with Styrene-Based Ligand. *Materials* **2021**, *14*, 4831. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
46. Łepicka, K.; Pieta, P.; Francius, G.; Walcarius, A.; Kutner, W. Structure-Reactivity Requirements with Respect to Nickel-Salen Based Polymers for Enhanced Electrochemical Stability. *Electrochim. Acta* **2019**, *315*, 75–83. [\[CrossRef\]](#)
47. Polozhentseva, J.; Novozhilova, M.; Karushev, M. Reversible Redox Processes in Polymer of Unmetalated Salen-Type Ligand: Combined Electrochemical in Situ Studies and Direct Comparison with Corresponding Nickel Metallopolymer. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 1795. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
48. Novoselova, J.; Lukyanov, D.A.; Nenova, A.V.; Koziakova, A.V.; Glumov, O.V.; Alekseeva, E.V.; Levin, O.V. A Breakthrough in the Processability of NiSalen Polymers: Chemical Polymerization of NiSalens. *ACS Appl. Energy Mater.* **2025**, *8*, 15811–15820. [\[CrossRef\]](#)
49. Tomczyk, D.; Bukowski, W.; Bester, K.; Urbaniak, P.; Seliger, P.; Andrijewski, G.; Skrzypek, S. The Mechanism of Electropolymerization of Nickel(II) Salen Type Complexes. *N. J. Chem.* **2017**, *41*, 2112–2123. [\[CrossRef\]](#)
50. Korusenko, P.M.; Petrova, O.V.; Vereshchagin, A.A.; Levin, O.V.; Khramov, E.V.; Chumakov, R.G.; Soldatov, M.A.; Katin, K.P.; Konev, A.S.; Vinogradov, A.S. The Structure of the NiO₂N₂ Coordination Center in the [Ni(Salen)] Complex and Its Polymer: A Comparative Study by X-Ray Absorption Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, *27*, 15080–15098. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
51. Tomczyk, D.; Bukowski, W.; Bester, K. Redox Processes in the Solution of Ni(II) Complex with Salen Type Ligand and in the Polymer Films. *Electrochim. Acta* **2018**, *267*, 181–194. [\[CrossRef\]](#)
52. Kaczmarek, M.T.; Skrobanska, M.; Zabiszak, M.; Wałęsa-Chorab, M.; Kubicki, M.; Jastrzab, R. Coordination Properties of N,N'-Bis(5-Methylsalicylidene)-2-Hydroxy-1,3-Propanediamine with d- and f-Electron Ions: Crystal Structure, Stability in Solution, Spectroscopic and Spectroelectrochemical Studies. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 30994–31007. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
53. Lanznaster, M.; Neves, A.; Bortoluzzi, A.J.; Szpoganicz, B.; Schwingel, E. New Fe^{III} Zn^{II} Complex Containing a Single Terminal Fe–O_{phenolate} Bond as a Structural and Functional Model for the Active Site of Red Kidney Bean Purple Acid Phosphatase. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5641–5643. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
54. Usman, M.; Hussein, M.A.T.; Kandiel, T.A.; Yamani, Z.H.; Shaikh, M.N. Catalytic Ammonia Oxidation Mediated by High-Spin Fe(III) Complex: Combined Experimental and DFT Study. *Catal. Sci. Technol.* **2026**, *16*, 124–136. [\[CrossRef\]](#)
55. Surerus, K.K.; Munck, E.; Snyder, B.S.; Holm, R.H. A Binuclear Mixed-Valence Ferromagnetic Iron System with an S = 9/2 Ground State and Valence Trapped and Detrapped States. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5501–5502. [\[CrossRef\]](#)
56. Snyder, B.S.; Patterson, G.S.; Abrahamson, A.J.; Holm, R.H. Binuclear Iron System Ferromagnetic in Three Oxidation States: Synthesis, Structures, and Electronic Aspects of Molecules with a Fe₂(OR)₂ Bridge Unit Containing Fe(III,III), Fe(III,II), and Fe(II,II). *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5214–5223. [\[CrossRef\]](#)
57. Dutta, S.K.; Ensling, J.; Werner, R.; Flörke, U.; Haase, W.; Gülich, P.; Nag, K. Valence-Delocalized and Valence-Trapped Fe^{II}Fe^{III} Complexes: Drastic Influence of the Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 152–155. [\[CrossRef\]](#)
58. Hendrich, M.P.; Day, E.P.; Wang, C.-P.; Synder, B.S.; Holm, R.H.; Munck, E. Ground-State Electronic Structures of Binuclear Iron(II) Sites: Experimental Protocol and a Consistent Description of Moessbauer, EPR, and Magnetization Measurements of the Bis(Phenolate)-Bridged Complex [Fe₂(Salmp)₂]²⁻. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2848–2856. [\[CrossRef\]](#)
59. Hazra, S.; Sasmal, S.; Fleck, M.; Grandjean, F.; Sougrati, M.T.; Ghosh, M.; Harris, T.D.; Bonville, P.; Long, G.J.; Mohanta, S. Slow Magnetic Relaxation and Electron Delocalization in an S = 9/2 Iron(II/III) Complex with Two Crystallographically Inequivalent Iron Sites. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 174507. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
60. Rigaku Oxford Diffraction. *CrysAlis PRO*, Version 1.171.41.113a; Rigaku Corporation: Oxford, UK, 2021.

61. Sheldrick, G.M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
62. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

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

Electrochromic Behavior of a Di- μ -Phenoxo-Bridged Iron(III) Salen-Based Complex: A Combined Electrochemical and Spectroelectrochemical Study

Sergiusz Napierała, Mateusz Bogusławski, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab*

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

Poznań, Poland

* Correspondence: mchorab@amu.edu.pl

Table of content

Experimental section.....	3
X-ray crystallography	4
Figure S1. Voids in the structure 1 (after removing toluene molecule) as seen along b-direction. 5	
Figure S2. ^1H NMR spectrum of ligand L measured in DMSO-d_6	5
Figure S3. ^{13}C NMR spectrum of ligand L measured in DMSO-d_6	6
Figure S4. ATR-FT-IR of ligand L (black) and Fe(III) complex (red)	6
Figure S5. HR-ESI-MS of ligand L.	7
Figure S6. HR-ESI-MS of iron(III) complex.....	7
Figure S7. DPV curves of the lined L (A) and Fe(III) complex (B).....	8
Figure S8. Spectroelectrochemistry of the ligand L measured in an anhydrous 0.1 M solution of TBAPF ₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte versus Fc/Fc ⁺ with a photograph of the corresponding redox state color.	8

Experimental section

Material and methods:

All reagents and solvents were obtained from commercial suppliers (Aldrich and Fluorochem) and applied directly without further purification. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance NEO 600 MHz instrument (Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Germany). Chemical shifts (δ) are expressed in ppm and referenced to the residual proton peaks of the corresponding deuterated solvents (DMSO- d_6 : 2.50 ppm). High-resolution mass spectra were collected in positive ionization mode using a QTOF Impact HD mass spectrometer (Impact HD Bruker, Bruker Daltonics, Bremen, Germany). UV-Vis-NIR absorption measurements were carried out with a Jasco V-770 spectrophotometer (JASCO Corporation, Tokyo, Japan). FT-IR spectra were acquired on a Bruker FT-IR INVENIO R spectrophotometer (Ettlingen, Germany).

Electrochemical experiments were performed using a multichannel BioLogic VSP potentiostat (BioLogic Science Instruments SAS, Seyssinet-Pariset, France) in anhydrous dichloromethane containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as the supporting electrolyte. Prior to use, dichloromethane was dried over activated 4 Å molecular sieves and thoroughly degassed by purging with argon for 20 min. Electrochemical measurements were carried out under an inert argon atmosphere. A platinum disk electrode functioned as the working electrode, a platinum wire served as the counter electrode, and a non-aqueous Ag/Ag⁺ electrode was employed as the reference. Spectroelectrochemical measurements were conducted with the same potentiostat interfaced with a Jasco V-770 UV-Vis-NIR spectrometer (JASCO Corporation, Tokyo, Japan). For spectroelectrochemical measurements, a commercially available honeycomb platinum working electrode (Pine Research Instrumentation, Inc., Durham, NC, USA) was employed together with a non-aqueous Ag/Ag⁺ reference electrode. The honeycomb electrode is a platinum mesh working electrode arranged in a honeycomb geometry on a support, which leaves a large fraction of the optical path unobstructed and enables simultaneous electrochemical control and in situ UV-Vis-NIR spectral acquisition through the cell. In this configuration, the incident light passes through the open areas of the mesh rather than through a bulk metal surface. The platinum electrode itself remained visually unchanged throughout the applied potential range and did not contribute to the observed color changes. Consequently, the spectral and visual changes reported in this work originate exclusively from redox transformations of the dissolved analyte. Ag/Ag⁺ reference

electrode was prepared by inserting a polished silver wire into a glass capillary equipped with a porous frit and filled with an acetonitrile solution containing 0.01 M AgNO₃ and 0.1 M TBAP.

X-ray crystallography

Diffraction data were collected by the ω - and ϕ -scan technique, at 100(1) K, using graphite-monochromated CuK α radiation ($\lambda=1.54178$ Å), on Bruker D8 Quest four-circle diffractometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany). The data were corrected for Lorentz-polarization as well as for absorption effects.[1] Precise unit-cell parameters were determined by a least-squares fit of the reflections of the highest intensity, chosen from the whole experiment. The structures were solved with SHELXT[2] and refined with the full-matrix least-squares procedure on F^2 by SHELXL.[3] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined as ‘riding model’ with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for methyl groups) times U_{eq} of appropriate carrier atoms. The structure contained the residual electron density in the voids, three solvent – acetonitrile molecules have been successfully modelled, but for the other the attempts were unsuccessful, so the SQUEEZE procedure was applied, and the results suggest presence of another highly disordered acetonitrile molecule in the asymmetric part of the unit cell.

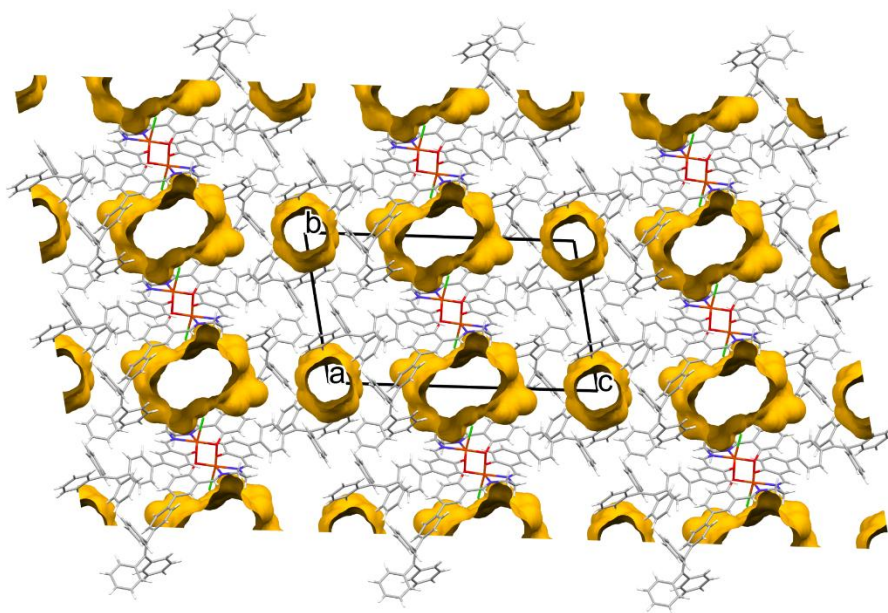


Figure S1. Voids in the structure 1 (after removing toluene molecule) as seen along b-direction.

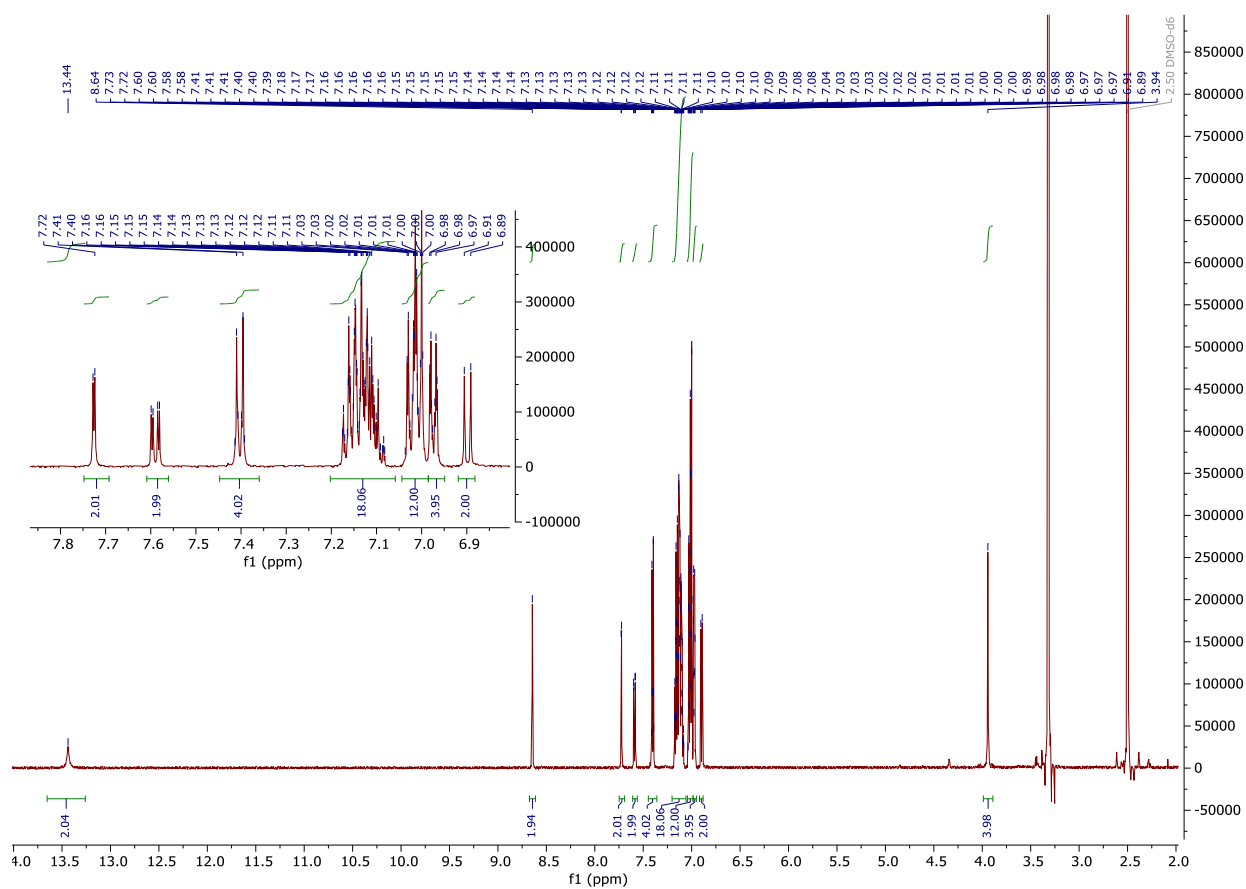


Figure S2. ^1H NMR spectrum of ligand **L** measured in DMSO-d_6 .

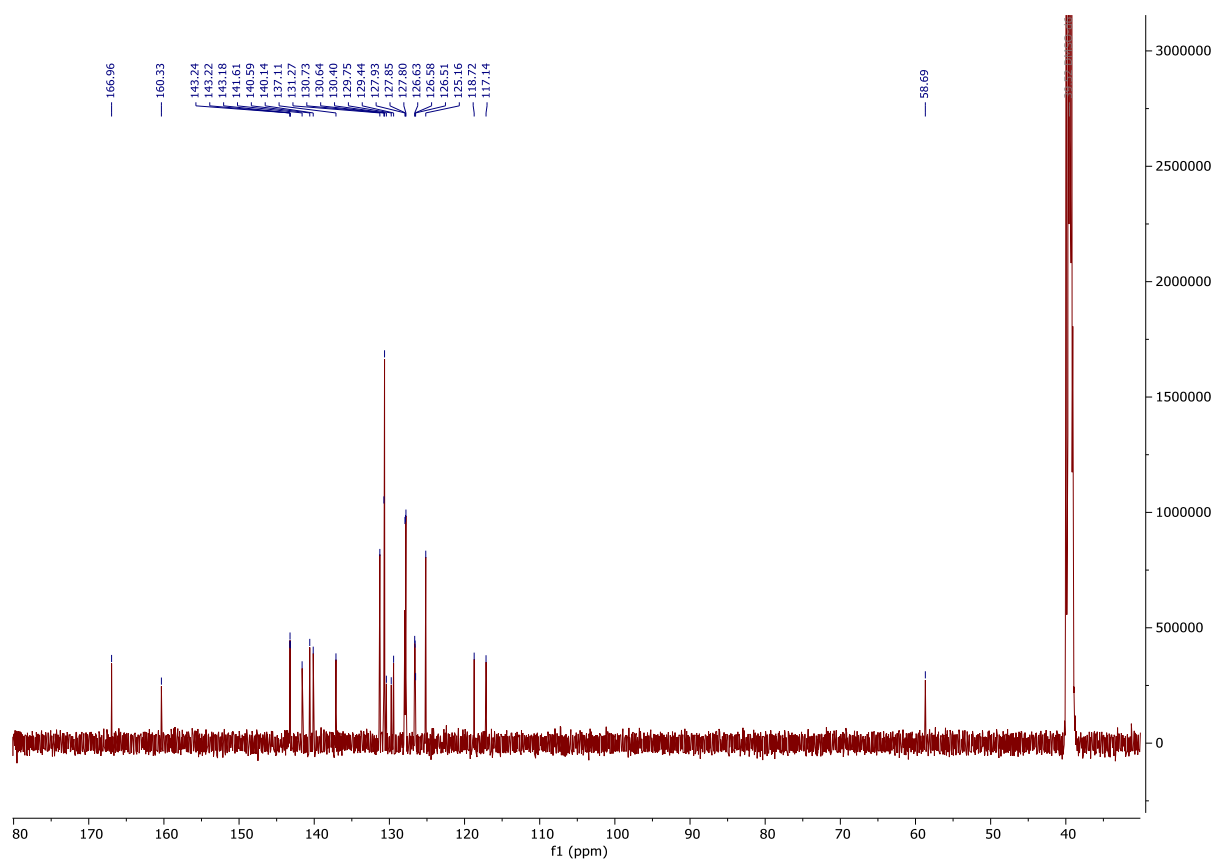


Figure S3. ^{13}C NMR spectrum of ligand **L** measured in DMSO-d_6 .

