

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Związki małowcząsteczkowe i polimery
zawierające wiązania iminowe badane
w kierunku zastosowań w optoelektronice**

mgr inż. Katarzyna Bijak

Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Katowice 2024

Serdecznie dziękuję Pani Promotor prof. dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak za inspiracje intelektualne, wsparcie metodologiczne oraz okazaną życzliwość i cierpliwość.

Chciałabym także podziękować Zespołowi Polimerów i Materiałów Funkcjonalnych Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego za współpracę, pomoc i wsparcie.

Dziękuję również Pracownikom Pracowni Inżynierii Materiałów Funkcjonalnych Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze za wszelką pomoc i współpracę.

Dziękuję Zespołowi Pana prof. Sauliusa Grigaleviciusa z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie za wykonanie oraz pomiary parametrów diod OLED.

Dziękuję Zespołowi Pana prof. dr hab. Jerzego Sanetry z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej za wykonanie oraz pomiary parametrów ogniw fotowoltaicznych.

Dziękuję Zespołowi Pana prof. dr hab. Sebastiana Maćkowskiego z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za wykonanie pomiarów czasu życia fluorescencji.

Spis treści

Streszczenie	5
1. Wprowadzenie.....	7
1.1. Cel i zakres pracy	9
2. Część literaturowa.....	11
2.1. Ogólna charakterystyka wybranych grup związków zawierających wiązania iminowe.....	11
2.1.1. Azyny i poliazyny	11
2.1.2. Azometyny i poliazometyny	15
2.1.3. Polihydrazydy.....	18
2.1.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy	20
2.2. Właściwości termiczne wybranych grup związków z wiązaniami iminowymi.....	24
2.2.1. Azyny i poliazyny	25
2.2.2. Azometyny i poliazometyny	26
2.2.3. Polihydrazydy.....	30
2.2.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy	30
2.3. Właściwości optyczne wybranych grup związków z wiązaniami iminowymi.....	32
2.3.1. Azyny i poliazyny	33
2.3.2. Azometyny i poliazometyny	34
2.3.3. Polihydrazydy.....	42
2.3.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy	43
2.4. Właściwości elektrochemiczne wybranych grup związków z wiązaniami iminowymi.....	44
2.4.1. Azyny i poliazyny	45
2.4.2. Azometyny i poliazometyny	46
2.4.3. Polihydrazydy.....	50
2.4.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy	51
2.5. Wybrane grupy związków z wiązaniami iminowymi badane w organicznych diodach elektroluminescencyjnych	52
2.5.1. Azometyny	53
2.6. Wybrane grupy związków z wiązaniami iminowymi testowane w organicznych ogniwach fotowoltaicznych	54
2.6.1. Poliazyny	55
2.6.2. Azometyny i poliazometyny	56
2.6.3. Azometinodiimidy.....	58
3. Część badawcza	59
3.1. Azyny, poliazyny i azometyny.....	60
3.1.1. Właściwości termiczne.....	63
3.1.2. Właściwości optyczne	66
3.1.3. Właściwości elektrochemiczne	84
3.2. Dihydrazydy i polihydrazydy.....	86
3.2.1. Właściwości termiczne.....	89
3.2.2. Właściwości optyczne	93
3.2.3. Właściwości elektrochemiczne	102
3.3. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy	104
3.3.1. Właściwości termiczne.....	109
3.3.2. Właściwości optyczne	115
3.3.3. Właściwości elektrochemiczne	126

3.4. Zastosowanie wybranych związków w urządzeniach optoelektronicznych	129
3.4.1. Organiczne diody elektroluminescencyjne	129
3.4.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne	132
4. Część doświadczalna	134
4.1. Odczynniki i metody analityczne	134
4.2. Synteza azyn, poliazyn oraz azometin	136
4.2.1. Synteza azyn (AZ)	136
4.2.2. Synteza poliazyn (PAZ)	140
4.2.3. Synteza azometin z 1,4-fenylendiaminy (AM)	141
4.3. Synteza dihydrazydów i polihydrazydów	144
4.3.1. Synteza dihydrazydów (DH)	144
4.3.2. Synteza polihydrazydów (PH)	149
4.4. Synteza azometinodiimidów oraz poliazometinodiimidów	150
4.4.1. Synteza diamin zawierających diimid ftalowy (DAPhDI)	150
4.4.2. Synteza azometinodiimidów z diaminy DAPhDI-1 (AZDI-1)	151
4.4.3. Synteza poliazometinodiimidów z diaminy DAPhDI-1 (PAZDI)	154
4.4.4. Synteza azometinodiimidów z diaminy DAPhDI-2 (AZDI-2)	155
4.5. Urządzenia optoelektroniczne	158
4.5.1. Organiczne diody elektroluminescencyjne	158
4.5.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne	159
5. Podsumowanie	160
6. Bibliografia	166
Dorobek naukowy	181

Streszczenie

Postęp w obszarze półprzewodników organicznych przyczynił się do ich komercyjnych zastosowań w różnych urządzeniach optoelektronicznych. Aczkolwiek nadal prowadzone są intensywne badania ukierunkowane na opracowanie związków elektroaktywnych o jak najkorzystniejszych właściwościach i do tego umożliwiających tanią produkcję przemysłową urządzeń optoelektronicznych. Celem pracy doktorskiej było otrzymanie i zbadanie właściwości fizykochemicznych nowych związków organicznych zawierających wiązania iminowe w kierunku zastosowań w optoelektronice. W ramach niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań następujących grup związków: (poli)azyn, azometin, dihydrazdydów i polihydrazdydów oraz (poli)azometinodiimidów. Przeprowadzono analizę ich rozpuszczalności, właściwości termicznych, optycznych (absorpcyjnych w zakresie UV-Vis i fotoluminescencyjnych) oraz elektrochemicznych, jak również zastosowano wybrane związki w warstwach aktywnych organicznych diod elektroluminescencyjnych oraz ogniw fotowoltaicznych o heterozłączu objętościowym. Stabilność termiczną badano za pomocą termogravimetrii, natomiast temperatury i entalpie przejść fazowych wyznaczono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Właściwości optyczne badano w roztworze w chloroformie lub *N*-metylo-2-pirolidonie oraz w ciele stałym w postaci blend z PMMA, dla wybranych związków określono również wydajność kwantową oraz czasy życia fluorescencji. Za pomocą woltamperometrii cyklicznej określono zdolność otrzymanych związków do utleniania i redukcji, oszacowano energie orbitali HOMO i LUMO oraz przerwę energii wzbronionych.

Najbardziej obiecujące właściwości fotoluminescencyjne wykazywały związki zawierające trifenyloaminę oraz diimid ftalowy. Związki te charakteryzowały się również odpowiednimi energiami orbitali granicznych, co wskazuje na możliwość ich wykorzystania w warstwach aktywnych organicznych diod elektroluminescencyjnych typu „gość-gospodarz”, gdy matrycę stanowi PVK:PBD.

Większość związków wykazywała przerwę energii wzbronionych poniżej 3 eV. Właściwości półprzewodnikowe typu *p* obserwowano dla takich związków jak: niesymetryczna azyna otrzymana z hydrazonu benzofenonu zawierająca trifenyloaminę, azometiny zawierające jako podstawnik pirydynę, hydroksyfenyl lub 3,4-etylenodioksytiofen, dihydrazydy zawierające dimetyloaminofenyl lub heptadekafluoroundecyloksyfenyl oraz azometinodiimid zawierający trifenyloaminę. Większość otrzymanych (poli)azometinodiimidów wykazywała natomiast właściwości półprzewodnikowe typu *n* (związki zawierające w rdzeniu cząsteczki diimid ftalowy i tetrametylofenyl oraz jako podstawnik heptadekafluoroundecyloksyfenyl, oktadecyloksyfenyl, tiofen, 3,4-etylenodioksytiofen lub trifenyloaminę, a także związek zawierający w rdzeniu diimid ftalowy i naftalen oraz jako podstawnik furan) lub ambipolarne (związki zawierające diimid ftalowy i tetrametylofenyl oraz jako podstawnik pirydynę, bitiofen lub furan, a także związki zawierające w rdzeniu diimid ftalowy i naftalen oraz jako podstawnik tiofen lub bitiofen). Wybrane związki wykorzystano w warstwach aktywnych diod elektroluminescencyjnych o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**związek**+FIrpic/TPBi/LiF/Al lub ITO/PEDOT:PSS/**związek**:PVK:PBD/Al oraz w warstwach aktywnych ogniw fotowoltaicznych o architekturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**związek**/Al.