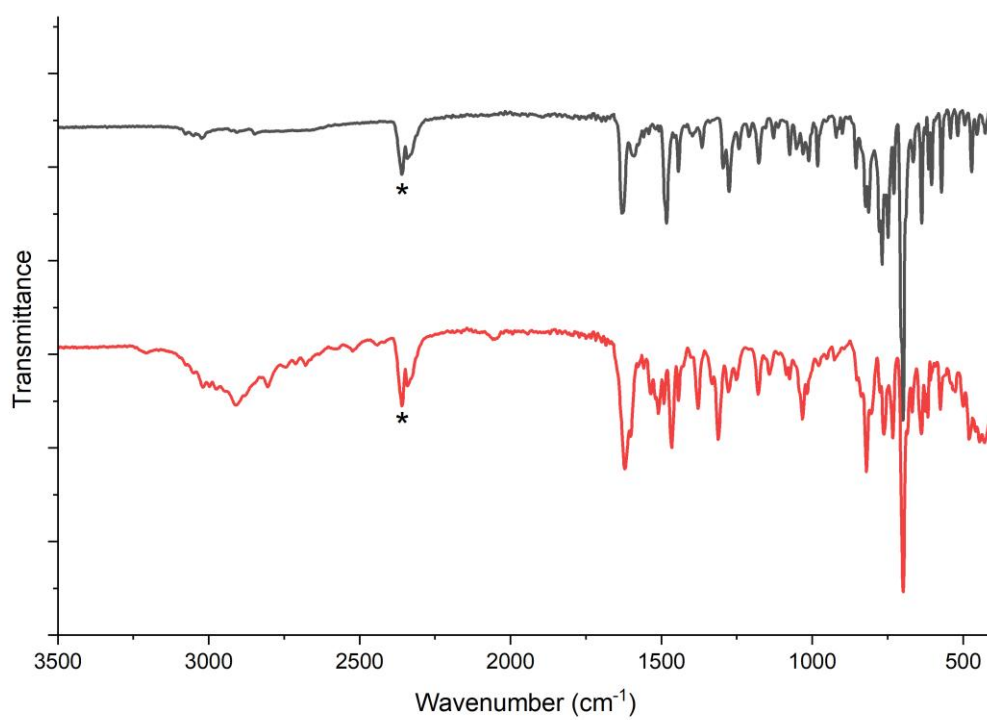


Figure S4. ATR-FT-IR of ligand **L** (black) and Fe(III) complex (red) (*indicates baseline correction artefacts).

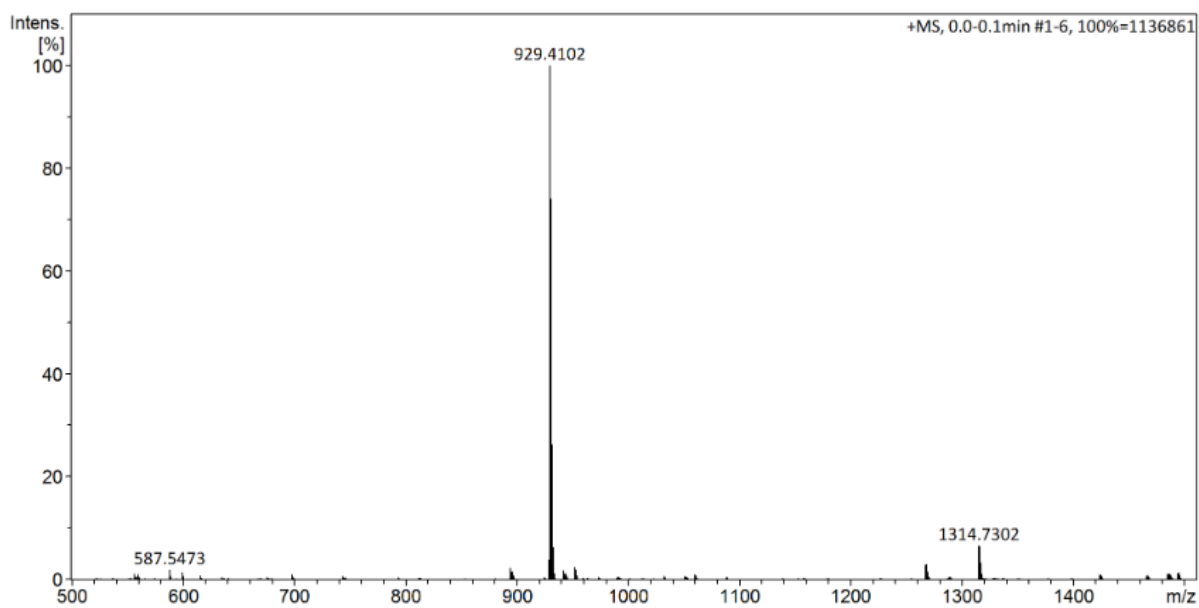


Figure S5. HR-ESI-MS of ligand L.

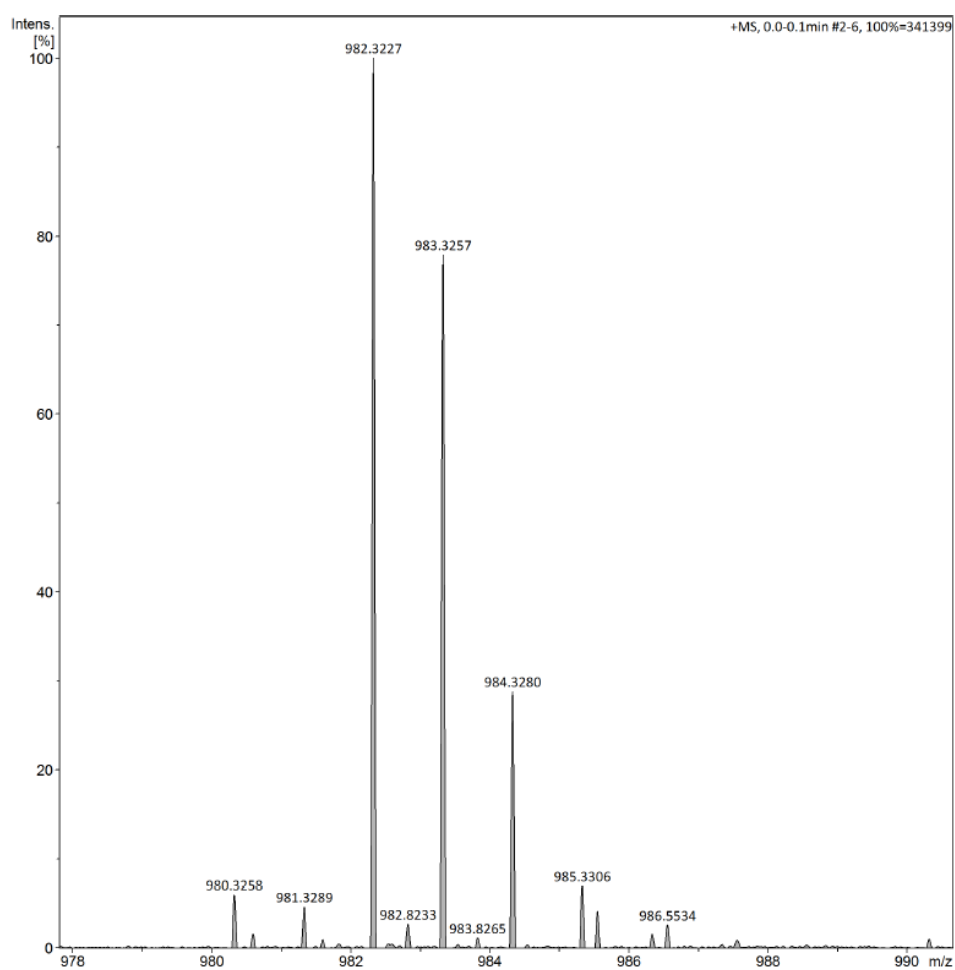


Figure S6. HR-ESI-MS of iron(III) complex.

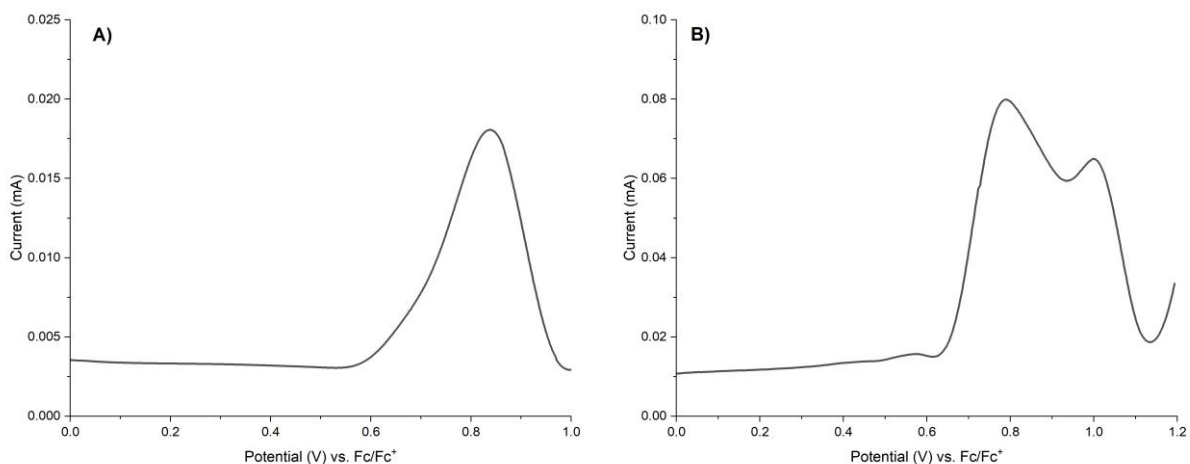


Figure S7. DPV curves of the lined L (A) and Fe(III) complex (B).

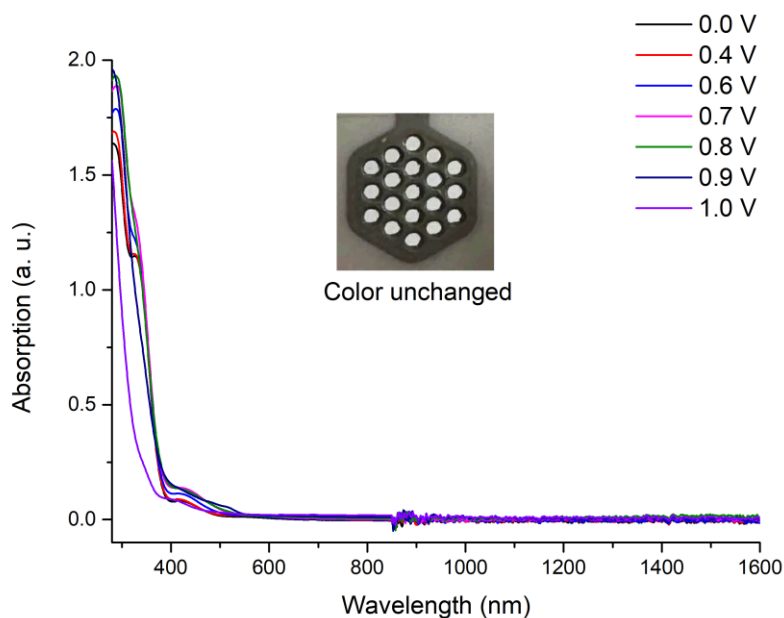


Figure S8. Spectroelectrochemistry of the ligand L measured in an anhydrous 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as the supporting electrolyte versus Fc/Fc⁺ with a photograph of the corresponding redox state color.

References

- [1] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis PRO (Version 1.171.41.113a).
- [2] G.M. Sheldrick, *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. A Found. Adv.* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [3] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.

Electropolymerization of Silver(I) Helicate into Conductive Metallopolymer: Structural and Functional Insights

Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, and Monika Wałęsa-Chorab*



Cite This: *Inorg. Chem.* 2025, 64, 21387–21397



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

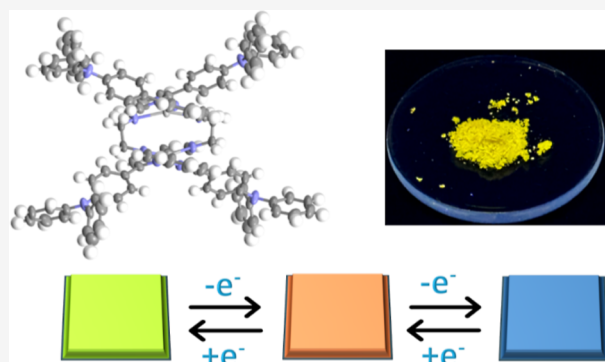


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: A novel luminescent dinuclear helicate silver(I) complex has been synthesized via a complexation reaction with a N_4 -donor ligand containing two triphenylamine (TPA) moieties. The structure of the complex has been confirmed by X-ray diffraction analysis and it revealed the presence of argentophilic interactions. The photophysical studies confirmed that ligand **L**, as well as the Ag(I) complex, is luminescent in the solid state. The Ag(I) complex exhibited a sharp emission band in the blue region from ligand molecules and broad emission band in the range 475 nm–700 nm assigned to ligand-to-metal charge transfer transition (LMCT) perturbed by the presence of argentophilic interactions. Both free ligand **L** and its Ag(I) complex undergo electropolymerization, leading to the formation of thin films. Moreover, electropolymerization of the Ag(I) complex occurred more easily compared with ligand **L**. The resulting polymer exhibited distinct spectroelectrochemical properties, enhanced stability, and 2-step color change from greenish yellow via orange to blue upon redox switching with fast coloration/bleaching times (2.7 s). These investigations demonstrate that the silver(I) helicate complex can serve as an effective electrochromic material and can be used in electrochromic devices. It was also shown that the presence of Ag(I) ions facilitates the formation of a thin layer of polymer on the electrode surface and improves the electrochromic performance of the polymer.



INTRODUCTION

Supramolecular chemistry is a chemistry of architectures formed using different types of noncovalent interactions and it is one of the most investigated areas of modern chemistry in recent years.^{1–3} In comparison to traditional covalent chemistry, supramolecular systems rely on interactions that are weaker than covalent bonds, such as hydrogen bonding,⁴ metallophilic⁵ and van der Waals forces,⁶ metal coordination,⁷ or π - π stacking.⁸ The supramolecular chemistry approach enables the design and formation of complex structures with a variety of functionalities.^{9–11}

An interesting example of transition metal assemblies is helicate complexes. The term ‘helicate’ was introduced by Jean Marie-Lehn in 1987 and describe an architecture of a helix coiled around the same (common) axis.¹² The twist can appear through the coordination of a polydentate organic ligand and metal ion. Their structural ability to encapsulate guest molecules renders them attractive candidates as a MOF.¹³ Moreover, transition metal helicates arouse the interest of scientists due to their tunable magnetic,^{14,15} redox,^{16–18} photocatalytic,^{19,20} and optical^{21–23} properties. The formation of the helical structure can be influenced by many factors, such as metal:ligand stoichiometry,²⁴ relative size of anion or cation,²⁵ type of solvent,²⁶ hydrogen bonding,²⁷ and steric hindrance.²⁸ These factors collectively influence the formation and stability of the helical structure, resulting in the formation

of a well-defined helical-type complex with a chiral or pseudochiral helical arrangement. This structural phenomenon has implications for the complex’s properties, including its luminescence and stability.

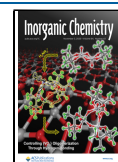
Silver(I) ions are very often used in the formation of different supramolecular assemblies. They are also known to form argentophilic interactions, which have been studied as an interesting factor that can be used in the construction of supramolecular systems.^{29–32} Silver(I) complexes exhibit specific physicochemical properties that make them interesting materials for various applications, but the suitability of Ag(I) complexes for electrochromic applications has not been investigated. Ag(I) ions can only be reduced to metallic Ag^{33,34} and do not undergo reversible oxidation/reduction processes, which limits their electrochromic applications, but the connection of Ag(I) ions with electroactive ligand molecules may result in formation of interesting materials for electrochromic applications. One of the interesting electro-

Received: June 17, 2025

Revised: September 24, 2025

Accepted: October 2, 2025

Published: October 17, 2025



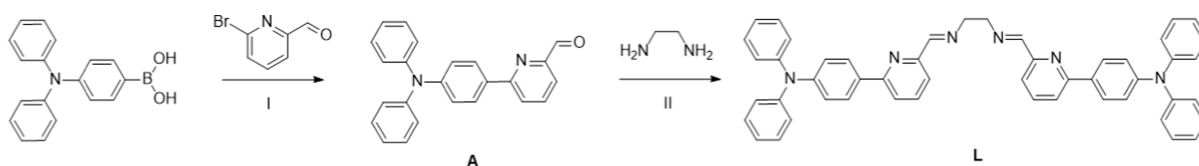


Figure 1. Synthesis scheme for the preparation of ligand **L**. I. K_2CO_3 (3eq), TBABr, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5% mol), toluene/water (2:1 v/v) 24 h, reflux; II. EtOH abs., 48 h, reflux.

active groups is triphenylamine. The key to triphenylamine's electroactivity lies in its conjugated structure and electron-donating nitrogen center. Triphenylamine is recognized for its ability to participate in redox processes, which is critical for developing electrochromic and luminescent materials.³⁵ Its nonplanar structure creates a three-dimensional network that is beneficial for charge transfer, making it ideal for applications in organic electronics^{36,37} and optoelectronics.^{38,39}

Herein, a silver(I) helicate obtained by the self-assembly of the N_4 -donor organic ligand and $\text{Ag}(\text{I})$ ions is presented. The ligand has electroactive triphenylamine groups that enable the formation of polymers by electropolymerization. The electrochemical and luminescent properties of the $\text{Ag}(\text{I})$ complex were investigated. The $\text{Ag}(\text{I})$ polymer was also found to exhibit interesting electrochromic properties. It was found that the presence of $\text{Ag}(\text{I})$ ions facilitates electropolymerization and improves the electrochromic properties of the polymer.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis. The N_4 -donor ligand **L** containing triphenylamine groups was prepared in a two-step synthesis as outlined in Figure 1.

The first step of the synthesis involved the Suzuki–Miyaura coupling reaction between 4-(diphenylamino)phenylboronic acid and 6-bromopicolinaldehyde. The reaction was carried out in similar conditions as described before⁴⁰ in the presence of potassium carbonate as a base, tetrabutylammonium bromide as a phase-transfer catalyst, and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) as a catalyst. 6-(4-(Diphenylamino)phenyl)picolinaldehyde **A**, obtained in this way, was reacted with ethylenediamine in the next step of the synthesis. As a result of this condensation reaction, ligand **L** was obtained. The reaction was conducted for 48 h at reflux using absolute ethanol as a solvent. The solution was concentrated, and the final product was precipitated when put into an ice bath, washed with cold ethanol, and dried. Ligand **L** has been obtained as a white powder (yield: 89%).

Ligand **L** was further subjected to a complexation reaction with silver(I) nitrate. Silver(I) ions have been chosen for the reaction due to their known ability to adopt tetrahedral coordination geometry and formation of helical or polymeric complexes with multitopic ligands.^{32,41,42} The mixture of dichloromethane and acetonitrile (1:1 v/v) was chosen as a solvent to ensure the solubility of both organic ligand and metal salt. The complexation reaction was carried out in a 1:1 metal to ligand molar ratio for 24 h, at room temperature. Afterward, the solution was concentrated, and diethyl ether was added. This resulted in crystallization of greenish-yellow crystals of the $\text{Ag}(\text{I})$ complex. The precipitated crystals were centrifuged and washed with diethyl ether. The mass spectra of the compounds were recorded using ESI-MS in positive ion mode. The peak observed at m/z 725 has been assigned to the protonated ligand molecule $[\text{L} + \text{H}]^+$, while the peak at m/z 393 corresponds to the dication $[\text{L} + \text{Na} + \text{K}]^{2+}$.

In the case of the $\text{Ag}(\text{I})$ complex, the peak at m/z 833 was observed, and it has been attributed to the $[\text{Ag}_2\text{L}_2 + 2\text{H}]^{2+}$ dication. This confirms the formation of the complex of a 2:2 metal to ligand stoichiometry. The ESI-MS spectra are shown in Figure S10A,B. To investigate the structure of the obtained complex, a single crystal suitable for X-ray analysis was obtained by the slow diffusion method. The crystallographic analysis confirmed that the complex is a double-stranded helicate as shown in Figure 2.

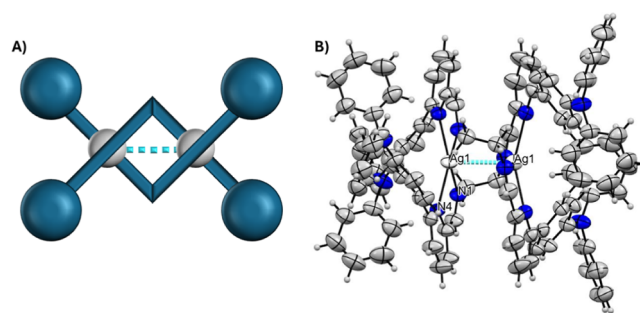


Figure 2. (A) Schematic representation of the Ag_2L_2 complex; (B) anisotropic-ellipsoid representation of the Ag_2L_2 complex. (Ag–Ag interactions are shown in light blue).

The Ag_2L_2 complex is highly D_2 -symmetric; the asymmetric part of the unit cell consists of two-halves of Ag atoms (which lie on the 2-fold axis along z) and one-half of the ligand ($Z' = 1/4$). The Ag centers are four-coordinated in a N_4 manner (Table 1), and each ligand molecule gives two nitrogen atoms to each Ag center, in a geometry which could be described as a highly distorted square planar one (Figure 2).

Table 1. Relevant Geometric Parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$) with Their Standard Uncertainties (s.u.'s) in Parentheses^a

Ag1–N1	2.279(2)
Ag1–N4	2.499(2)
N1–Ag1–N1 ⁱ	158.64(11)
N4–Ag1–N4 ⁱ	154.98(11)
N1–Ag1–N4	71.34(7)
Ag1–Ag1 ⁱⁱ	3.0474(6)

^aSymmetry codes: ⁱ1 – x , 3/2 – y , z ; ⁱⁱ1 – x , y , 3/2 – z .

The overall coordination of the complex—thanks to the flexibility of the ligand—allows for the short Ag–Ag contact of 3.0474(6) $\text{\AA}$ —such contacts are often observed in similarly constrained complexes. For example, an average distance between two $\text{Ag}(\text{I})$ ions of 2.96 $\text{\AA}$ was found in poly-NHC-based tetranuclear silver helicate.⁴³ Shorter Ag–Ag distances of 2.8–2.9 $\text{\AA}$ were observed for $\text{Ag}(\text{I})$ complexes with a Schiff base type ligand.⁴⁴

In the case of helicates obtained from nonchiral ligands, it is possible for the complexes to crystallize in two forms as a

“racemic mixture” when the individual crystals contain only one enantiomer or as a “racemic compound” when both enantiomers are present in one crystal lattice.^{45,46} In fact, the Ag_2L_2 complex crystallizes in a centrosymmetric space group, so it is a racemic mixture. Figure 3 shows the crystal packing of

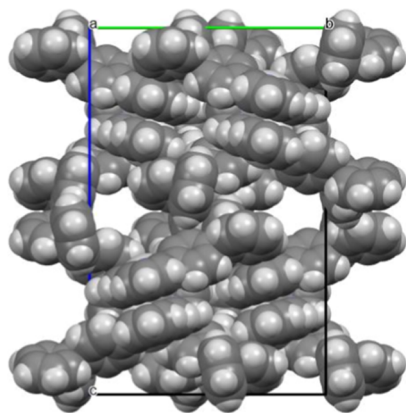


Figure 3. Partial view of cation layers found in the Ag(I) complex.

the complex, as viewed down the a axis. The molecules of the Ag(I) complex form homochiral layers that are parallel to the b axis and layers of alternating chirality lie side by side in sheets parallel to the ab plane.

Photophysical Properties. In the next step, the photophysical properties of both the ligand and Ag(I) complex were investigated. This was done to evaluate the usefulness of the materials for optoelectronic applications. First, the absorption and emission properties of obtained compounds were investigated in dichloromethane solutions at concentrations of 2×10^{-5} M (L) and 1×10^{-5} M (Ag(I) complex). Such a concentration was chosen to maintain the same molar amount of ligand molecules in solution. The absorption and emission spectra of the ligand and Ag(I) complex are shown in Figures S1 and S2, and photophysical data are collected in Table 2.

Table 2. Photophysical Properties of Ligand L and the Ag(I) Complex in Dichloromethane Solutions

compound	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Stokes shift (cm^{-1})	$\epsilon \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \times \text{cm}} \right)$
ligand L	230			
	350	442	5947	1.88×10^5
Ag(I) complex	229			
	295			
	350	437	5688	1.68×10^5

It was observed that the complexation with Ag(I) ions does not affect the photophysical properties of the ligand molecules. The absorption maxima were at 230 and 350 nm for both the ligand and Ag(I) complex. This was ascribed to $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ transitions originating from the triphenylamine groups and pyridyl rings of ligand L .^{32,47,48} Additionally, the complex exhibited an absorption band with the maximum at 295 nm, which can be attributed to the transition originating from intramolecular $\text{Ag}-\text{Ag}$ interactions.^{49,50} The emission of the Ag(I) complex was only slightly shifted from 442 nm for ligand L to 437 nm for the Ag(I) complex. Additionally, for the Ag(I) complex, the shoulder at 520–700 nm was observed when excited at 295 nm. This can be assigned to ligand-to-metal

charge transfer transition (LMCT) modified significantly by the presence of the $\text{Ag}-\text{Ag}$ interactions, designated as ligand-to-metal–metal charge transfer (LMMCT).²⁹

The emission properties of the ligand L and its Ag(I) complex in the solid state were also investigated. Figure 4

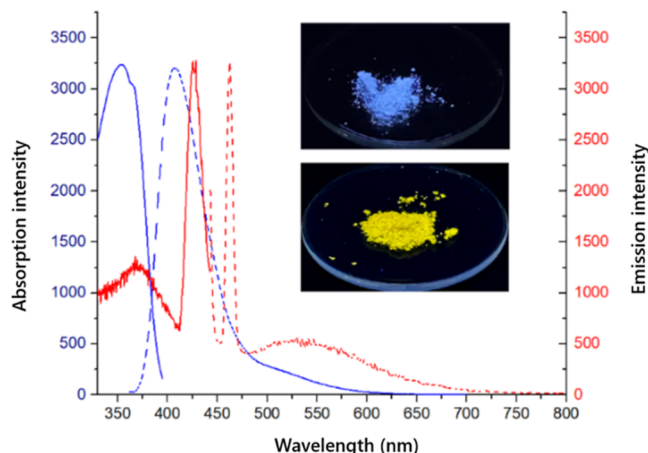


Figure 4. Excitation (solid line) and emission (dashed line) spectra of ligand L (blue) and the Ag(I) complex (red) measured in the solid state. Insert: photographs showing the emission of ligand L (top) and the Ag(I) complex (bottom) when excited using an UV lamp (365 nm).

shows the excitation and emission spectra of L and the Ag(I) complex. The ligand L , when excited at its absorption maximum, exhibited emission in the blue region of the spectrum with the maximum centered at 407 nm. In comparison, the Ag(I) complex exhibited a sharp emission band at 462 nm and broad weak emission spreading from 475 to 700 nm. The higher energy emission band was found to be similar in shape with the emission band of ligand L , which suggests that the origin of this emission band is derived from ligand-centered transitions, although modified by metal ions.^{29,51,52} In turn, the broad emission band may be assigned to ligand-to-metal charge transfer transition perturbed by the presence of argentophilic interactions.²⁹ This is consistent with emission properties of other polynuclear Ag(I) complexes in which $\text{Ag}-\text{Ag}$ interactions occur.^{53,54}

As seen in photographs inserted in Figure 4, the ligand when excited with the UV lamp (365 nm) exhibited an emission of blue light, while the complex emitted yellow light. The excitation maximum of ligand L was observed to be at 354 nm when the emission was monitored at 406 nm, while for the complex, the excitation maximum was red-shifted to 428 nm (emission was monitored at 462 nm).

Electrochemical Properties. Electrochemical properties of ligand L and its Ag(I) complex were investigated by cyclic voltammetry using the platinum working electrode (diameter $\phi = 2$ mm), platinum wire, and nonaqueous Ag/Ag^+ electrode calibrated using ferrocene as an external standard as a counter and reference electrode, respectively. The degassed and anhydrous 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) in dichloromethane was used as a supporting electrolyte. To investigate the electropolymerization ability of both the ligand and Ag(I) complex, multiple oxidation/reduction cycles were recorded. The cyclic voltammograms were recorded at concentrations of 4×10^{-4} M for the ligand and 2×10^{-4} for the complex. 60 or 40 successive

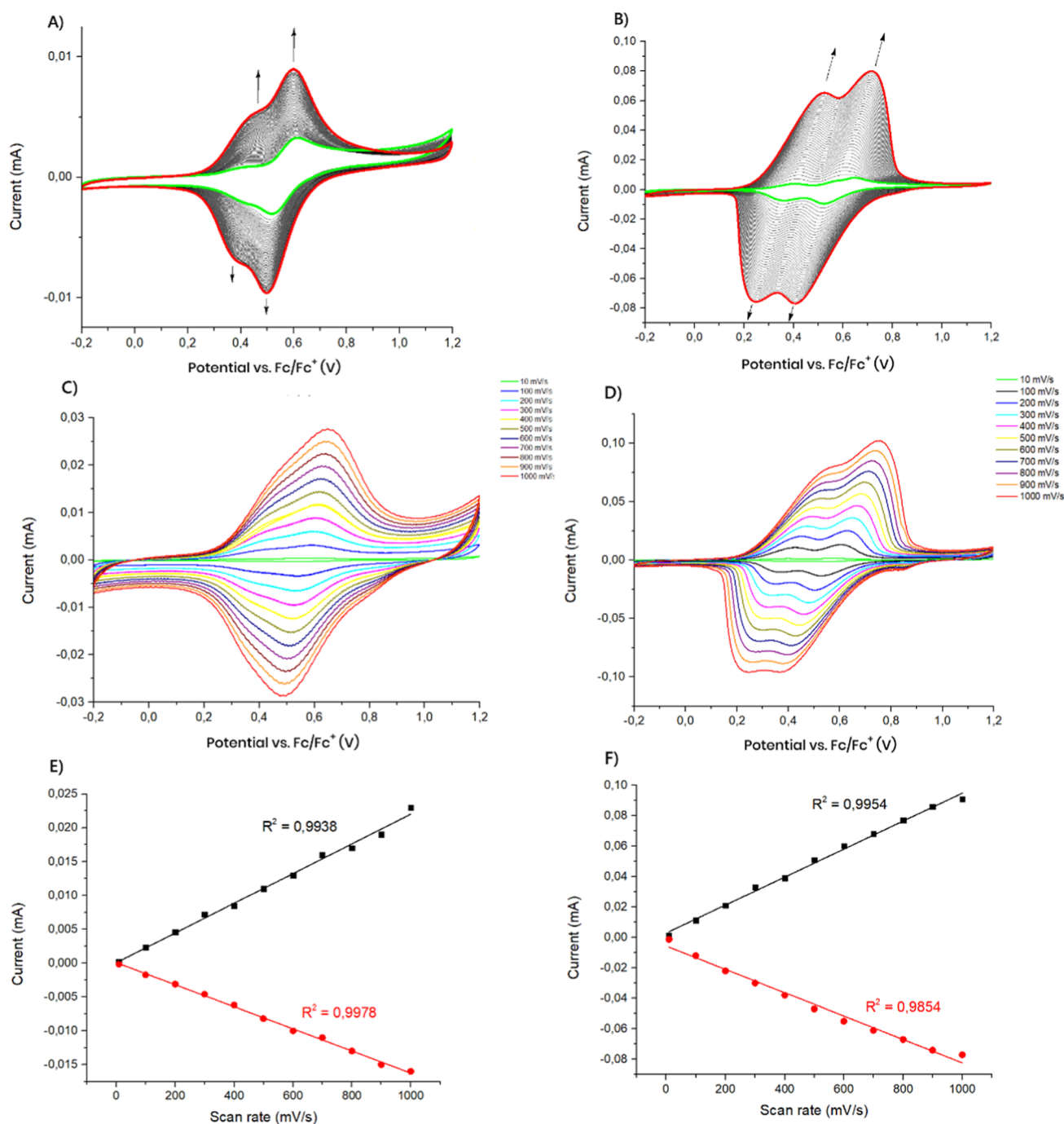


Figure 5. (A) Electropolymerization of ligand **L** on the Pt working electrode by 60 repeated CVs at a scan rate of 100 mV/s, green—first cycle, red—last cycle; (B) electropolymerization of the Ag_2L_2 complex on the Pt working electrode by 40 repeated CVs at a scan rate of 100 mV/s; CVs of **poly-L** (C) and **poly-Ag** (D) obtained at scan rates from 10 to 1000 mV/s; dependence of the anodic and cathodic peak currents as a function of scan speed for **poly-L** (E) and **poly-Ag** (F).

redox cycles for the ligand and Ag(I) complex, respectively, were performed to obtain thin layers of polymers. As shown in Figure 5A,B, the gradual increase in the current was observed with each redox cycle, indicating that the polymers were deposited on the electrode surface. It was found that Ag(I) complex electropolymerizes more easily compared to ligand **L**. As it is known, the electropolymerization ability of triphenylamine derivatives depends largely on the molecular structure and the amount of charge at the 4' position of the triphenylamine radical cation.⁵⁵ Therefore, it can be assumed that the presence of Ag(I) ions, due to their electron-accepting

properties, which may be enhanced by the presence of argentophilic interactions⁵⁶ changes the electron distribution, facilitating the electropolymerization. The deposition of the polymer on the electrode surface occurred due to the formation of carbon–carbon bonds between two triphenylamine groups, which leads to obtaining the tetraphenylbenzidine (TPB) group.^{57–59} The dimerization via tail-to-tail coupling at the *para* positions of the phenyl rings is a common reaction pathway in the electrochemical oxidation of triphenylamines, because *ortho*-coupling can occur under specific conditions only, particularly when the *para* positions are

blocked or when directing groups favor *ortho*-selective C–H amination.^{60,61} After electropolymerization, the electrodes were removed from the electrolyte solution and washed with dichloromethane, and the electrochemical behavior of polymers was investigated in the monomer-free electrolyte. It was found that the **poly-L** exhibited major oxidation/reduction waves at $E_{p,a} = +592$ mV and $E_{p,c} = +541$ mV with minor shoulders at +415 mV and +357 mV, respectively, while in the case of **poly-Ag**, two successive oxidation/reduction couples were observed at $E_{p,a1} = +605$ mV, $E_{p,a2} = +426$ mV and $E_{p,c1} = +528$ mV, $E_{p,c2} = +370$ mV (Figure S3). These redox processes are typical for compounds containing two triphenylamine groups and are connected with the formation of a radical cation on a triphenylamine group in its first oxidation process.^{40,59,62} The second oxidation process comes from oxidizing the radical cation to a dication form as closed-shell singlets^{63,64} or diradical dications reported as triplets or open-shell singlets.^{65,66} For **poly-L**, these oxidation/reduction couples overlap and become almost undistinguishable in the cyclic voltammogram.^{67,68} This may indicate that the presence of Ag(I) ions influences the electrochemical properties of the complex, stabilizing intermediate oxidation states.⁶⁹

No prewave was observed during the electrochemical measurements, which may indicate that ion transport channels of sufficient size are inherently formed within the polymer matrix during the electropolymerization process. This observation suggests that minimal structural reorganization of the polymer is required to support efficient electron transfer throughout the film with negligible polymer “breathing” or dynamic swelling involved.

The electrochemical properties of formed polymers were further investigated in a monomer-free electrolyte by the recording of cyclic voltammograms of polymers differing in scan rates (from 10 to 1000 mV/s) (Figure 5C,D). It was found that as the scan rate increases, both anodic and cathodic peak currents (I_p) scale proportionally with the scan rate (v). This suggests that electrochemical processes are confined on an electrode surface. The linear regression coefficients (R^2) were calculated to be 0.9938 and 0.9978 (**poly-L**) and 0.9954, and 0.9854 (**poly-Ag**) for the anodic and cathodic current, respectively (Figure 5E,F).

Polymer Characterization. To investigate the chemical composition of the polymer to confirm the presence and oxidation state of Ag(I) ions in the obtained polymer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out. XPS is a crucial technique for analyzing the elemental composition, oxidation states, and chemical environment of metalloorganic polymeric films, providing information about their surface chemistry and coordination structure. The XPS survey spectra of the Ag(I) complex and **poly-Ag** are shown in Figures S4 and S5. As can be seen, both spectra contain peaks of the C 1s, N 1s, and Ag 3d core levels. Additionally, the **poly-Ag** spectrum contains signals from Si and O atoms from the substrate, as well as F 1s and P 2p core levels from the PF₆[−] anions of the electrolyte. The Ag 3d signal can be deconvoluted into two spin–orbit peaks (Figures 6 and S6), which are observed at the binding energies of 368.5 eV (Ag 3d_{5/2}) and 374.5 eV (Ag 3d_{3/2}) for **poly-Ag**, as well as 368.2 and 374.2 eV for the Ag(I) complex. This is consistent with the +I oxidation state of silver ions.⁷⁰

The morphology of the layer was further investigated by scanning electron microscopy (SEM) (Figure 7).