Abstract

The progress in the domain of organic semiconductors resulted in the growth of their commercial application in different optoelectronic devices. However, the intensive research to obtain the electroactive compounds of the most useful properties and simultaneously enabling cheap industrial production of optoelectronic devices is still being carried out. The aim of this doctoral dissertation was the synthesis and study of physico-chemical properties of new organic compounds with imine bonds for optoelectronic applications. This work presents the results of the studies of the following groups of compounds: (poly)azines, azomethines, dihydrazides, polyhydrazides and (poly)azomethine-diimide. The solubility, thermal, optical (UV-Vis absorption and photoluminescence) and electrochemical properties of the obtained compounds were investigated. The selected compounds were also used in active layers in organic light emitting diodes and bulk-heterojunction solar cells. Thermal stability was examined by thermogravimetric analysis while phase transitions temperatures and corresponding enthalpy values were determined by differential scanning calorimetry. Optical properties were studied both in solution in chloroform and *N*-methyl-2-pyrrolidone and in solid state as blends with PMMA and fluorescence lifetimes and fluorescence quantum yields were determined for the chosen compounds. The redox properties were examined by cyclic voltammetry and the energies of HOMO and LUMO orbitals and energy band gaps were estimated from the oxidation and reduction potentials.

The most promising photoluminescence properties were found in compounds containing triphenylamine and phthalic diimide. These compounds exhibited HOMO orbital energies suitable for their use in active layers in “host-guest” organic light emitting diodes with PVK:PBD as a matrix.

The energy band gaps values for most of the obtained compounds were below 3 eV. The most promising compounds as *p*-type semiconductors were: unsymmetrical azine synthesized from benzophenone hydrazone containing triphenylamine, azomethines with pyridine, hydroxyphenyl and 3,4-ethylenedioxythiophene, dihydrazides with dimethylaminophenyl or heptadecafluoroundecyloxyphenyl and azomethinediimide with triphenylamine. (Poly)azomethinediimides exhibited mostly *n*-type semiconducting or ambipolar properties. Electron-accepting properties were found in: phthalic (poly)azomethinediimides containing tetramethylphenyl with heptadecafluoroundecyloxyphenyl, octadecyloxyphenyl, thiophene, 3,4-ethylenedioxythiophene and triphenylamine as substituents and phthalic azomethinediimide containing naphthalene substituted with furan. Ambipolar properties were found in: phthalic azomethinediimides containing tetramethylphenyl with pyridine, bithiophene and furan as substituents and phthalic azomethinediimides containing naphthalene with thiophene or bithiophene as substituents. The compounds exhibiting the most promising properties were used in active layers in organic light emitting diodes with the following architectures: ITO/PEDOT:PSS/**compound**+FIrpic/TPBi/LiF/Al or ITO/PEDOT:PSS/**compound**:PVK:PBD/Al and in organic photovoltaic cells with the ITO/PEDOT:PSS/P3HT/**compound**/Al architecture.

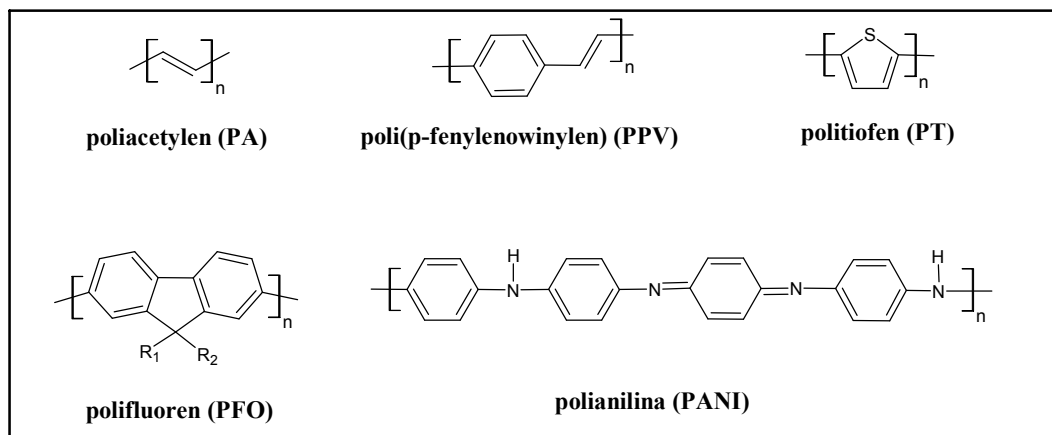
1. Wprowadzenie

W obecnym czasie mamy do czynienia z dynamicznym rozwojem elektroniki i optoelektroniki, w związku z czym dąży się do uzyskania nowych materiałów półprzewodnikowych mogących stanowić warstwy aktywne w urządzeniach takich jak np. diody elektroluminescencyjne, ogniwa fotowoltaiczne czy tranzystory polowe. W centrum zainteresowania znalazły się organiczne materiały elektroaktywne. Postęp w obszarze półprzewodników organicznych przyczynił się do ich komercyjnych zastosowań w różnych urządzeniach optoelektronicznych [1,2]. Aczkolwiek nadal prowadzone są intensywne badania ukierunkowane na opracowanie tego typu materiałów o jak najkorzystniejszych właściwościach i do tego umożliwiających tanią produkcję przemysłową urządzeń optoelektronicznych. W odróżnieniu od materiałów nieorganicznych, związki organiczne posiadają takie zalety jak przetwarzalność z roztworu, co daje możliwość zastosowania tanich metod przetwórczych oraz osadzania na elastycznych podłożach i na dużych powierzchniach [3], a także możliwość modyfikacji budowy chemicznej związku pod kątem konkretnego zastosowania [4,5]. Z kolei do wad półprzewodników organicznych należy zaliczyć mniejszą ruchliwość nośników ładunku w porównaniu z materiałami nieorganicznymi, jak również mniejszą stabilność termiczną i chemiczną [6].

Półprzewodnikami organicznymi mogą być zarówno związki małowcząsteczkowe jak i oligomery oraz polimery, przy czym najistotniejszą ich cechą jest występowanie w strukturze układu sprzężonych wiązań π , pozwalającego na transport nośników ładunku [7]. W odróżnieniu od polimerów, związki małowcząsteczkowe i oligomery charakteryzują się dobrze zdefiniowaną strukturą molekularną i brakiem rozrzutu mas molowych, co ułatwia kontrolę ich właściwości, łatwiejsze jest też ich oczyszczanie [8], jednak utworzone z nich warstwy aktywne mogą ulegać rekrytalizacji, obniżając wydajność urządzeń [4].

Przykładami półprzewodników organicznych są takie związki jak: poliacetylen, poli(p-fenylenowinylen), politiofen, polifluoren czy polianilina. Struktury tych związków przedstawiono na rys. 1 [6]. W zależności od zastosowania materiały półprzewodnikowe powinny wykazywać odpowiednie właściwości optyczne [2], elektrochemiczne i elektryczne [3], a także stabilność termiczną i odporność na degradację pod wpływem tlenu i wilgoci [9]. Bardzo istotna jest też dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach

organicznych, pozwalająca na nanoszenie warstw aktywnych na podłoża za pomocą technik drukarskich, które są bardziej ekonomiczne i wydajniejsze od tradycyjnie stosowanej techniki osadzania próżniowego [7].



Rys. 1. Przykładowe półprzewodniki organiczne [6].