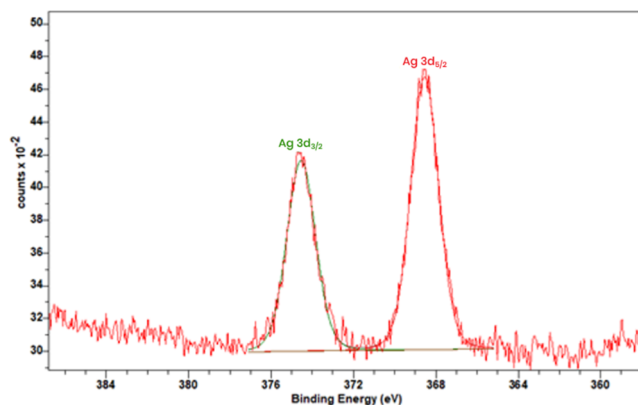


Figure 6. High-resolution XPS spectra of Ag 3d core levels of the **poly-Ag** sample.

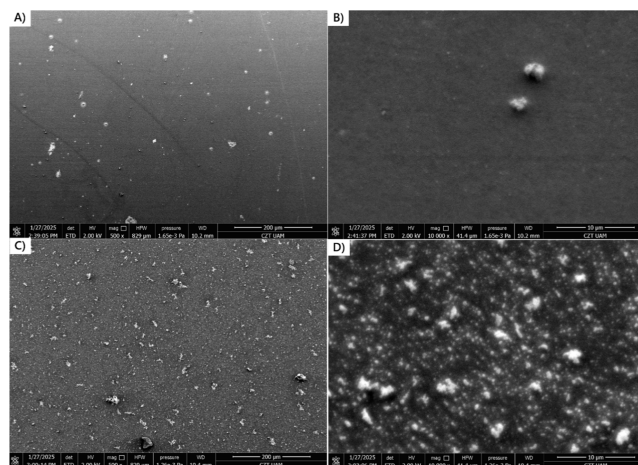


Figure 7. SEM images of thin films of ligand (A,B) and Ag(I) complex (C,D) polymers with magnification 500 $\times$ (A,C) and 10,000 $\times$ (B,D).

The polymer layer of **poly-L** exhibits a relatively smooth and homogeneous surface with minor irregularities, suggesting uniform film formation. In contrast, the polymeric Ag(I) complex film presents an unsmooth surface with a more granular morphology containing numerous particles and some aggregates. Because the helicate presents stiff, organized supramolecular architecture, it probably promotes uniform packing and controls film growth during electropolymerization, leading to obtaining more three-dimensional film compared to the ligand.⁷¹

The thickness of the polymer layers was investigated by using atomic force microscopy (AFM). For this, the polymers were cut with a blade and their thickness was measured as a difference between bare ITO and the polymer surface. Figure S7C,D shows the step-high differences in **poly-L** and **poly-Ag**, respectively. The profiles were investigated in four different places, as shown in Figure S7A,B. It was measured that the thickness of **poly-Ag** was ~ 450 nm, while **poly-L** was much thinner (~ 50 nm), although a higher number of oxidation/reduction cycles were performed to electropolymerize **poly-L**. This further suggests that the presence of Ag(I) ions enhances the electropolymerization process.

Obtained polymeric films were further investigated for their wettability (Figure 8). Contact angle measurements allow us to determine how an electrochromic material interacts with

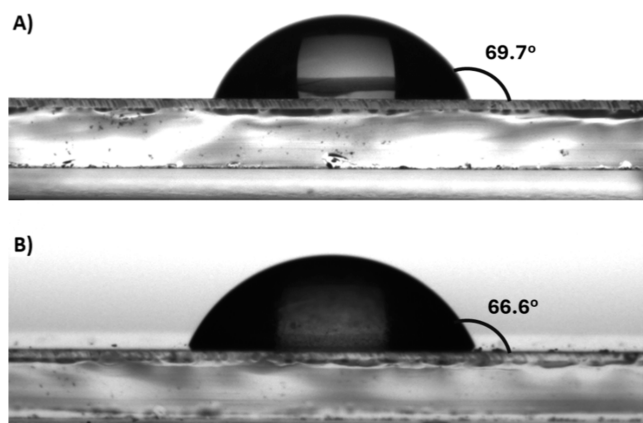


Figure 8. Water contact angles of poly-L (A) and poly-Ag (B).

liquids. This is crucial for understanding how the material will respond to moisture and can provide insights into the interactions of the material with liquids, which is important for applications like smart windows and flexible electronics.^{72,73}

The contact angle measurements were evaluated by using the sessile drop research method at 23 °C, with deionized water as the probe liquid. The obtained contact angle values showed the moderate hydrophobicity of both polymer materials. The polymer film derived from the free ligand exhibited an average water contact angle of 69.7°, whereas the polymeric film of the Ag(I) complex showed a slightly lower contact angle of 66.6°. This suggests that the presence of Ag(I) does not significantly change the hydrophobicity of the material. This may be because metal ions are surrounded by ligand molecules, forming a helicate.

Electrochromic Properties. To investigate the usefulness of obtained polymers as an electrochromic material, spectroelectrochemical studies were performed, and it is shown in Figures 9 and S8. It was found that ligands poly-L and poly-Ag undergo reversible color changes with the applied potential. Poly-Ag in its neutral state shows one absorption band with the maxima at 369 nm (Figure 9). With increase in electric potential up to +0.6 V and oxidation of the polymer, the intensity of this absorption band slowly decreased and a simultaneous appearance of two new absorption bands, one in the visible region with the maxima at 490 nm and the second broad band in the NIR region at ~1400 nm, was observed. This was connected with the formation of the radical cation on the TPB group, and the absorption band in the NIR region was ascribed to intervalence charge transfer (IVCT) transition between the two TPA groups in the TPB moiety being in two different redox states: neutral and radical cation as observed for similar systems.^{74,75} This resulted in a color transition from yellow to orange. A clear isosbestic point at 422 nm for this step was observed, indicating that the TPB → TPB^{•+} redox process occurs without any side reactions. The further increase of the potential up to +1.0 V caused the color to change to blue. The absorption bands characteristic for the TPB radical cation disappeared and the broad absorption band centered at 759 nm appeared and it can be assigned to transition TPB^{•+} → TPB²⁺ and formation of the dication.

On the other hand, poly-L undergoes only one color transition (Figure S8). The neutral state of the polymer is characterized by the absorption band with the maximum at 343 nm, blue-shifted compared to poly-Ag. The electro-oxidation of the polymer resulted in the disappearance of this

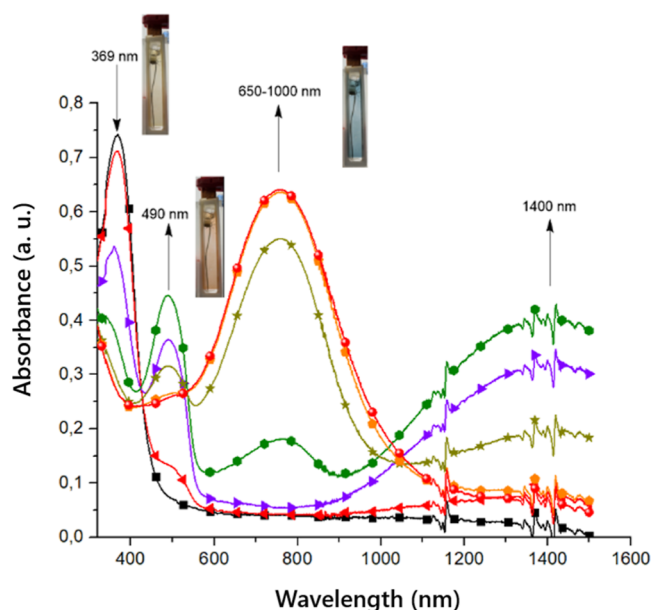


Figure 9. Spectroelectrochemistry of poly-Ag measured in an anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as a supporting electrolyte versus Fc/Fc⁺ with photographs of the appropriate polymer oxidized state. Applied potentials: 0 V (—■—), 0.3 V (—●—), 0.4 V (—▲—), 0.5 V (—◆—), 0.6 V (—★—), 0.7 V (—◇—), and 0.8 V (—●—).

band, and the formation of a broad absorption band spreading from the visible to the NIR region at 400–1100 nm was observed. This can be attributed to the formation of a radical cation and the dication of TPB triphenylamines at the same time. This observation is consistent with the electrochemical data obtained for this polymer. The color change was from yellow to blue and the color intensity was found to be much lower compared to poly-Ag. This relates to the fact that the layer of poly-L was much thinner compared to that of poly-Ag. For both polymers, applying a potential of 0 V led to the neutralization of the oxidation states and the recovery of spectra characteristic of the neutral state, which proves that the oxidation processes are reversible.

The electrochromic stability of poly-L and poly-Ag was evaluated using UV–vis–NIR spectroscopy coupled with the chronoamperometry method, monitoring transmittance at 800 and 760 nm, for poly-L and poly-Ag, respectively (Figure S9A,B). The measurements were done using 0.1 M LiClO₄ in dichloromethane:acetonitrile (1:1 v/v) as a supporting electrolyte. For poly-L, a gradual decrease in the transmittance difference ($\Delta T\%$) was observed—from 63.7% to 26.6% after 84 oxidation/reduction cycles (Figure S9A). This suggests the degradation of the polymer layer over time. In contrast, poly-Ag demonstrates improved long-term stability, maintaining its electrochromic response over an extended period of 9000 s (300 oxidation/reduction cycles) (Figure S9B). The transmittance difference decreased from the initial 77.6% to 19.8%. This improved stability of poly-Ag compared to poly-L is probably due to the higher degree of cross-linking of this polymer⁷⁶ because metal atoms act as cross-linking agents that create a three-dimensional network.⁷⁷ A similar effect was previously observed for metallopolymer containing Fe(II) ions.⁴⁰ Additionally, the presence of metal ions in the polymer, due to their electron-accepting properties, leads to the formation of a donor–acceptor (D–A) structure, and this

type of polymer is characterized by better performance compared to non-D–A polymers.^{78,79} The enhanced durability of the electrochromic properties of **poly-Ag**, compared to **poly-L**, made it a more suitable candidate for further investigation as an electrochromic material.

The electrochromic properties of **poly-Ag** including switching time (coloration and bleaching) were further investigated using double-potential step chronoamperometry coupled with an UV–vis–NIR spectrometer. The response time ($t_{90\%}$) refers to the time required for the material to reach 90% of its total optical change (coloration or bleaching) upon application of an electric potential. The coloration and bleaching time of **poly-Ag** were calculated to be 2.7 and 2.8 s, respectively (Figure 10A). The changes in the transmittance difference for

switching. This is consistent with the fast switching times calculated for the polymer.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Methods. All reagents and solvents were obtained from commercial suppliers (Aldrich and Fluorochem) and used without further purification. Compound **A** was obtained in a similar way as described before.⁴⁰ NMR spectra were run on a Bruker 600 MHz-AdvanceNEO spectrometer and were calibrated against the residual protonated solvent signals (DMSO 2.50 ppm), and shifts are given in parts per million. Mass spectrometry analysis was conducted on a QTOF mass spectrometer (Impact HD Bruker, Bruker Daltonics, Bremen, Germany). Absorption measurements were performed by using an UV–vis–NIR Jasco V-770 spectrometer. Emission and excitation spectra were recorded at room temperature in dichloromethane solution using a Jasco FP-8500 spectrometer (Jasco, Japan), and the solutions were degassed by bubbling argon for 15 min. The emission and excitation spectra of ligand **L** and the Ag(I) complex in the solid state were obtained using a 100 mm integrating sphere, which had been calibrated with a calibrated light source. SEM images were acquired on a scanning electron microscope (Quanta 250FEG), and AFM images were obtained using an Agilent 5500 atomic force microscope. XPS spectra were measured using Specs UHV/XPS/SPM using Al K α as an X-ray source. The spectra were analyzed using CasaXPS software, and the binding energies were standardized using the C 1s peak at 285.0 eV. Goniometric measurements were prepared using goniometer Krüss DSA100E with software Krüss DSA 4 (drop shape analyzer). Electrochemical measurements were done using a multichannel BioLogic VSP potentiostat using an anhydrous 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) in dichloromethane (DCM) or lithium perchlorate (LiClO₄) in a dichloromethane:acetonitrile mixture (1:1 v/v) as a supporting electrolyte. A platinum electrode was used as a working electrode, platinum wire as an auxiliary electrode, and a nonaqueous Ag/Ag⁺ electrode as a reference electrode. Spectroelectrochemical measurements were done using a multichannel BioLogic VSP potentiostat connected to a Jasco V-770 UV–vis–NIR spectrometer. An ITO plate was used as a working electrode with a platinum wire as an auxiliary electrode and a nonaqueous Ag/Ag⁺ electrode as a reference electrode. The Ag/Ag⁺ electrode was assembled by immersing a clean silver wire in a glass capillary with a porous tip containing the solution of 0.01 M AgNO₃ and 0.1 M TBAP in acetonitrile as the supporting electrolyte. Before polymerization, ITO plates were cleaned by sonication in water for 15 min, followed by sonication in 2-propanol for 15 min, dried, and cleaned by ozone generation using the Ossilla UV–ozone cleaner. The reference electrode was calibrated using ferrocene prior to use and obtained oxidation/reduction potentials were recalculated vs a Fc/Fc⁺ redox couple ($E_{1/2\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0$ V). The ligand and Ag(I) complex were electropolymerized on ITO electrodes to coat them with **poly-L** and **poly-Ag**. These were used for SEM and AFM imaging.

Crystal Structure Determination. Diffraction data were collected by the ω - and ϕ -scan technique, at room temperature, using graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å), on a Bruker D8 Quest four-circle diffractometer. The data were corrected for Lorentz polarization as well as for absorption effects.⁸⁰ Precise unit-cell parameters were determined by a least-squares fit of the reflections of the highest intensity chosen from the whole experiment. The structures were solved with SHELXT⁸¹ and refined with the full-matrix least-squares procedure on F² by SHELXL.⁸² All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined as ‘riding model’ with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for methyl groups) times U_{eq} of appropriate carrier atoms.

Crystal Data. C₁₀₀H₈₀Ag₂N₁₂, $M_r = 1665.50$, orthorhombic, $Ccca$, $a = 17.9872(10)$ Å, $b = 19.1844(10)$ Å, $c = 29.8431(17)$ Å, $V = 10298.1(10)$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 1.074$ g cm⁻³, $F(000) = 3432$, $\mu = 0.426$ cm⁻¹, 64,341 reflections collected, 4716 symmetry independent ($R_{\text{int}} = 6.17\%$), 3716 with $I > 2\sigma(I)$. Final $R[I > 2\sigma(I)] = 0.0403$, $wR2[I >$

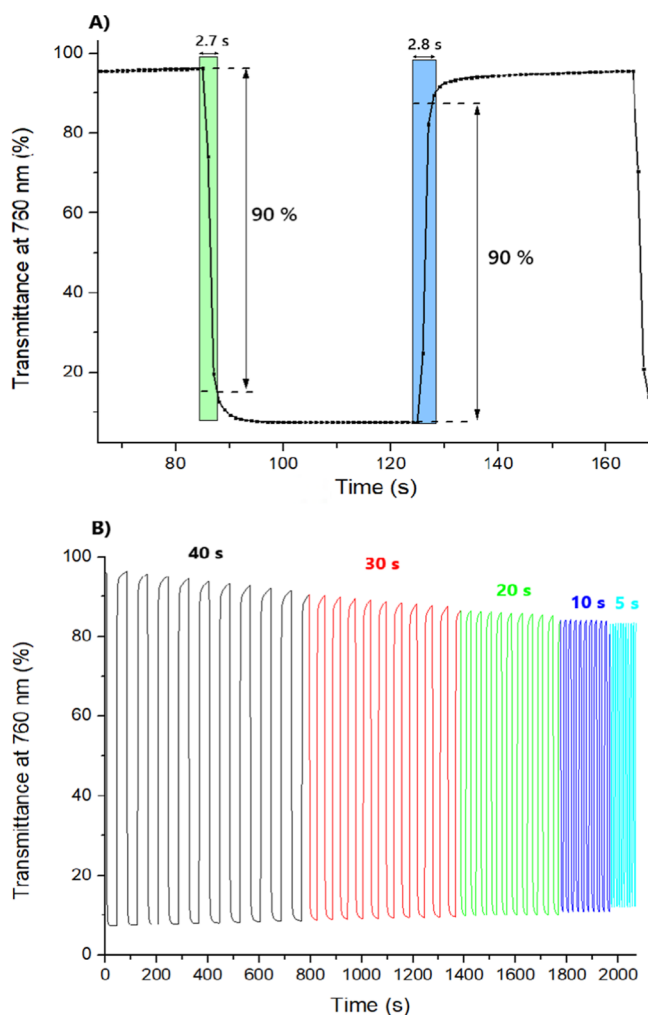


Figure 10. (A) Coloration and bleaching times of the Ag(I) polymeric complex; (B) the difference in transmittance monitored at 760 nm between the oxidized form (1.2 V) of the polymeric complex and its neutral form (0 V) measured with decreasing width of voltage pulses from 40 to 5 s.

poly-Ag were further investigated by switching potential between 1.2 and 0 V in time intervals of 40, 30, 20, 10, and 5 s (Figure 10B). This was done to evaluate the effect of the retention time on the contrast ratio of the material. It has been observed that the transmittance difference does not change significantly along with the time intervals of potential

$2\sigma(I)] = 0.1073$, R [all reflections] = 0.0514, $wR2$ [all reflections] = 0.1144, $S = 1.043$, $(\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}) = 0.30/-0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. CCDC deposition number: 2427267.

Synthetic Procedures. **Ligand L.** 718 mg (2.05 mmol) of compound **A** was dissolved in absolute ethanol (30 mL). To a stirring solution, 68 μL (1.025 mmol) of ethylenediamine was added dropwise. The reaction was carried out at 70 $^{\circ}\text{C}$. After 48 h, the reaction mixture was concentrated, and a white solid was precipitated via a chilling process in the ice bath. The final product was washed with cold ethanol and dried. White solid, 645 mg (yield 89%). ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ : 8.40 (s, 1H), 7.97 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.91–7.85 (m, 2H), 7.82 (dd, $J = 6.7, 2.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.37–7.30 (m, 4H), 7.09 (tt, $J = 7.5, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.08–7.05 (m, 4H), 7.03–6.98 (m, 2H), 4.01 (s, 2H) ppm. ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ : 163.4, 155.5, 153.8, 148.3, 146.8, 137.8, 131.6, 129.7, 127.7, 124.6, 123.6, 122.2, 120.7, 118.4, 60.5 ppm. ESI-MS $m/z = 725$ (10%) ($\text{L} + \text{H}$) $^+$, 393 (100%) ($\text{L} + \text{Na} + \text{K}$) $^{2+}$.

Complex Ag_2L_2 . Thirty milligrams (0.04 mmol) of ligand **L** were dissolved in acetonitrile:dichloromethane 1:1 v/v (3 mL:3 mL) and 7.03 mg (0.04 mmol) of silver(I) nitrate was added afterward. The reaction was carried out overnight at room temperature under a normal atmosphere. The final complex was obtained as green shining crystals after concentrating and adding a small amount of diethyl ether followed by centrifuging and washing with diethyl ether. Green crystals, 28 mg (yield 82%) ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ : 8.36–8.32 (m, 1H), 7.95 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.84–7.79 (m, 1H), 7.47 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.40 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.36–7.29 (m, 4H), 7.11 (tt, $J = 7.4, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.86 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H), 6.50 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 3.99 (s, 1H), 3.57 (s, 1H) ppm. ESI-MS $m/z = 833$ (100%) ($\text{Ag}_2\text{L}_2 + 2\text{H}$) $^{2+}$.

CONCLUSIONS

In this work, a novel silver(I) helicate complex containing a N_4 -donor ligand was successfully synthesized. The ligand contains two triphenylamine moieties, which are capable of electropolymerization. The complex exhibits a helicate structure as confirmed by X-ray crystallography. Both ligand **L** and the $\text{Ag}(\text{I})$ complex exhibit emission in the solid state. The ligand was found to emit light in the blue range of the spectrum, while the $\text{Ag}(\text{I})$ complex exhibits dual emission: the emission peak in the blue range due to the emission of ligand molecules and broad emission in the range 475 nm–700 nm due to LMCT perturbed by the presence of argentophilic interactions. Both compounds were successfully electropolymerized on the electrode surface giving electrochromic thin polymeric films. The **poly-Ag** layer exhibits a significantly higher thickness, enhanced electrochemical activity, and improved morphological features compared to **poly-L**, as well as improved electrochromic performance, characterized by multistep color changes (yellow–orange–blue) and better electrochemical stability in comparison with **poly-L**. These results highlight the potential of the silver(I) helicate-based polymer as a promising material for applications in electrochromic and optoelectronic devices. The research also shows that the presence of $\text{Ag}(\text{I})$ ions enhances electropolymerization and improves the electrochromic properties of the polymer.

ASSOCIATED CONTENT

Data Availability Statement

The data supporting this article have been included as part of the Supporting Information.

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.5c02774>.

Additional figures including normalized absorption spectra, CVs, high-resolution XPS survey spectra, AFM micrographs, plots of layer thickness, spectroelectrochemistry, electrochromic stability, ESI-MS spectra, and ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra (PDF)

Accession Codes

Deposition Number 2427267 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via the joint Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) and Fachinformationszentrum Karlsruhe [Access Structures service](#).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Monika Wałęsa-Chorab – Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Poznan 61-614, Poland; orcid.org/0000-0002-0605-6078; Email: mchorab@amu.edu.pl

Authors

Sergiusz Napierała – Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Poznan 61-614, Poland

Maciej Kubicki – Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Poznan 61-614, Poland; orcid.org/0000-0001-7202-9169

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.5c02774>

Author Contributions

Sergiusz Napierała: Investigation, methodology, writing, funding acquisition, and project administration; Maciej Kubicki: investigation, writing, and visualization; Monika Wałęsa-Chorab: conceptualization, methodology, investigator, resources, writing—review and editing, visualization, and supervision.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Project funded by the Ministry of Education and Science under the “Pearls of Science” program, no. PN/01/0202/2022.

REFERENCES

- (1) Zhang, G.; Lin, W.; Huang, F.; Sessler, J.; Khashab, N. M. Industrial Separation Challenges: How Does Supramolecular Chemistry Help? *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (35), 19143–19163.
- (2) Arcudi, F.; Đorđević, L. Supramolecular Chemistry of Carbon-based Dots Offers Widespread Opportunities. *Small* **2023**, *19* (31), 2300906.
- (3) Thompson, A. L.; White, N. G. Hydrogen Atoms in Supramolecular Chemistry: A Structural Perspective. Where Are They, and Why Does It Matter? *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 6254–6269.
- (4) Wang, Y. J.; Zhang, X. N.; Song, Y.; Zhao, Y.; Chen, L.; Su, F.; Li, L.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Ultrastiff and Tough Supramolecular Hydrogels with a Dense and Robust Hydrogen Bond Network. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (4), 1430–1440.
- (5) Yao, L.; Fu, K.; Wang, X.; He, M.; Zhang, W.; Liu, P.-Y.; He, Y.-P.; Liu, G. Metallophilic Interaction-Mediated Hierarchical Assembly and Temporal-Controlled Dynamic Chirality Inversion of Metal-Organic Supramolecular Polymers. *ACS Nano* **2023**, *17* (3), 2159–2169.
- (6) Gobbi, M.; Bonacchi, S.; Lian, J. X.; Liu, Y.; Wang, X.-Y.; Stoeckel, M.-A.; Squillaci, M. A.; D’Avino, G.; Narita, A.; Müllen, K.

et al. Periodic Potentials in Hybrid van Der Waals Heterostructures Formed by Supramolecular Lattices on Graphene. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14767.

(7) Napierala, 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.

(8) Deng, J.-H.; Luo, J.; Mao, Y.-L.; Lai, S.; Gong, Y.-N.; Zhong, D.-C.; Lu, T.-B. π - π Stacking Interactions: Non-Negligible Forces for Stabilizing Porous Supramolecular Frameworks. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (2), No. eaax9976.

(9) Li, P.; Jia, Y.; Chen, P. Design and Synthesis of New Type of Macrocyclic Architectures Used for Optoelectronic Materials and Supramolecular Chemistry. *Chem.—Eur. J.* **2023**, *29* (54), No. e202300300.

(10) Liu, Y.; Wang, L.; Zhao, L.; Zhang, Y.; Li, Z.-T.; Huang, F. Multiple Hydrogen Bonding Driven Supramolecular Architectures and Their Biomedical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 1592–1623.

(11) Cebula, J.; Fink, K.; Boratyński, J.; Goszczyński, T. M. Supramolecular Chemistry of Anionic Boron Clusters and Its Applications in Biology. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *477*, 214940.

(12) Marie-Lehn, J. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (1), 89–112.

(13) Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. Self-Assembly of Lanthanide Helicate Coordination Polymers into 3D Metal-Organic Framework Structures. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (7), 2293–2298.

(14) Ohmagari, H.; Nakaya, M.; Tanaka, K.; Zenno, H.; Akiyoshi, R.; Sekine, Y.; Zhang, Y.; Min, K. S.; Hasegawa, M.; Lindoy, L. F.; et al. Magnetism in a Helicate Complexes Arising with the Tetradentate Ligand. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (2), 494–498.

(15) Albrecht, M.; Fiege, M.; Kögerler, P.; Speldrich, M.; Fröhlich, R.; Engeser, M. Magnetic Coupling in Enantiomerically Pure Trinuclear Helicate-Type Complexes Formed by Hierarchical Self-Assembly. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16* (29), 8797–8804.

(16) Krewald, V.; Pantazis, D. A. Understanding and Tuning the Properties of Redox-Accumulating Manganese Helicates. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (47), 18900–18908.

(17) El-ghayouy, A.; Harriman, A.; Cian, A. D.; Fischer, J.; Ziessel, R. Redox Cycling of Segmented Copper Helicates. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (38), 9973–9974.

(18) Villada, J. D.; Carmona-Vargas, C. C.; Ellena, J.; Ayala, A. P.; Ramirez-Pradilla, J. S.; Combariza, M. Y.; Galarza, E.; D'Vries, R. F.; Chaur, M. N. Synthesis, Characterization, and Redox Potential Properties of a New Double-Stranded Ni-Bis (Hydrazone)-Based Helicate. *J. Solid State Chem.* **2020**, *292*, 121692.

(19) Zhang, Y.; Liu, J.; Kang, Y. S.; Zhang, X. L. Silver Based Photocatalysts in Emerging Applications. *Nanoscale* **2022**, *14* (33), 11909–11922.

(20) Wałęsa-Chorab, M.; Patroniak, V.; Kubicki, M.; Kądziołka, G.; Przepiórski, J.; Michalkiewicz, B. Synthesis, Structure, and Photocatalytic Properties of New Dinuclear Helical Complex of Silver(I) Ions. *J. Catal.* **2012**, *291*, 1–8.

(21) Jana, B.; Cera, L.; Akhuli, B.; Naskar, S.; Schalley, C. A.; Ghosh, P. Competitive Transmetalation of First-Row Transition-Metal Ions between Trinuclear Triple-Stranded Side-by-Side Helicates. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (20), 12505–12513.

(22) Mayans, J.; Font-Bardia, M.; Di Bari, L.; Arrico, L.; Zinna, F.; Pescitelli, G.; Escuer, A. From Mesocates to Helicates: Structural, Magnetic and Chiro-Optical Studies on Nickel (II) Supramolecular Assemblies Derived from Tetradentate Schiff Bases. *Chem.—Eur. J.* **2018**, *24* (30), 7653–7663.

(23) Waszkowska, K.; Cheret, Y.; Zawadzka, A.; Korcala, A.; Strzelecki, J.; El-Ghayoury, A.; Migalska-Zalas, A.; Sahraoui, B. Photoluminescence and Nonlinear Optical Properties of Triple Stranded Helicates Based Metallo-Supramolecular Architectures. *Dyes Pigm.* **2021**, *186*, 109036.

(24) Hegde, G. S.; Netalkar, S. P.; Revankar, V. K. Copper (II) Complexes of 3, 5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzoylhydrazones of 2-formylpyridine and 2-acetylpyridine, with Tautomeric Azine-scaffold-based Architecture: Synthesis, Crystal Structures, the Effect of Counteranions on Complexation, and Their Anti-microbial and Anti-tuberculosis Evaluation. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (7), No. e4840.

(25) Soleymani-Babadi, S.; Beheshti, A.; Bahrani-Pour, M.; Salahshournia, B.; Zafarian, H.-R.; Trzybiński, D.; Mayer, P.; Wozniak, K. Involvement of Various Anions in Tuning the Structure of Silver (I) Coordination Polymers Based on a S-Donor Ligand: Syntheses, Crystal Structure and Uptake Properties. *CrystEngComm* **2021**, *23* (42), 7502–7516.

(26) Tezerjani, A. A.; Halladj, R.; Askari, S. Different View of Solvent Effect on the Synthesis Methods of Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Tuning the Crystal Structure and Properties. *RSC Adv.* **2021**, *11* (32), 19914–19923.

(27) Chen, X.; Addicoat, M.; Jin, E.; Zhai, L.; Xu, H.; Huang, N.; Guo, Z.; Liu, L.; Irlle, S.; Jiang, D. Locking Covalent Organic Frameworks with Hydrogen Bonds: General and Remarkable Effects on Crystalline Structure, Physical Properties, and Photochemical Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (9), 3241–3247.

(28) Steed, K. M.; Steed, J. W. Packing Problems: High Z' Crystal Structures and Their Relationship to Cocrystals, Inclusion Compounds, and Polymorphism. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (8), 2895–2933.

(29) Schmidbaur, H.; Schier, A. Argentophilic Interactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (3), 746–784.

(30) Koskinen, L.; Jääskeläinen, S.; Oresmaa, L.; Haukka, M. Argentophilic Interactions in Multinuclear Ag Complexes of Imidazole Containing Schiff Bases. *CrystEngComm* **2012**, *14* (10), 3509–3514.

(31) Trzaskowski, B.; Martínez, J. P.; Sarwa, A.; Szyszko, B.; Goddard, W. A. I. I. Argentophilic Interactions, Flexibility, and Dynamics of Pyrrole Cages Encapsulating Silver(I) Clusters. *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128* (17), 3339–3350.

(32) Marcinkowski, D.; Wałęsa-Chorab, M.; Bocian, A.; Mikołajczyk, J.; Kubicki, M.; Hnatejko, Z.; Patroniak, V. The Spectroscopic Studies of New Polymeric Complexes of Silver (I) and Original Mononuclear Complexes of Lanthanides (III) with Benzimidazole-Based Hydrazone. *Polyhedron* **2017**, *123*, 243–251.

(33) Ho, N. A. D.; Babel, S. Electrochemical Reduction of Different Ag (I)-Containing Solutions in Bioelectrochemical Systems for Recovery of Silver and Simultaneous Power Generation. *RSC Adv.* **2019**, *9* (52), 30259–30268.

(34) Xia, L.; Zhang, G.; Xia, X.; Li, Y.; Wang, J.; Xu, J.; Wu, H. Synthesis, Structure, Fluorescence, and Electrochemical Properties of a Binuclear Ag(I) Complex with 1,4-Bis(Benzo[d]Oxazol-2-Yl)-Butane as a Ligand. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2020**, *75* (4), 353–357.

(35) Wu, J.-T.; Hsiang, T.-L.; Liou, G.-S. Synthesis and Optical Properties of Redox-Active Triphenylamine-Based Derivatives with Methoxy Protecting Groups. *J. Mater. Chem. C Mater.* **2018**, *6* (48), 13345–13351.

(36) Blanchard, P.; Malacrida, C.; Cabanetos, C.; Roncali, J.; Ludwigs, S. Triphenylamine and Some of Its Derivatives as Versatile Building Blocks for Organic Electronic Applications. *Polym. Int.* **2019**, *68* (4), 589–606.

(37) Lumpi, D.; Holzer, B.; Bintinger, J.; Horkel, E.; Waid, S.; Wanzenböck, H. D.; Marchetti-Deschmann, M.; Hametner, C.; Bertagnolli, E.; Kymissis, I.; et al. Substituted Triphenylamines as Building Blocks for Star Shaped Organic Electronic Materials. *New J. Chem.* **2015**, *39* (3), 1840–1851.

(38) Yen, H.-J.; Liou, G.-S. Design and Preparation of Triphenylamine-Based Polymeric Materials towards Emergent Optoelectronic Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *89*, 250–287.

(39) Xu, L.; Zheng, H.; Xu, B.; Liu, G.; Zhang, S.; Zeng, H. Suppressing Nonradiative Recombination by Electron-Donating Substituents in 2D Conjugated Triphenylamine Polymers toward

Efficient Perovskite Optoelectronics. *Nano Lett.* **2023**, 23 (5), 1954–1960.

(40) 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 (4), No. e202100780.

(41) Fernández-Fariña, S.; González-Barcia, L. M.; Romero, M. J.; García-Tojal, J.; Maneiro, M.; Seco, J. M.; Zaragoza, G.; Martínez-Calvo, M.; González-Noya, A. M.; Pedrido, R. Conversion of a Double-Tetranuclear Cluster Silver Helicate into a Dihelicate via a Rare Desulfurization Process. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, 9 (3), 531–536.

(42) Gan, M.-M.; Wang, F.; Li, X.; Sun, L.-Y.; Yuan, G.; Han, Y.-F. Formation of Metallosupramolecular Helicates and Mesocates from Poly-N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Inorg. Chem.* **2023**, 62 (6), 2599–2606.

(43) Gan, M.-M.; Wang, F.; Li, X.; Sun, L.-Y.; Yuan, G.; Han, Y.-F. Formation of Metallosupramolecular Helicates and Mesocates from Poly-N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Inorg. Chem.* **2023**, 62 (6), 2599–2606.

(44) Fik, M. A.; Kubicki, M.; Odachowska, A. E.; Karpínska, J.; Patroniak, V. Helicity in Photocatalysis - Advantage or Obstacle? Studies on Silver Complexes - Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016 (36), 5530–5538.

(45) Stefankiewicz, A. R.; Wałęsa, M.; Jankowski, P.; Ciesielski, A.; Patroniak, V.; Kubicki, M.; Hnatejko, Z.; Harrowfield, J. M.; Lehn, J. M. Quaterpyridine Ligands Forming Helical Complexes of Mono- and Dinuclear (Helicate) Forms. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (18), 2910–2920.

(46) Mason, S. F. *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*; Cambridge University Press, 2009.

(47) Hariharan, P. S.; Hari, N.; Anthony, S. P. Triphenylamine Based New Schiff Base Ligand: Solvent Dependent Selective Fluorescence Sensing of Mg²⁺ and Fe³⁺ Ions. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 48, 1–4.

(48) Cao, Y.; Song, J.; Li, G.; Zheng, Y.; Shi, C.; Li, Q.; Yuan, A. Oxygen-Bridged Triphenylamine Units Tuning the Photophysical Properties of Classical Phosphorescent Iridium(III) Complex. *ChemistrySelect* **2021**, 6 (8), 1777–1781.

(49) Che, C.-M.; Tse, M.-C.; Chan, M. C. W.; Cheung, K.-K.; Phillips, D. L.; Leung, K.-H. Spectroscopic Evidence for Argentophilicity in Structurally Characterized Luminescent Binuclear Silver(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (11), 2464–2468.

(50) Baranova, K. F.; Titov, A. A.; Filippov, O. A.; Smol'yakov, A. F.; Averin, A. A.; Shubina, E. S. Dinuclear Silver(I) Nitrate Complexes with Bridging Bisphosphinomethanes: Argentophilicity and Luminescence. *Crystals (Basel)* **2020**, 10 (10), 881.

(51) Jin, Q.-H.; Yuan, Y.; Yang, Y.-P.; Qiu, Q.-M.; Liu, M.; Li, Z.-F.; Zhang, Z.-W.; Zhang, C.-L. Polynuclear Silver(I) Complexes of Diphosphine Ligands and Isoquinoline: Synthesis, Structural Characterization and Spectroscopic Properties. *Polyhedron* **2015**, 101, 56–64.

(52) Miguel-Coello, A. B.; Bardají, M. Influence of the Substitution Pattern (Ortho versus Para) on the Structure and Luminescence of Silver(I) Complexes Ligated by Diphenylphosphinobenzoic Acids. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 423, 219–224.