Obiecującą grupą związków elektroaktywnych są związki zawierające wiązania iminowe ($-N=CH-$), które ze względu na izoelektronowość grup $-N=CH-$ i $-CH=CH-$ mogą być traktowane jako alternatywa dla związków winylowych, będących jednymi z najwcześniej odkrytych półprzewodników organicznych [10,11]. Związki te mogą wykazywać właściwości półprzewodnikowe typu p, charakteryzują się także wysoką stabilnością termiczną i odpornością mechaniczną, a dzięki obecności wolnej pary elektronowej atomu azotu możliwa jest modyfikacja ich właściwości poprzez kompleksowanie lub protonowanie [10]. Zaletą tych związków jest też łatwość syntezy, gdyż otrzymywane są one w odwracalnej reakcji kondensacji, której równowaga może być przesunięta w kierunku produktów poprzez usuwanie wody [11]. Klasyczne związki zawierające wiązania iminowe są jednak słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych [10], a także mogą łatwo ulegać hydrolizie [11].

W ramach przedstawionej pracy otrzymano i badano właściwości związków zawierających wiązania iminowe takich jak: azometyny, (poli)azyny, pochodne dihydrazynu izoftalowego, jak również pochodne imidów aromatycznych – (poli)azometinodiimidy.

1.1. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest otrzymanie i zbadanie właściwości fizykochemicznych nowych związków organicznych w kierunku zastosowań w optoelektronice ze szczególnym uwzględnieniem organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) i ogniw fotowoltaicznych (PV). Przedmiotem pracy są związki należące do grupy azyn, azometin, hydrazydów oraz azometinoimidów. Celem jest również analiza wpływu budowy chemicznej zaprojektowanych i syntezowanych związków, z uwzględnieniem czy związek jest mało- czy wielcząsteczkowy, na istotne właściwości decydujące o możliwościach wykorzystania w warstwach aktywnych urządzeń. Założeniem jest także, aby wybrane związki wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne, ponieważ tworzenie obszarów uporządkowanych mogłoby korzystnie wpływać na transport nośników ładunku.

Zakres pracy obejmuje:

- 1) syntezę związków małowcząsteczkowych oraz polimerów o zaprojektowanej budowie chemicznej zawierających wiązania iminowe,
- 2) przeprowadzenie badań właściwości otrzymanych związków, takich jak:
 - a) rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach organicznych
 - b) właściwości termicznych: stabilności termicznej metodą termogravimetryczną (TGA) oraz temperatury zeszklenia dla polimerów lub związków małowcząsteczkowych będących szklami molekularnymi, a także wyznaczenie temperatur przejść fazowych dla związków wykazujących właściwości ciekłokrystaliczne za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC),
 - c) właściwości optycznych – absorpcji w zakresie UV-Vis i fotoluminescencji w różnych rozpuszczalnikach i w ciele stałym w postaci blend z poli(metakrylanem metylu) oraz tekstur ciekłokrystalicznych optycznym mikroskopem polaryzacyjnym (POM),
 - d) właściwości elektrochemicznych – zdolności do redukcji i utleniania, energii poziomów HOMO i LUMO oraz wartości przerw energetycznych przy zastosowaniu woltamperometrii cyklicznej (CV),
- 3) zastosowanie wybranych związków do przygotowania diod elektroluminescencyjnych oraz ogniw fotowoltaicznych o heterozłączu objętościowym oraz wyznaczenie parametrów wytworzonych urządzeń w ramach

współpracy z Wydziałem Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie na Litwie
oraz z Wydziałem Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej.

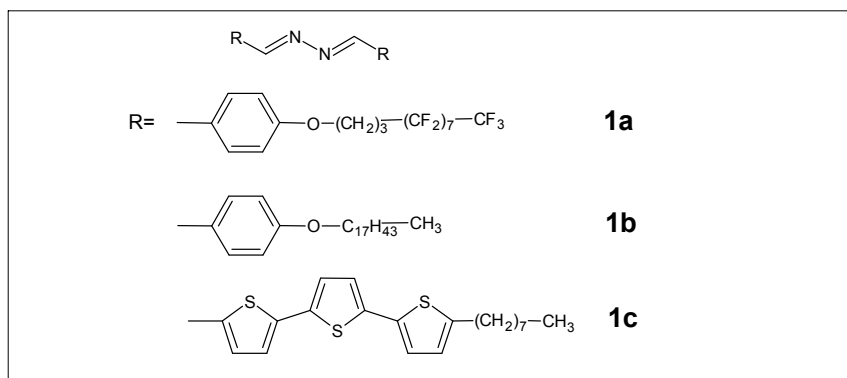
2. Część literaturowa

2.1. Ogólna charakterystyka wybranych grup związków zawierających wiązania iminowe

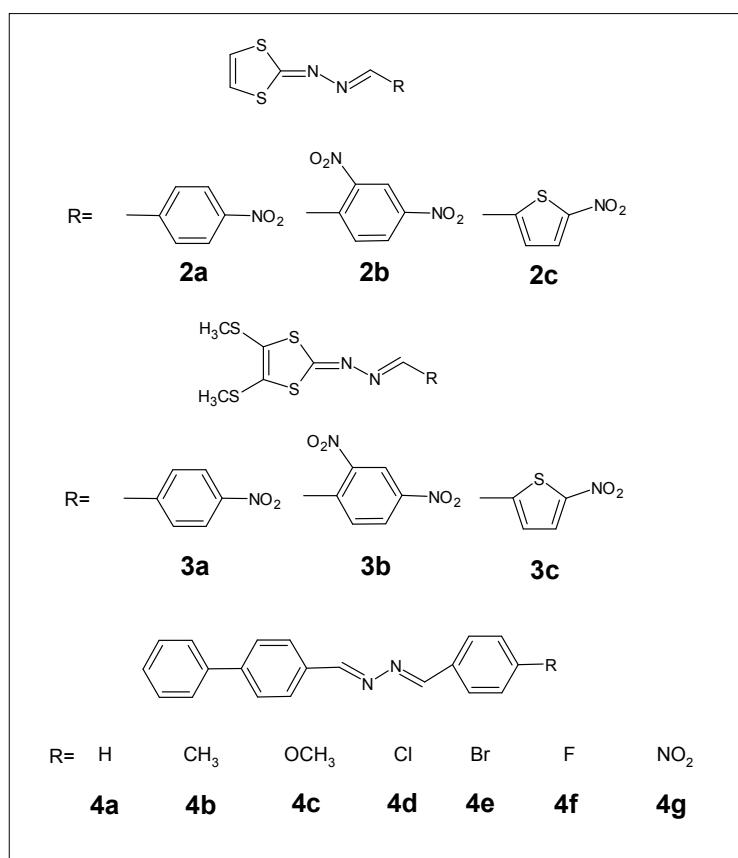
2.1.1. Azyny i poliazyny

Azyny (2,3-diaza-1,3-butadieny) są diiminami otrzymanymi w reakcji hydrazyny z dwiema cząsteczkami związku karbonylowego (azyny symetryczne) lub dwoma różnymi związkami karbonyłowymi (azyny niesymetryczne). W zależności od rodzaju związku karbonylowego, z którego zostały otrzymane, azyny można podzielić na aldayzyny, będące pochodnymi aldehydów, oraz ketazyny, syntezowane z ketonów [12].