(53) Huang, R.-W.; Zhu, Y.; Zang, S.-Q.; Zhang, M.-L. Construction of Silver-Organic Framework with Silver Rods of Repeated Ag-Triangle Units: Synthesis, Structure, and Properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 33, 38–42.

(54) Prakasham, A. P.; Patil, S. K.; Nettem, C.; Dey, S.; Rajaraman, G.; Ghosh, P. Discrete Singular Metallophilic Interaction in Stable Large 12-Membered Binuclear Silver and Gold Metallamacrocycles of Amido-Functionalized Imidazole and 1,2,4-Triazole-Derived N-Heterocyclic Carbenes. *ACS Omega* **2023**, 8 (7), 6439–6454.

(55) Muras, K.; Rybak, P.; Napierała, S.; Hoffmann, M.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Bis(Triphenylamine) Derivatives: Structure-Dependent Photophysical Properties and Electropolymerization Ability. *Dyes Pigm.* **2025**, 240, 112811.

(56) Guevara-Vela, J. M.; Hess, K.; Rocha-Rinza, T.; Martín Pendás, A.; Flores-Álamo, M.; Moreno-Alcántar, G. Stronger-Together: The Cooperativity of Auophilic Interactions. *Chem. Commun.* **2022**, 58 (9), 1398–1401.

(57) Banasz, R.; Wałęsa-Chorab, M. Polymeric Complexes of Transition Metal Ions as Electrochromic Materials: Synthesis and Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 389, 1–18.

(58) Thangthong, A.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. Blue Light-Emitting and Hole-Transporting Materials Based on 9,9-Bis(4-Diphenylaminophenyl)Fluorenes for Efficient Electroluminescent Devices. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (14), 6869–6877.

(59) Muras, K.; Rybak, P.; Napierała, S.; Hoffmann, M.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Bis(Triphenylamine) Derivatives: Structure-Dependent Photophysical Properties and Electropolymerization Ability. *Dyes Pigm.* **2025**, 240, 112811.

(60) Liu, K.; Tang, S.; Wu, T.; Wang, S.; Zou, M.; Cong, H.; Lei, A. Electrooxidative Para-Selective C-H/N-H Cross-Coupling with Hydrogen Evolution to Synthesize Triarylamine Derivatives. *Nat. Commun.* **2019**, 10 (1), 639.

(61) Levitskiy, O. A.; Dulov, D. A.; Nikitin, O. M.; Bogdanov, A. V.; Eremin, D. B.; Paseshnichenko, K. A.; Magdesieva, T. V. Competitive Routes for Electrochemical Oxidation of Substituted Diarylamines: The Guidelines. *ChemElectroChem* **2018**, 5 (22), 3391–3410.

(62) 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 (42), 15041–15053.

(63) Uebe, M.; Kaneda, K.; Fukuzaki, S.; Ito, A. Bridge-Length-Dependent Intramolecular Charge Transfer in Bis(Dianisylamino)-Terminated Oligo(p-Phenylene)s. *Chem.—Eur. J.* **2019**, 25 (68), 15455–15462.

(64) Zheng, S.; Barlow, S.; Risko, C.; Kinnibrugh, T. L.; Khurstalev, V. N.; Jones, S. C.; Antipin, M. Yu.; Tucker, N. M.; Timofeeva, T. V.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. Isolation and Crystal Structures of Two Singlet Bis(Triarylamine) Dications with Non-quinoidal Geometries. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (6), 1812–1817.

(65) Yokoyama, Y.; Sakamaki, D.; Ito, A.; Tanaka, K.; Shiro, M. A Triphenylamine Double-Decker: From a Delocalized Radical Cation to a Diradical Dication with an Excited Triplet State. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51 (37), 9403–9406.

(66) Ito, A.; Urabe, M.; Tanaka, K. A Spiro-Fused Triarylammonium Radical Cation with a Triplet Ground State. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42 (8), 921–924.

(67) Chandra Santra, D.; Mondal, S.; Malik, S. Design of Triphenylamine Appended Anthracene Derivatives: Electro-Polymerization and Their Electro-Chromic Behaviour. *RSC Adv.* **2016**, 6 (85), 81597–81606.

(68) Nowacki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Influence of Temperature on Electrochemical and Electrochromic Properties of Naphthalenediimide-Triphenylamine-Based Polymer. *Prog. Org. Coat.* **2023**, 182, 107691.

(69) Portugués, A.; Bautista, D.; Gil-Rubio, J. Dinuclear Au(I), Au(II) and Au(III) Complexes with (CF₂)_n Chains: Insights into The Role of Auophilic Interactions in the Au(I) Oxidation. *Chem.—Eur. J.* **2021**, 27 (63), 15815–15822.

(70) Tian, Z. Q.; Lian, Y. Z.; Wang, J. Q.; Wang, S. J.; Li, W. H. Electrochemical and XPS Studies on the Generation of Silver Clusters in Polyaniline Films. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 308 (1–2), 357–363.

(71) Wałęsa-Chorab, M.; Banasz, R.; Kubicki, M.; Patroniak, V. Dipyrrromethane Functionalized Monomers as Precursors of Electrochromic Polymers. *Electrochim. Acta* **2017**, 258, 571–581.

(72) Topal, S.; Sezer, E.; Eroglu, M. S.; Ozturk, T. Surface Characterization, Electrochromic and Capacitive Properties of Poly(N-(4-(4-Thienyl[3,2-b]Thiophen-3-yl-Phenyl)-N-Phenylbenzenamine) Film. *Polymer (Guildf)* **2020**, 209 (March), 122954.

(73) Nemani, S. K.; Chen, D.; Mohamed, M. H.; Sojoudi, H. Stretchable and Hydrophobic Electrochromic Devices Using

Wrinkled Graphene and PEDOT:PSS. *J. Nanomater.* **2018**, 2018, 1–10.

(74) Sun, T.-G.; Li, Z.-J.; Shao, J.-Y.; Zhong, Y.-W. Electrochromism in Electropolymerized Films of Pyrene-Triphenylamine Derivatives. *Polymers (Basel)* **2019**, 11 (1), 73.

(75) Dutta, T. K.; Das, S.; Sarkar, M.; Bhattacharjee, M.; Patra, A. Multistate Electrochromic Covalent Organic Framework Film for Electronic Safety Indicator. *Chem. Mater.* **2024**, 36, 8027.

(76) Wałęsa-Chorab, M.; Skene, W. G. Investigation of an Electroactive Immobilized Azomethine for Potential Electrochromic Use. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, 200, 109977.

(77) Kim, E. E.; Kononevich, Yu. N.; Anisimov, A. A.; Buzin, M. I.; Vasil'ev, V. G.; Korlyukov, A. A.; Ionov, D. S.; Khanin, D. A.; Shtykova, E. V.; Volkov, V. V.; Muzafarov, A. M. Cross-Linked Polymer Networks Based on Polysiloxane and Nickel β -Diketonate Precursors. *React. Funct. Polym.* **2021**, 164, 104896.

(78) Xu, Z.; Kong, L.; Wang, Y.; Wang, B.; Zhao, J. Tuning Band Gap, Color Switching, Optical Contrast, and Redox Stability in Solution-Processable BDT-Based Electrochromic Materials. *Org. Electron.* **2018**, 54, 94–103.

(79) Gao, D.; Li, R.; Huang, Y.; Zhao, S.; Ding, Y.; Zhao, Y.; Wang, X.; Zhao, Z.; Lan, F.; Zhang, R. A High-Performance Electrochromic Polymer Based on Narrow-Band-Gap Conducting (Quasi)-Metallic Polypyrrole Derivatives. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2025**, 6 (7), 102675.

(80) Rigaku Oxford Diff. CrysAlis PRO. Version 1.171.41.113a, 2021.

(81) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. A Found Adv.* **2015**, 71 (1), 3–8.

(82) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 3–8.

Supplementary information

Electropolymerization of silver(I) helicate into conductive metallopolymer: structural and functional insights

Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab*

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

* Correspondence: mchorab@amu.edu.pl

Table of content

Fig. S1. Normalized absorption spectra of ligand L (black) and Ag(I) complex (red) measured in dichloromethane solutions at concentrations of 2×10^{-5} M (L) and 1×10^{-5} M (Ag(I) complex). ...	3
Fig. S2. Normalized emission spectra of ligand L (black) and Ag(I) complex excited at 295 nm (green) and 350 nm (red) measured in dichloromethane solutions at concentrations of 2×10^{-5} M (L) and 1×10^{-5} M (Ag(I) complex).	3
Fig. S3. CVs of poly-L (A) and poly-Ag (B) obtained at scan rate from 100 mV/s.	4
Fig. S4. High-resolution XPS survey spectra of Ag(I) complex.	4
Fig. S5. High-resolution XPS survey spectra of poly-Ag	5
Fig. S6. High-resolution XPS spectra of Ag 3d core levels for Ag(I) complex.....	5
Fig. S7. AFM micrographs of poly-L (A) and poly-Ag (B) polymer with marked locations for cross-section profile measurements. C,D) plots of layer thickness of poly-L and poly-Ag	6
Fig. S8. Spectroelectrochemistry of poly-L measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF ₆ in dichloromethane as a supporting electrolyte versus Fc/Fc ⁺ with photographs of appropriate polymer oxidized state. Applied potentials: 0.2 V (—■—), 0.4 V (—●—), 0.5 V (—▲—), 0.6 V (—▼—), 0.7 V (—◆—), 0.8 V (—◆—), 0.9 V (—◆—), 1.0 V (—◆—) and 1.1 V (—◆—).	7
Fig. S9. Electrochromic stability measured between oxidized (0.8 V) and neutral (0 V) form of poly-L (A) and poly-Ag (B) measured at 800 nm and 760 nm in anhydrous and deaerated 0.1 M dichloromethane:acetonitrile (1:1 v/v) solution of LiClO ₄ as a supporting electrolyte by switching between 30 s (A) and 15 s (B) intervals.	7
Fig. S10. ESI-MS spectra of L (A) and Ag(I) complex (B).	8
Fig. S11. ¹ H NMR spectrum of ligand L	8
Fig. S12. ¹ H NMR spectrum of ligand L – expanded aromatic region.	9
Fig. S13. ¹³ C NMR spectrum of ligand L	9
Fig. S14. ¹ H NMR spectrum of Ag(I) complex – expanded aromatic region.....	10

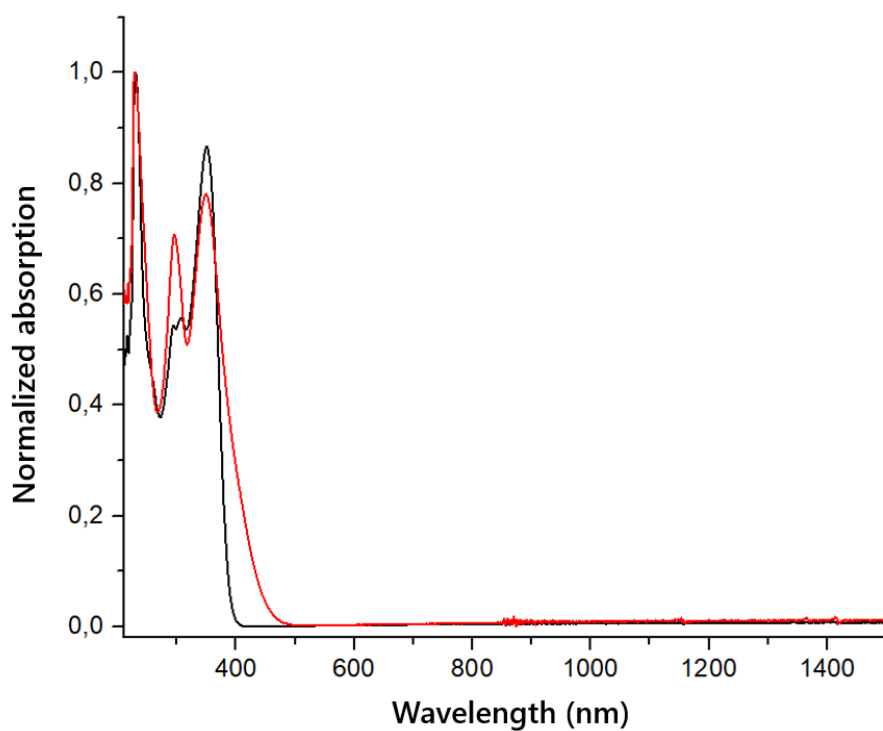


Fig. S1. Normalized absorption spectra of ligand **L** (black) and Ag(I) complex (red) measured in dichloromethane solutions at concentrations of 2×10^{-5} M (**L**) and 1×10^{-5} M (Ag(I) complex).

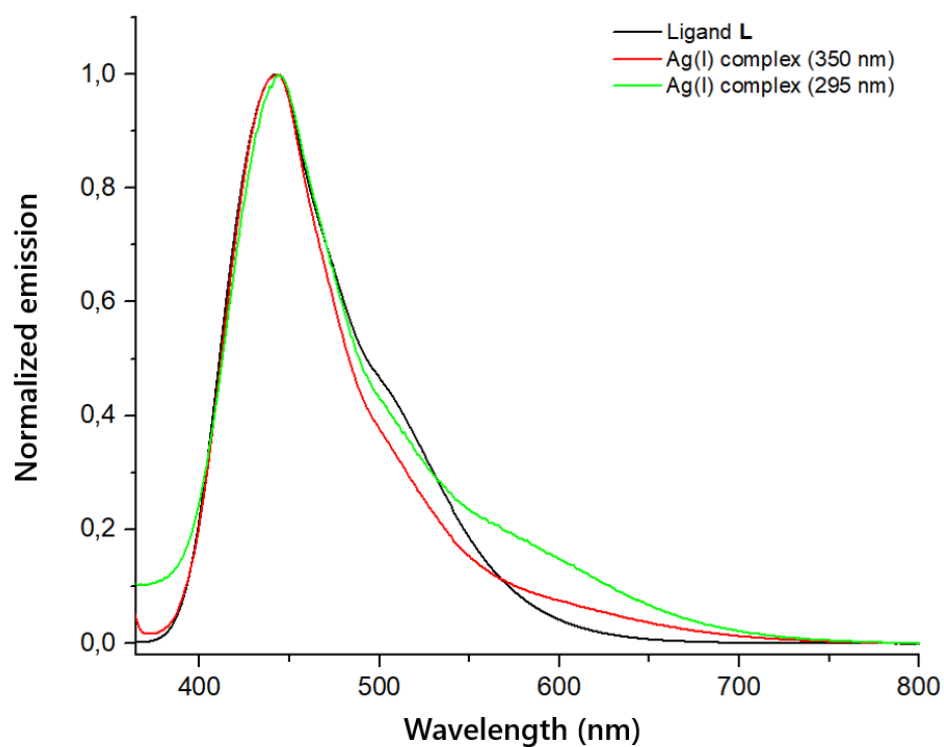


Fig. S2. Normalized emission spectra of ligand **L** (black) and Ag(I) complex excited at 295 nm (green) and 350 nm (red) measured in dichloromethane solutions at concentrations of 2×10^{-5} M (**L**) and 1×10^{-5} M (Ag(I) complex).

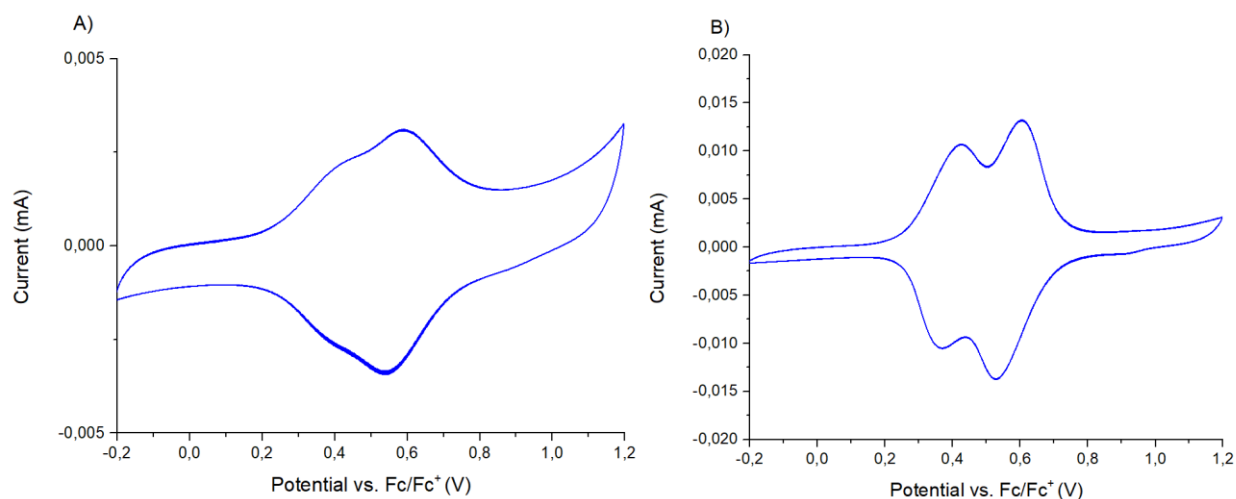


Fig. S3. CVs of **poly-L (A)** and **poly-Ag (B)** obtained at scan rate from 100 mV/s.