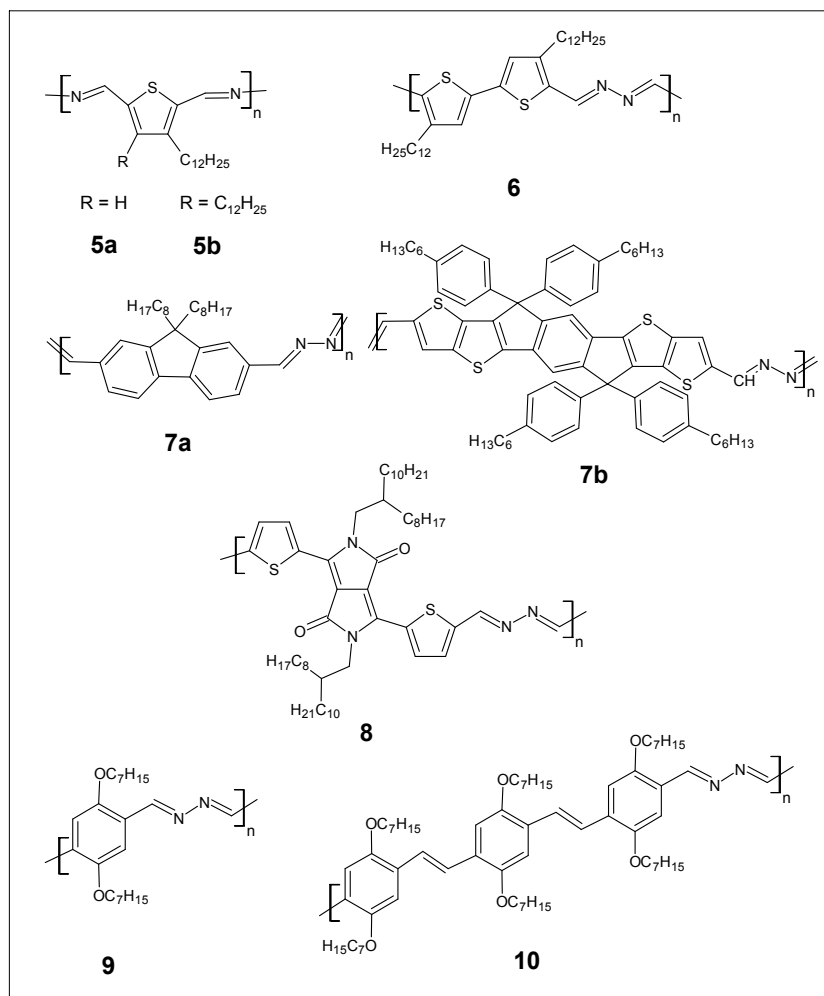
Azyny znalazły zastosowanie w syntezie organicznej jako substraty do otrzymywania hydrazonów i związków heterocyklicznych oraz do zabezpieczenia grupy karbonylowej [12-14], mogą też służyć jako ligandy w chemii koordynacyjnej [15,16]. Azyny oraz ich pochodne badane są również ze względu na potencjalne właściwości antybakteryjne, przeciwgrzybicze i antynowotworowe [12,17]. Zaobserwowano zdolność azyn do tworzenia barwnych oraz wykazujących fluorescencję kompleksów z jonami metali, co może być wykorzystane do selektywnego wykrywania jonów rtęci lub miedzi [18-21]. Azyny otrzymane z aldehydu salicylowego oraz jego pochodnych wykazują efekt wzmocnienia emisji indukowanej agregacją, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie w czujnikach optycznych, diodach elektroluminescencyjnych lub ogniwach fotowoltaicznych [22,23]. W literaturze opisano także inne (poli)azyny, które badano jako potencjalne materiały dla zastosowań w optoelektronice organicznej [24-35], m. in. jako materiały dla organicznych tranzystorów polowych oraz ogniw fotowoltaicznych [28-30,34]. Związki te przedstawiono na rys. 2.1-2.5.



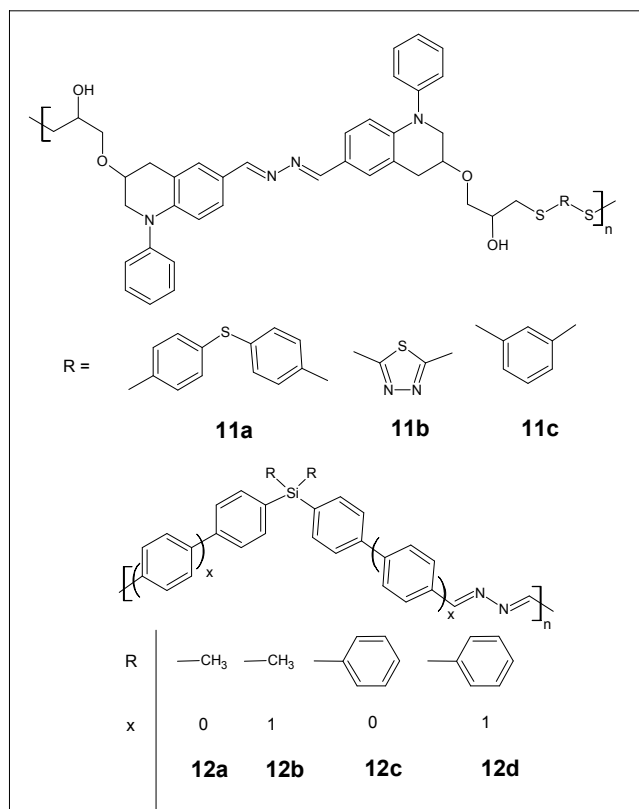
Rys. 2.1. Symetryczne azyny opisane w pracy [24].



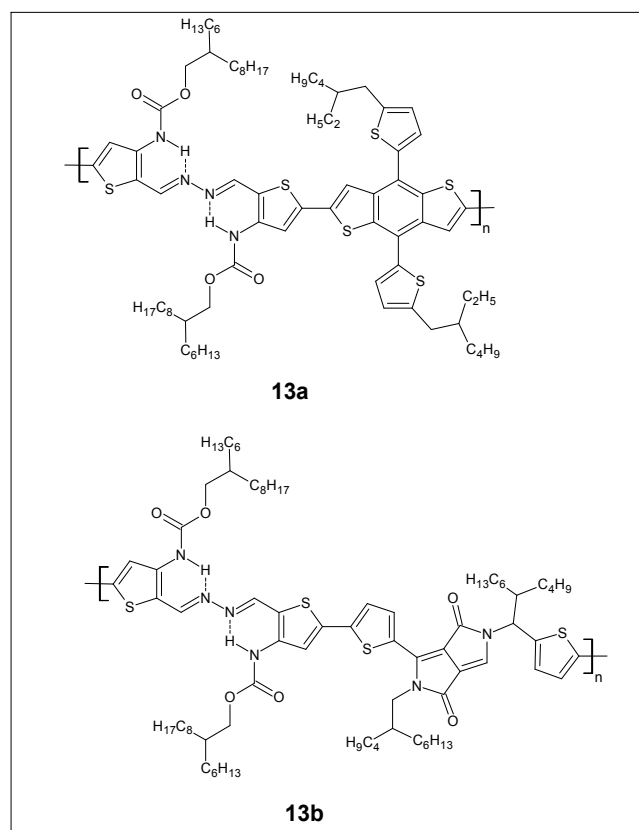
Rys. 2.2. Niesymetryczne azyny opisane w pracach [25,26].



Rys. 2.3. Poliazyny opisane w pracach [27-31].



Rys. 2.4. Poliazyny opisane w pracach [32,33].

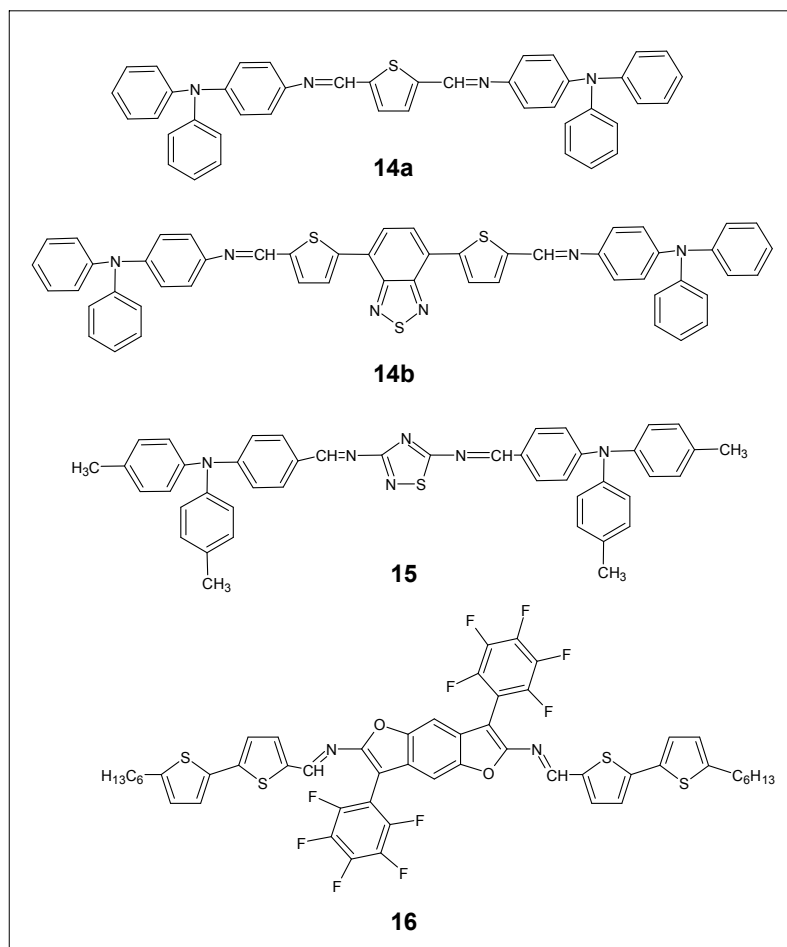


Rys. 2.5. Poliazyny opisane w pracy [34].