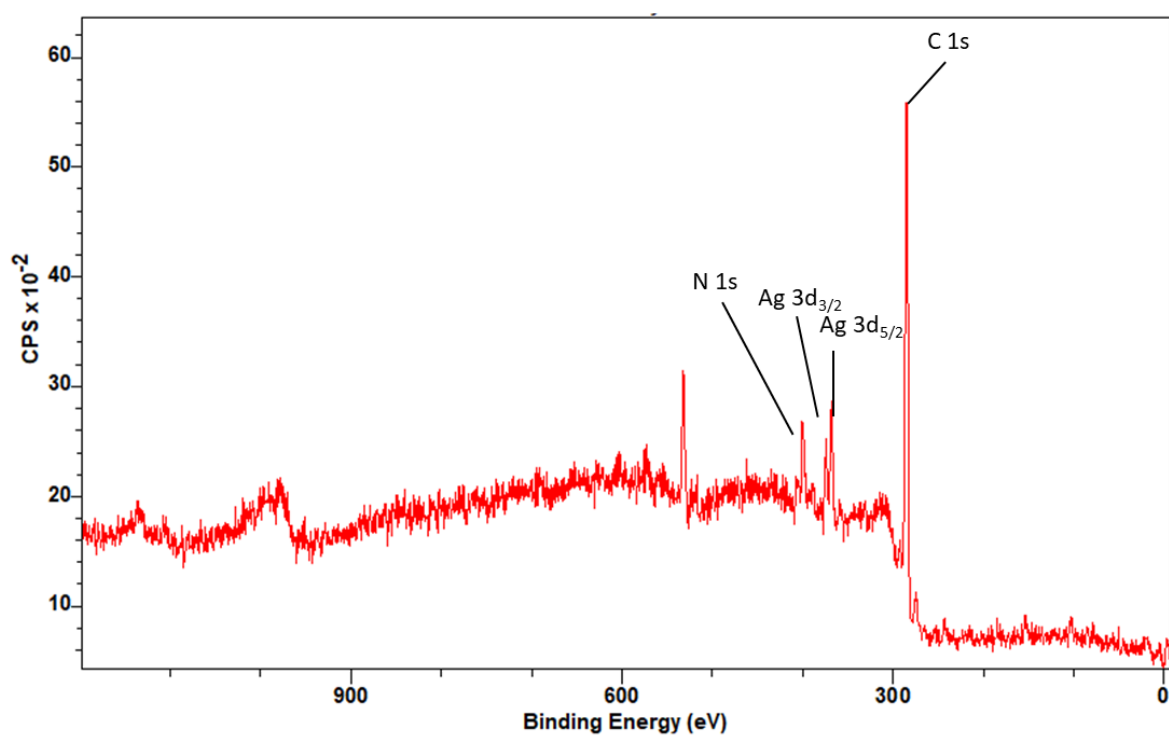


Fig. S4. High-resolution XPS survey spectra of Ag(I) complex.

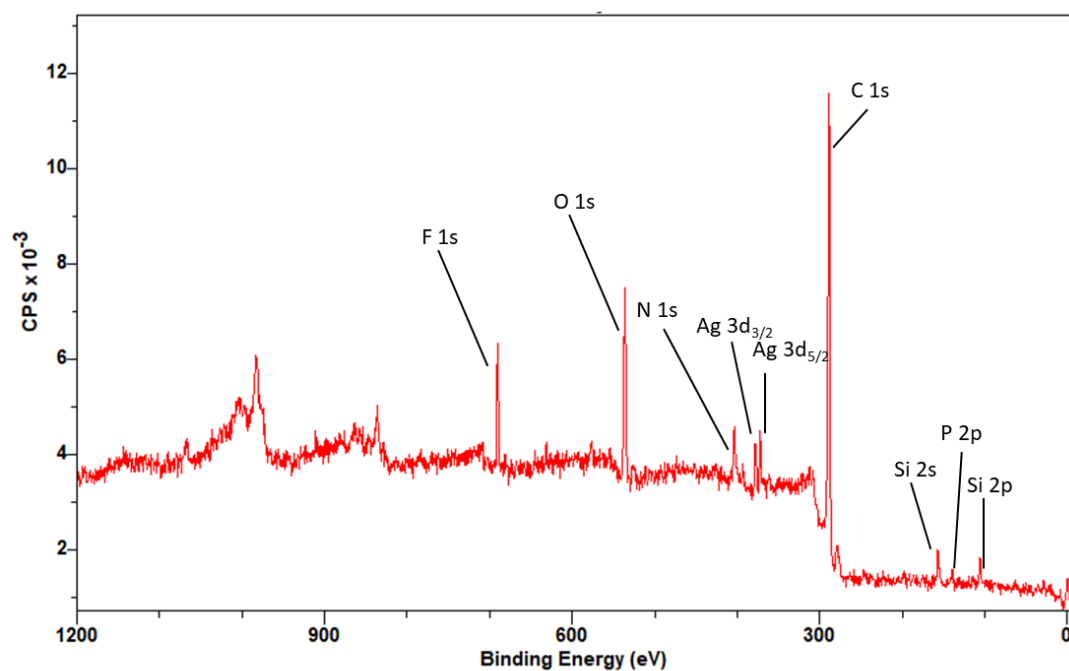


Fig. S5. High-resolution XPS survey spectra of poly-Ag.

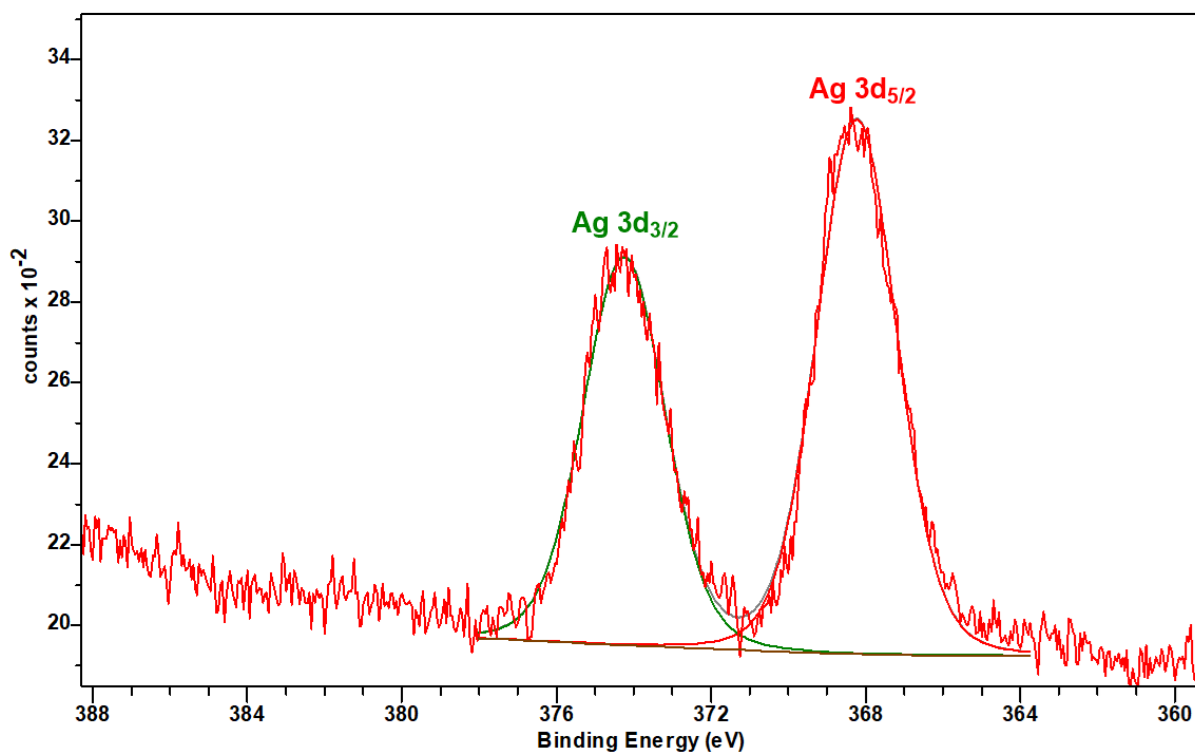


Fig. S6. High-resolution XPS spectra of Ag 3d core levels for Ag(I) complex.

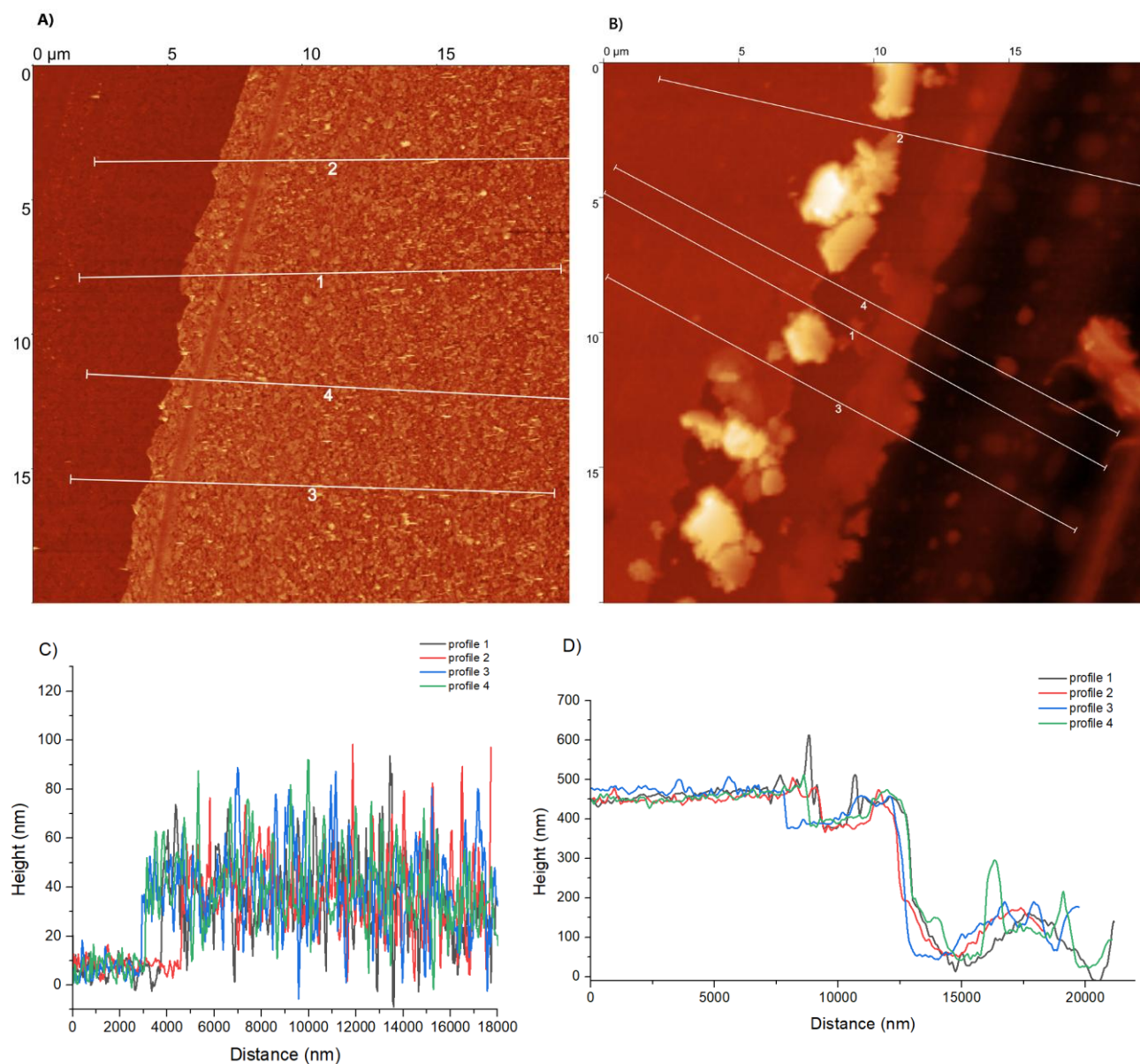


Fig. S7. AFM micrographs of **poly-L** (A) and **poly-Ag** (B) polymer with marked locations for cross-section profile measurements. C,D) plots of layer thickness of **poly-L** and **poly-Ag**.

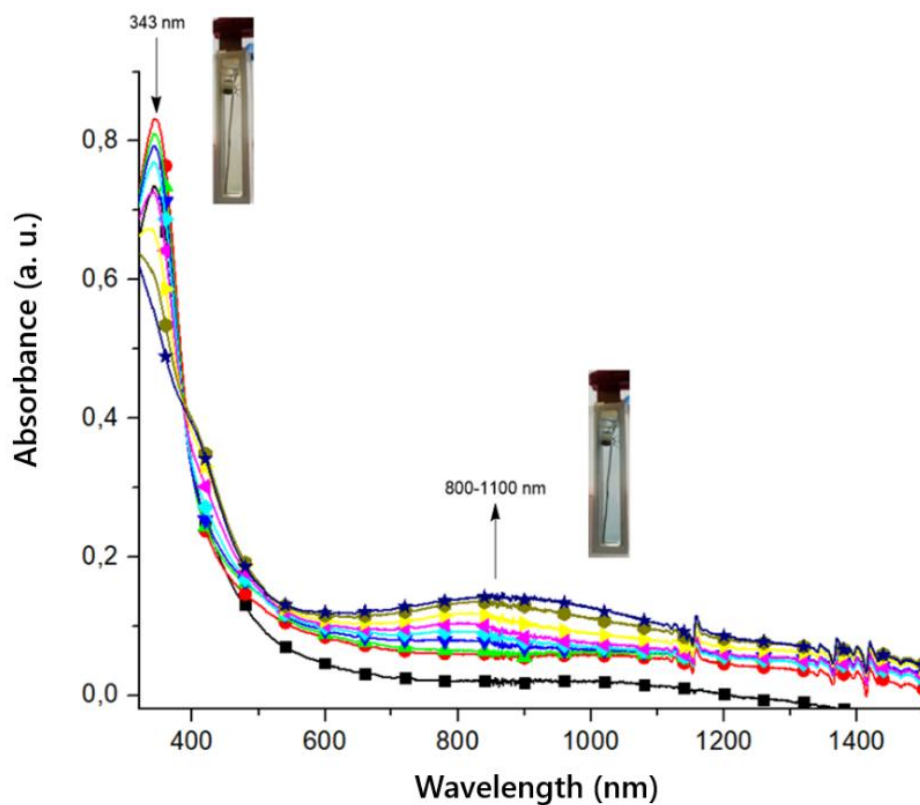


Fig. S8. Spectroelectrochemistry of **poly-L** measured in anhydrous and deaerated 0.1 M solution of TBAPF₆ in dichloromethane as a supporting electrolyte versus Fc/Fc⁺ with photographs of appropriate polymer oxidized state. Applied potentials: 0.2 V (—■—), 0.4 V (—●—), 0.5 V (—▲—), 0.6 V (—▼—), 0.7 V (—◆—), 0.8 V (—◆—), 0.9 V (—◆—), 1.0 V (—◆—) and 1.1 V (—◆—).

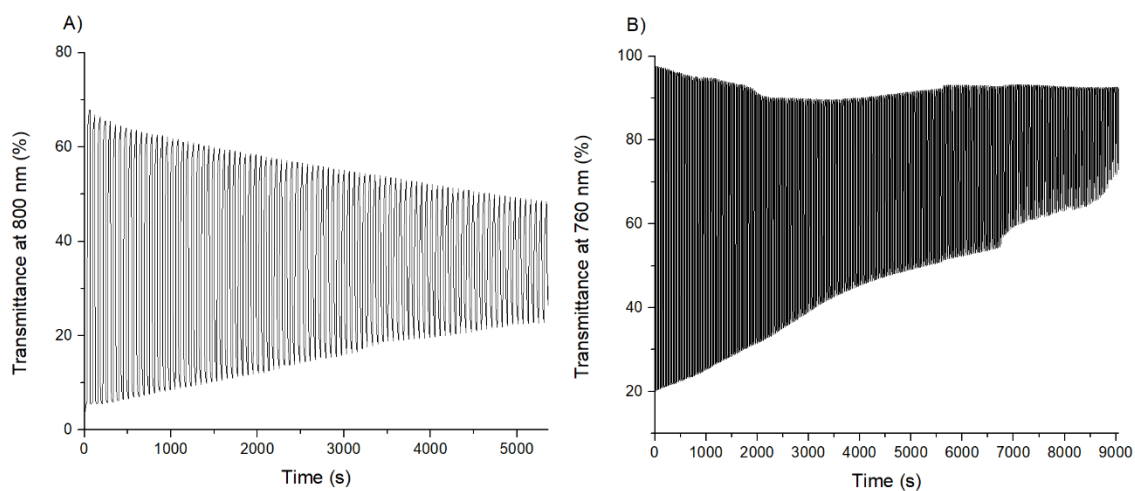


Fig. S9. Electrochromic stability measured between oxidized (0.8 V) and neutral (0 V) form of **poly-L** (A) and **poly-Ag** (B) measured at 800 nm and 760 nm in anhydrous and deaerated 0.1 M dichloromethane:acetonitrile (1:1 v/v) solution of LiClO₄ as a supporting electrolyte by switching between 30 s (A) and 15 s (B) intervals.

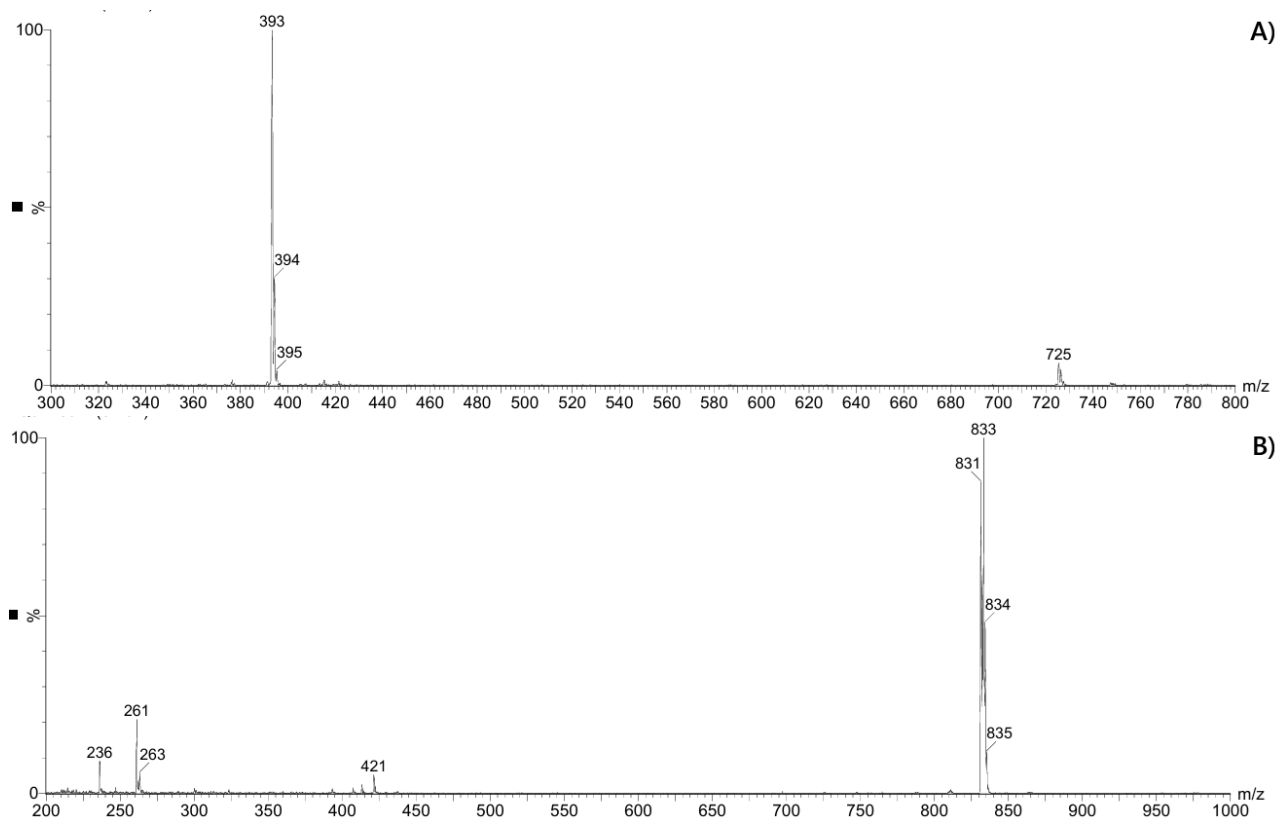


Fig. S10. ESI-MS spectra of **L** (A) and **Ag(I)** complex (B).