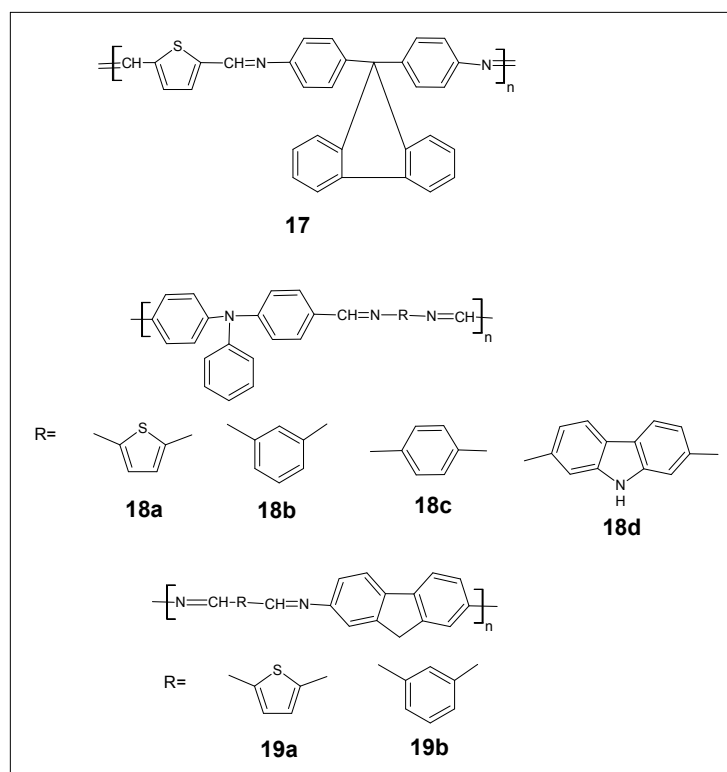
2.1.2. Azometyny i poliazometyny

Azometyny (aldiminy) są związkami o wzorze ogólnym $RN=CHR_1$, otrzymanymi w reakcji amin pierwszorzędowych i aldehydów, gdzie R oraz R_1 odpowiadają grupie alkilowej lub aryłowej; ketiminy natomiast to otrzymane w reakcji amin z ketonami związki o strukturze $RN=CR_1R_2$, gdzie R, R_1 oraz R_2 to grupy alkilowe lub aryłowe [10,11].

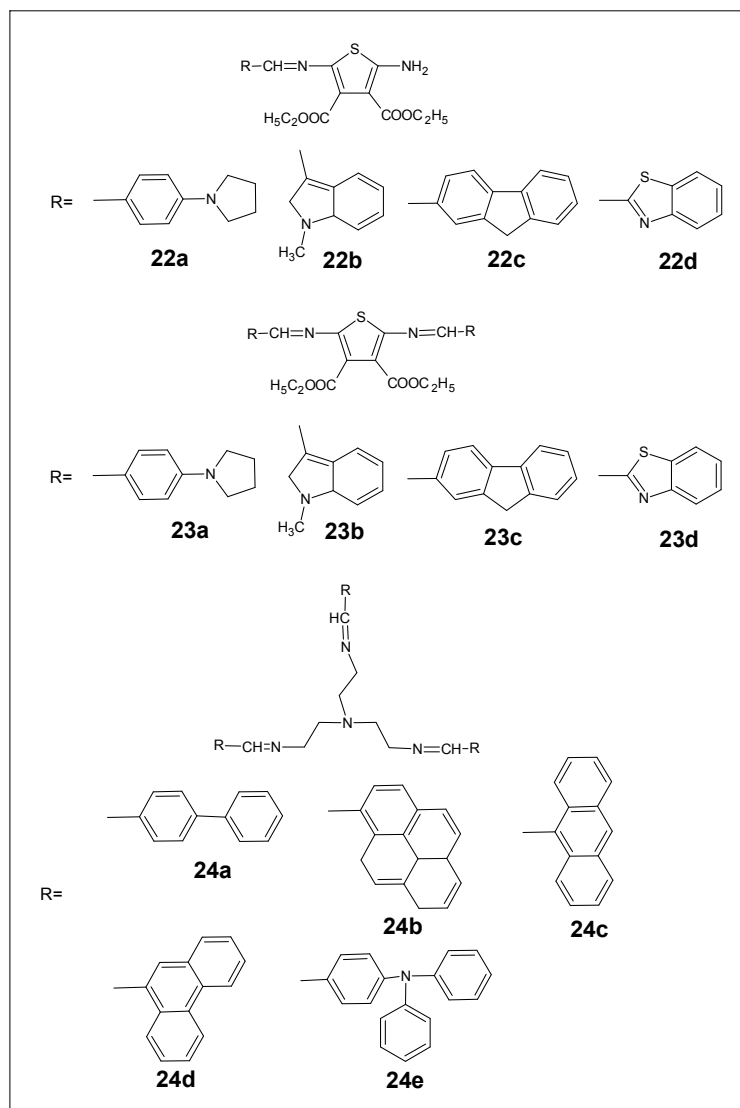
Azometyny oraz poliazometyny stosowane są jako nośniki katalizatorów, czynniki kompleksujące jony metali lub środki antykorozyjne, poliazometyny o wysokiej odporności termicznej są również obiecującymi materiałami dla zastosowań w lotnictwie [10]. Związki te badano jako warstwy aktywne ogniw fotowoltaicznych [35-43], materiały transportujące dziury dla ogniw perowskitowych [44,45] oraz jako materiały dla tranzystorów polowych [46]. (Poli)azometyny wykazujące elektroluminescencję lub termoluminescencję mogą także znaleźć zastosowanie w diodach elektroluminescencyjnych [47,48] lub termodetektorach [49]. (Poli)azometyny, które badano w ogniwach fotowoltaicznych przedstawiono na rys. 2.6-2.8, natomiast związki badane w OLED na rysunku 2.9. Skene i współpracownicy opisali urządzenia elektrochromowe, w których wykorzystano (poli)azometyny zawierające w strukturze pierścienie tiofenowe [50-54]. Obiecujące wyniki otrzymano zwłaszcza w przypadku urządzeń, w których warstwę aktywną utworzono poprzez polimeryzację związków bezpośrednio na elektrodzie pracującej, co pozwoliło na ponad 120 cykli przełączenia między stanem neutralnym i utlenionym bez wykrywalnej utraty koloru [50]. Dla zastosowań w optoelektronice szczególnie interesujące są również azometyny i poliazometyny wykazujące nieliniowe właściwości optyczne [55-58], a także związki posiadające właściwości ciekłokrystaliczne [59,60].



Rys. 2.6. Azometiny opisane w pracach [35,36,44].