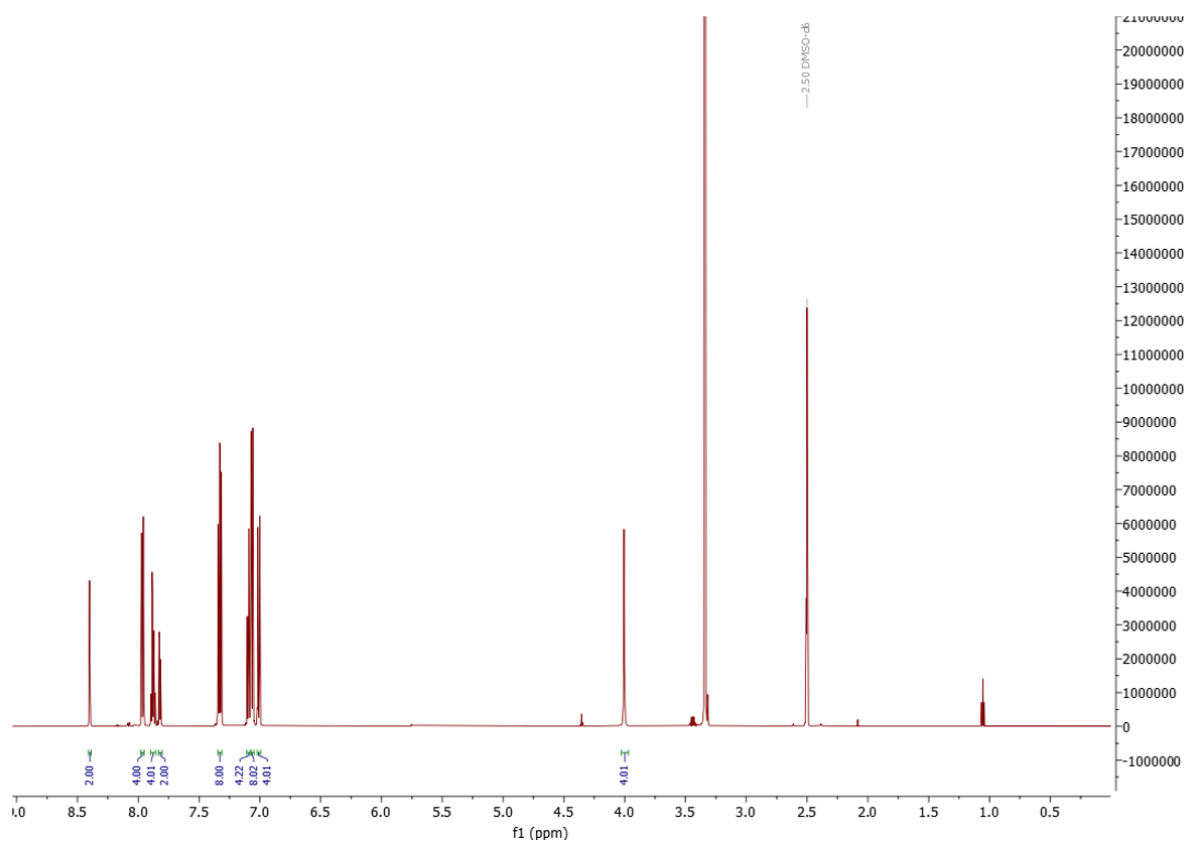


Fig. S11. ^1H NMR spectrum of ligand **L**.

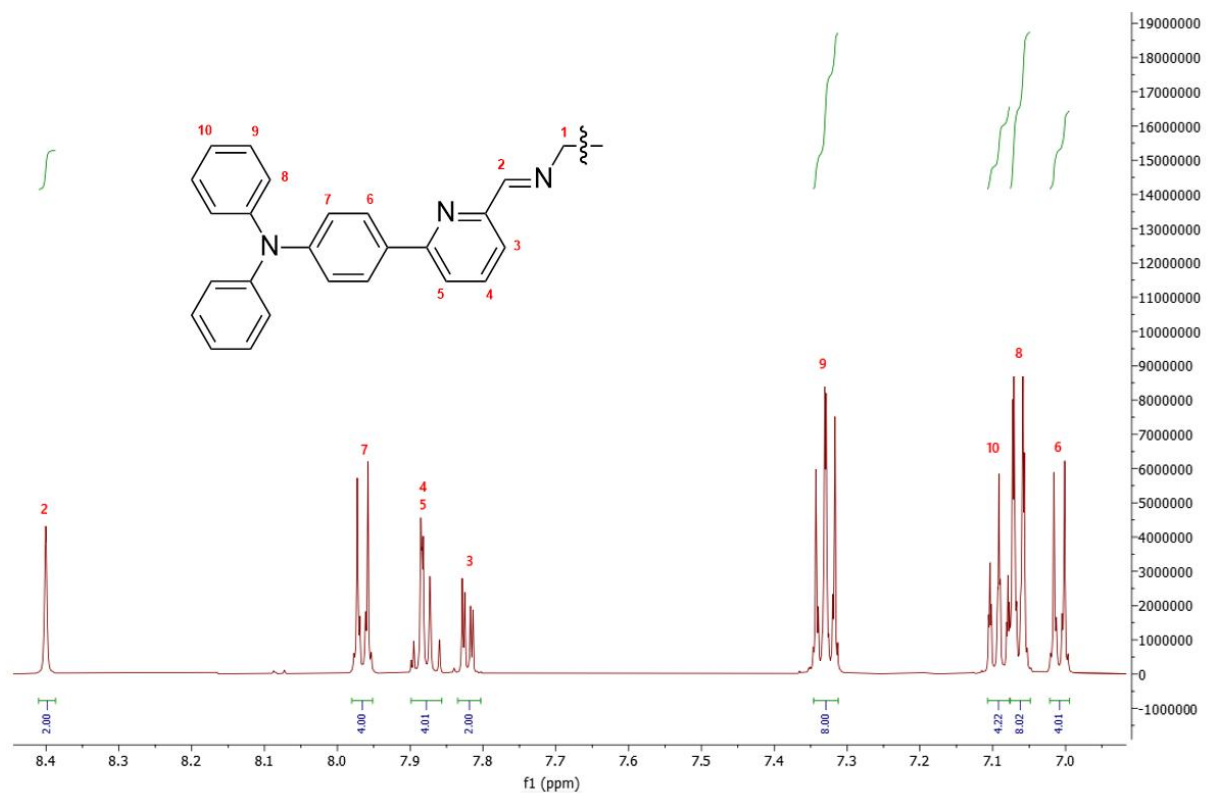


Fig. S12. ¹H NMR spectrum of ligand L – expanded aromatic region.

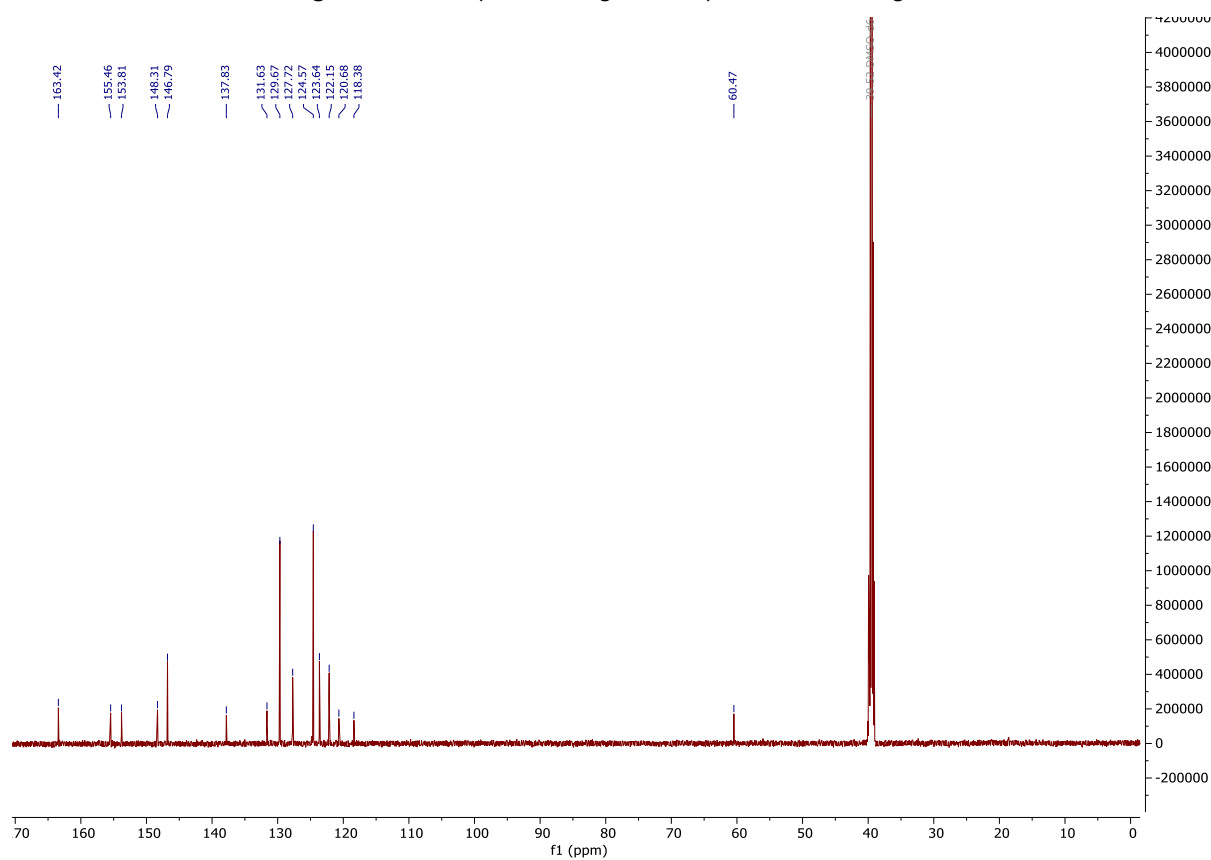


Fig. S13. ¹³C NMR spectrum of ligand L.

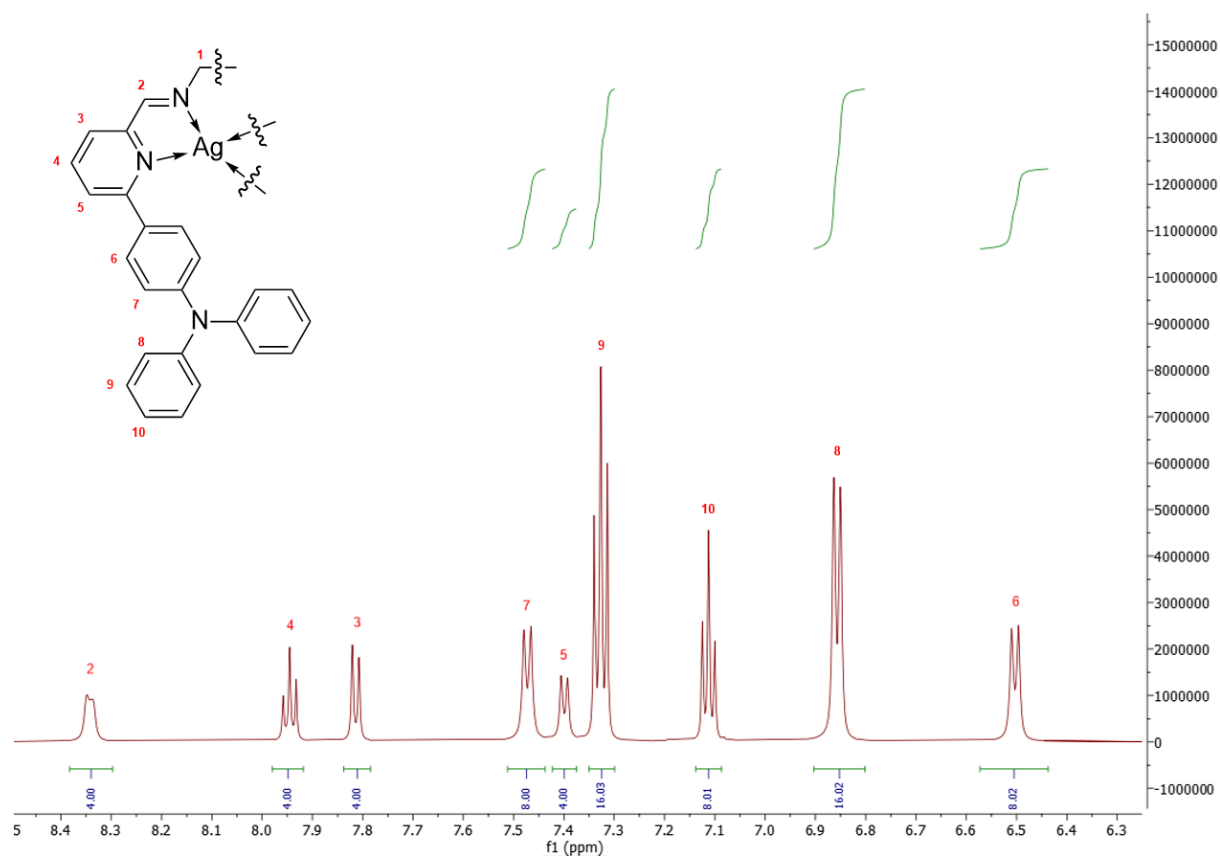


Fig. S14. ^1H NMR spectrum of Ag(I) complex – expanded aromatic region.



Data 25.08.2026 r.

mgr Sergiusz Napierała

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Poznań, Polska

Oświadczenie w związku z pracą doktorską

Oświadczam, że w poniższych artykułach:

1. S. Napierała, M. Bogusławski, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab; „Electrochromic behavior of a di- μ -pheoxo-bridged iron(III) salen-based complex: a combined electrochemical and spectroelectrochemical study”, International Journal of Molecular Sciences, 2026, 27, 15, 6714;
2. S. Napierała, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab; “Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II), and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties”, Journal of Molecular Liquids, 2026, 129643;
3. S. Napierała, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab; „Electropolymerization of Silver(I) Helicate into Conductive Metallopolymer: Structural and Functional Insights”; Inorganic Chemistry, vol. 64; 2025; 21387-21397;

które stanowią część pracy doktorskiej zatytułowanej:

„Od kompleksu molekularnego do materiału funkcjonalnego – projektowanie kompleksów metali przejściowych o właściwościach elektrochromowych”

Mój wkład obejmuje:

Planowanie oraz synteza związków, ich charakterystyka i badanie właściwości oraz przygotowywanie wstępnych szkiców artykułów.

mgr Sergiusz Napierała

Poznań, 21.08.2026 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. Sergiusza Napierały**

Oświadczam, że w poniższych artykułach:

1. Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab
„*Electropolymerization of Silver(I) Helicate into Conductive Metallopolymer: Structural and Functional Insights*”
Inorganic Chemistry, 2025, **64(43)**, 21387 – 21397
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c02774
2. Sergiusz Napierała, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab
„*Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties*”
Journal of Molecular Liquids, 2026, **456**, 129643
DOI: 10.1016/j.molliq.2026.129643
3. Sergiusz Napierała, Mateusz Bogustawski, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab
„*Electrochromic Behavior of a Di- μ -Phenoxo-Bridged Iron(III) Salen-Based Complex: A Combined Electrochemical and Spectroelectrochemical Study*”
International Journal of Molecular Sciences, 2026, **27**, 6714
DOI: 10.3390/ijms27156714

mój wkład obejmował konceptualizację prac, planowanie i koordynację badań, a także udział w analizie i dyskusji wyników oraz przygotowaniu artykułów.

Monika Wałęsa-Chorab

Data 13 sierpnia 2026

Prof. dr hab. Maciej Kubicki

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Poznań, Polska

Deklaracja

Oświadczam, że w poniższych artykułach:

- S. Napierała, M. Bogusławski, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab; „Electrochromic behavior of a di- μ -pheoxo-bridged iron(III) salen-based complex: a combined electrochemical and spectroelectrochemical study”, International Journal of Molecular Sciences, 2026, 27, 15, 6714;
- S. Napierała, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab; “Tetraphenylethylene-substituted salen complexes of Cu(II), Zn(II), and Ni(II): structural, photophysical, electrochromic and electrofluorochromic properties”, Journal of Molecular Liquids, 2026, 129643;
- S. Napierała, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab; „Electropolymerization of Silver(I) Helicate into Conductive Metallopolymer: Structural and Functional Insights”; Inorganic Chemistry, vol. 64; 2025; 21387-21397;

które stanowią część pracy doktorskiej zatytułowanej:

„Od kompleksu molekularnego do materiału funkcjonalnego – projektowanie kompleksów metali przejściowych o właściwościach elektrochromowych”

Mój wkład obejmuje:

-Zbadanie, opracowanie i napisanie części artykułu w zakresie badań rentgenostrukturalnych oraz analizy struktur krystalicznych otrzymanych związków.



PODPIS ZAUFANY

MACIEJ
KUBICKI
13.08.2026 17:58:08 GMT+0200
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

.....

Prof. UAM dr hab. Maciej Kubicki



Data 21.08.2026

inż. Mateusz Bogusławski

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Poznań, Polska

Deklaracja

Oświadczam, że w poniższym artykule:

-S. Napierała, M. Bogusławski, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab; „Electrochromic behavior of a di- μ -pheoxo-bridged iron(III) salen-based complex: a combined electrochemical and spectroelectrochemical study”, International Journal of Molecular Sciences, 2026, 27, 15, 6714;

który stanowi część pracy doktorskiej zatytułowanej:

„Od kompleksu molekularnego do materiału funkcjonalnego – projektowanie kompleksów metali przejściowych o właściwościach elektrochromowych”

Mój wkład obejmuje:

-ponowną syntezę kompleksu żelaza(III) oraz pomoc w badaniach elektrochemicznych.

M. Bogusławski

inż. Mateusz Bogusławski