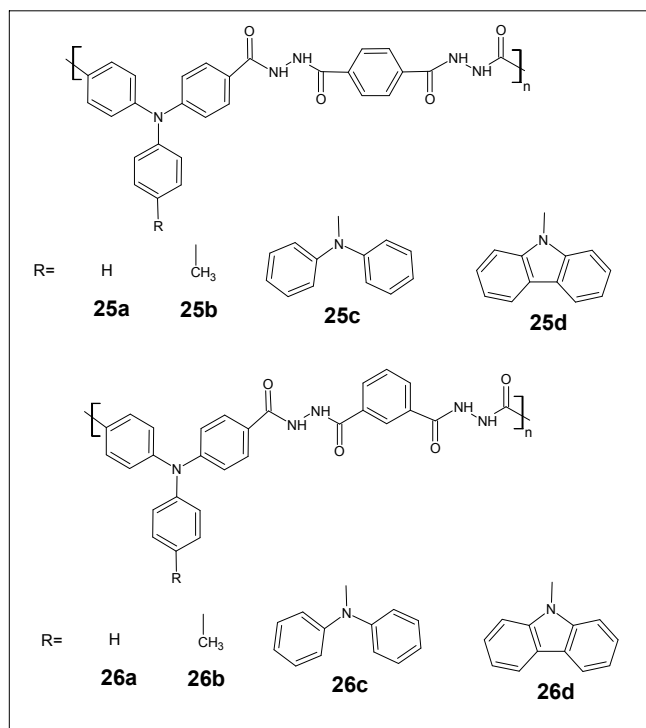
Rys. 2.7. Poliazometiny opisane w pracach [37-40].



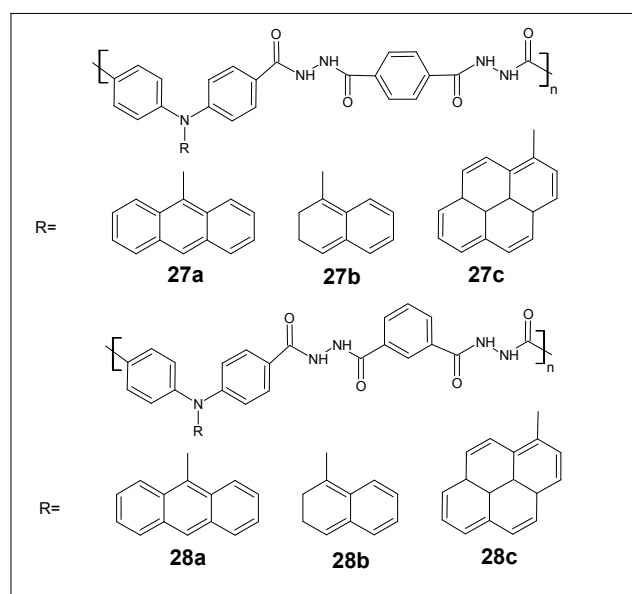
Rys. 2.9. Azometyny opisane w pracach [47,48].

2.1.3. Polihydrazydy

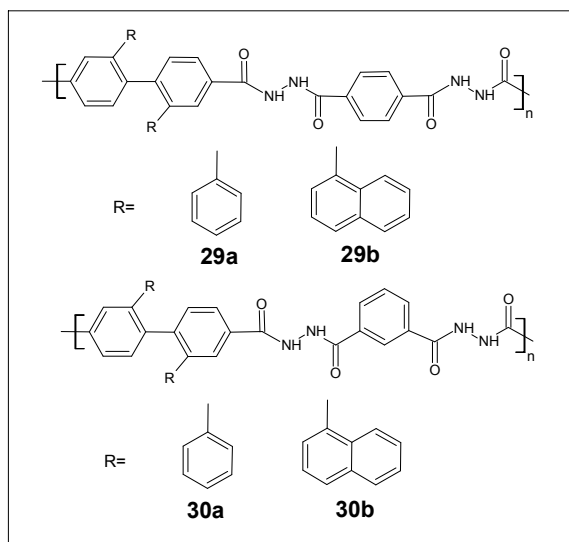
Polihydrazydy oraz otrzymane z nich w wyniku cyklodehydratacji polioksadiazole badane były pod kątem zastosowań w optoelektronice głównie przez Liou i współpracowników [61-65]. Polihydrazydy i polioksadiazole o właściwościach luminescencyjnych opisali także Hsiao i Kung [66]. Polihydrazydy syntezowano z dihydrazydu izoftalowego lub tereftalowego oraz odpowiednich kwasów dikarboksylowych. Otrzymane polimery były dobrze rozpuszczalne w polarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak *N*-metylo-2-pirolidon, *N,N*-dimetyloacetamid, *N,N*-dimetyloformamid i dimetylosulfotlenek. Opisane w literaturze polihydrazydy przedstawiono na rys. 2.10-2.12.



Rys. 2.10. Polihydrazydy opisane w pracach [61-63].



Rys. 2.11. Polihydrazydy opisane w pracach [64,66].

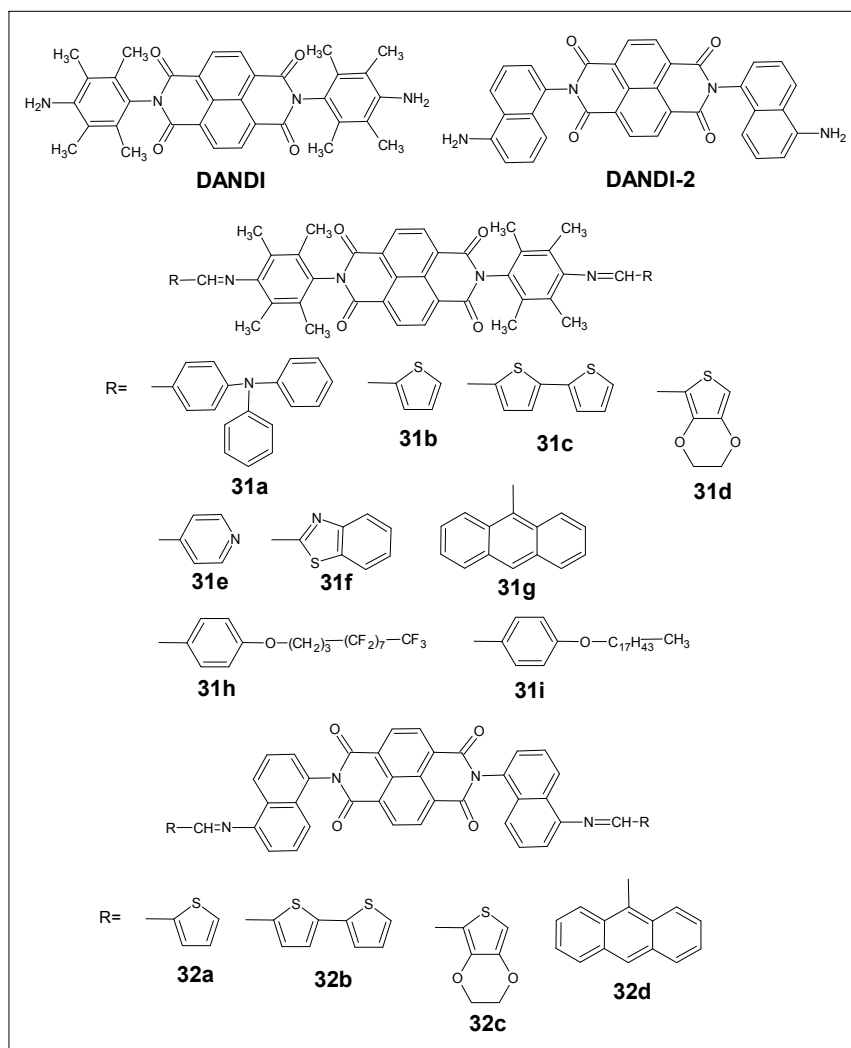


Rys. 2.12. Polihydrazydy opisane w pracy [65].

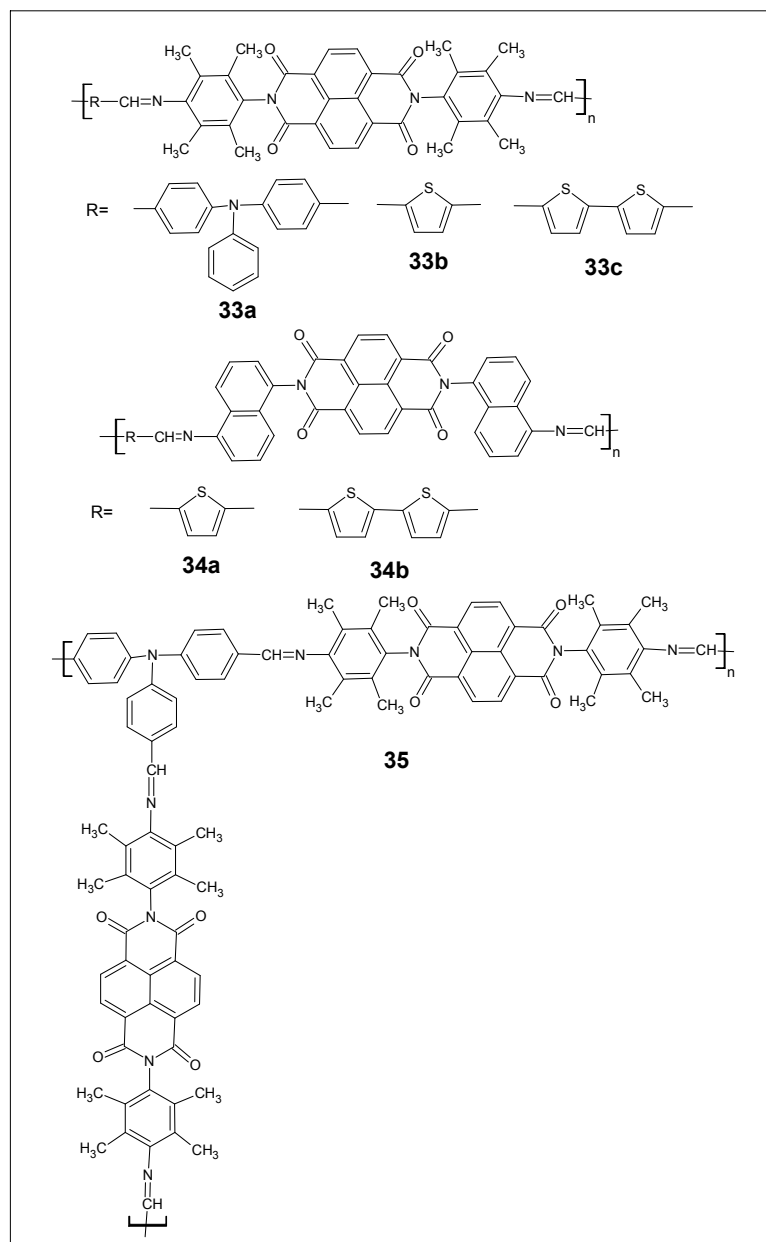
2.1.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy

Azometinodiimidy zawierają w strukturze zarówno wiązania iminowe, będące donorem elektronów, jak i pierścienie imidowe, posiadające właściwości elektronoakceptorowe, co pozwala na otrzymanie korzystnego dla zastosowań w optoelektronice układu donor-akceptor. W literaturze opisano głównie (poli)azometinodiimidy posiadające w strukturze diimid naftalenowy [66-72], otrzymane w reakcji kondensacji (di)aldehydów z diaminami DANDI lub DANDI-2, które syntezowano z dibezwodnika kwasu naftaleno-1,4,5,8-tetrakarboksyłowego oraz odpowiednio 2,3,5,6-tetrametylofenylenodiaminy lub 1,4-naftalenodiaminy. Opisano również azometinodiimidy naftalenowe zawierające trifenyloaminę lub karbazol, otrzymane z 4-bromo-1,8-naftaleno-*N*-imidoaminy, naftaleno-*N,N'*-bis(imidoaminy) lub 1,1-dichloro-2,2-bis(1,8-dikarboksynaftaleno-*N*-imidoaminy [73], a także azometinodiimidy ftalowe zawierające antracen [70]. Jako związki o potencjalnych zastosowaniach w optoelektronice badano także polimery otrzymane z diaminą zawierającej diimid perylenowy oraz różnych dialdehydów z wiązaniami eterowymi [74], jak również pięcioczłonowe poliazometinodiimidy z wiązaniami siloksanowymi [75]. Poliazometinoeterodiimidy perylenowe posiadały niskie masy molowe i charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością [74]. Opisano też poliazometinodiimidy zawierające wiązania eterowe otrzymane z dibezwodnika piromelitowego, perylenowego i benzofenono-3,3',4,4'-tetrakarboksyłowego [76] oraz pięcioczłonowe poliazometinodiimidy zawierające wiązania tiomocznikowe [77], polimery te nie były

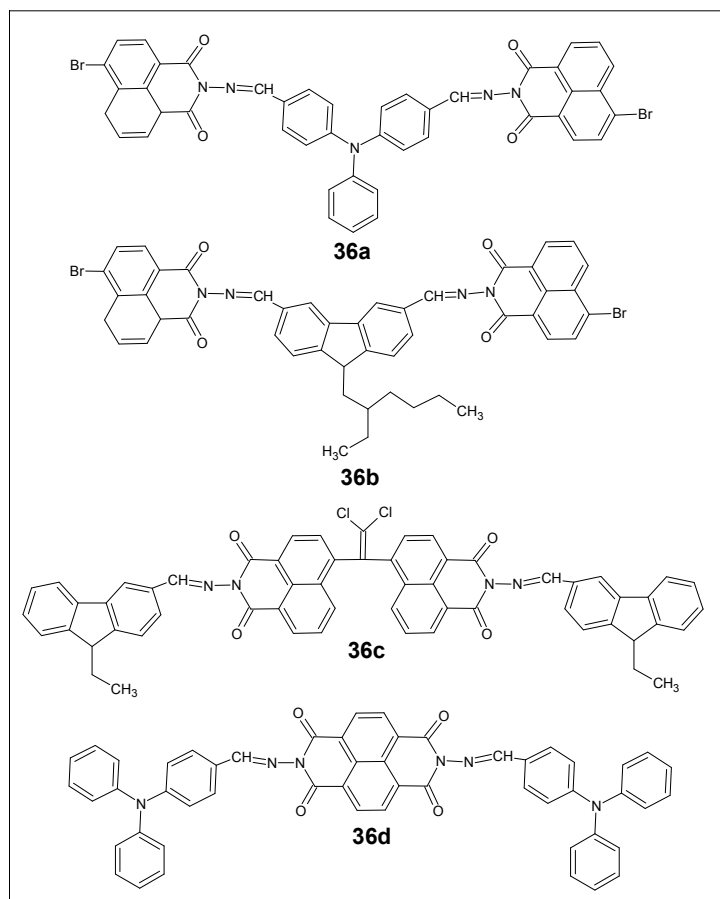
jednak badane pod kątem zastosowań w optoelektronice. (Poli)azometinodiimidy badane dla zastosowań w optoelektronice przedstawiono na rys. 2.13-2.17.



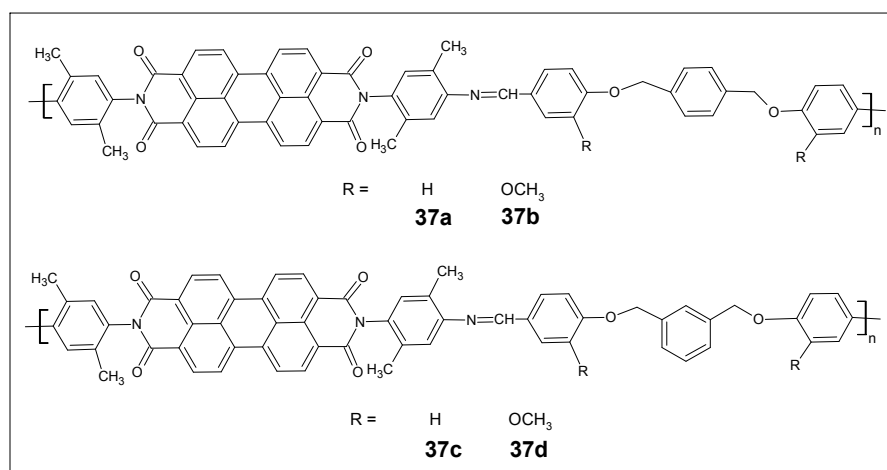
Rys. 2.13. Diaminy DANDI i DANDI-2 oraz otrzymane z nich azometinodiimidy opisane w pracach [67-71].



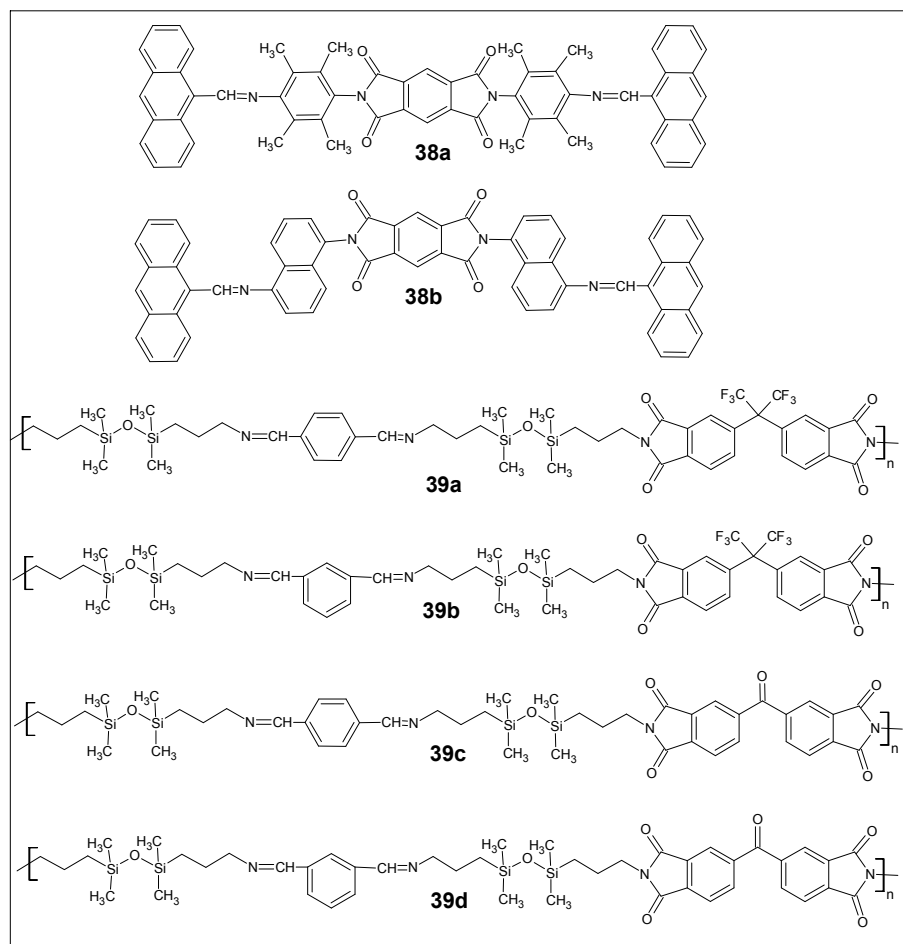
Rys. 2.14. Poliazometinodiimidy otrzymane z DANDI i DANDI-2 opisane w pracach [67,68,72].



Rys. 2.15. Azometinodiimidy naftalenowe opisane w pracy [73].



Rys. 2.16. Azometinodiimidy perylenowe opisane w pracy [74].



Rys. 2.17. (Poli)azometinodiimidy pięcioczołowe opisane w pracach [70,75].

2.2. Właściwości termiczne wybranych grup związków z wiązaniami iminowymi

Wysoka stabilność termiczna jest jedną z cech decydujących o możliwości zastosowania danego materiału w urządzeniach optoelektronicznych [9]. Badanie stabilności termicznej przeprowadza się za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA), która pozwala na pomiar zmiany masy badanego związku w zależności od zmiany temperatury, dzięki czemu można wyznaczyć temperaturę, w której zachodzi jego rozkład termiczny. Istotna jest także temperatura topnienia lub, w przypadku polimerów, temperatura zeszklenia (T_g), którą można wyznaczyć za pomocą różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC). Niektóre związki małowcząstkowe, tzw. szkła molekularne, wykazują temperaturę zeszklenia i mają zdolność tworzenia stabilnej fazy amorficznej, co ułatwia nanoszenie jednorodnych warstw na podłoża [78]. Interesujące dla zastosowań w optoelektronice są także materiały wykazujące termotropowe właściwości

ciekłokrystaliczne [79]. Uporządkowanie ułożenia molekuł w fazie ciekłokrystalicznej pozwala uzyskać wysokie uporządkowanie w otrzymanej po schłodzeniu fazie krystalicznej, tym samym zwiększając wydajność transportu ładunków elektrycznych w warstwach aktywnych urządzeń [80]. Diody elektroluminescencyjne zawierające w warstwie aktywnej ciekłe kryształy mogą emitować światło spolaryzowane, co pozwala na zastosowanie ich np. jako źródeł światła w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych [1]. Za pomocą techniki DSC można wyznaczyć temperatury i entalpie przejść fazowych tych związków, natomiast teksturę optyczną ciekłych kryształów obserwuje się za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego (POM).

2.2.1. Azyny i poliazyny

Dla polimerów zawierających w strukturze pierścienie tiofenowe z podstawnikami dodecyłowymi (**5a-b**, rys. 2.3) [27], jak również poliazyny zawierającej diketopirolopirol (**8**, rys. 2.3) [30], początek rozkładu termicznego obserwowano w temperaturze około 300 °C. Temperatura 2% ubytku masy poliazyny zawierającej 4,4'-didodecylo-2,2'-bitiofen (**6**, rys. 2.3) wynosiła natomiast 280 °C [28]. Oligoazyny zawierające w strukturze atomy krzemu (**12a-d**, rys. 2.4) wykazywały temperatury 5% ubytku masy w zakresie 293 – 375 °C, przy czym związki zawierające bifenył (**12b**, **12d**) charakteryzowały się wyższą stabilnością termiczną niż ich odpowiedniki otrzymane z pochodnych dibenzaldehydu (**12a**, **12c**) [33]. Poliazyny otrzymane w reakcji symetrycznej azyny zawierającej 1-fenylo-1,2,3,4-tetrahydrochinolinę zakończonej grupą epoksydową z różnymi aromatycznymi ditiolami wykazywały temperatury 5% ubytku masy w zakresie 305 – 310 °C (**11a-c**, rys. 2.4) [32]. Dobrą stabilnością termiczną charakteryzowały się także poliazyny zawierające wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, których $T_{5\%}$ wynosiła 253 – 408 °C (**13a-b**, rys. 2.5) [34].

Temperatury zeszklenia oligoazyn **12a-d** zawierających atomy krzemu wynosiły 175 – 281 °C i były wyższe dla związków z grupami difenylosilanowymi (**12c-d**) niż dla oligomerów zawierających grupy dimetylosilanowe (**12a-b**) [33].

Azyny mogą być materiałami wykazującymi właściwości ciekłokrystaliczne [81]. Symetryczne azyny otrzymane z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu, 4-oktadecyloksybenzaldehydu oraz 5''-oktylo-2,2':5',2''-tertiofeno-5-karboaldehydu (**1a-c**, rys. 2.1) posiadały fazy ciekłokrystaliczne w wąskim zakresie temperatur. W przypadku azyny zawierającej pierścienie tiofenowe (**1c**) była to mezofaza nematyczna, azyna podstawiona atomami

fluoru (**1a**) wykazywała mezofazę smektyczną C, natomiast związek otrzymany z 4-oktadecyloksybenzaldehydu (**1b**) posiadał dwie fazy ciekłokrystaliczne, tj. smektyczną C i smektyczną A [24].

2.2.2. Azometiny i poliazometiny

Temperatury 5% ubytku masy azometin otrzymanych z tris(2-aminoetylo)aminy oraz różnych aldehydów aromatycznych (**24a-e**, rys. 2.9) wynosiły 276 – 294 °C, za wyjątkiem związku otrzymanego z 4-formylotrifenyloaminy (**24e**), którego stabilność termiczna była znacznie niższa ($T_g = 140$ °C) [48]. Poliazometiny otrzymane z 2,2'-bis(trifluorometylo)-4,4-bifenylo-dikarboaldehydu oraz różnych diamin charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną i wykazywały temperatury 5% ubytku masy w zakresie 416 – 487 °C, przy czym najniższą $T_{5\%}$ obserwowano dla związku otrzymanego z 2,2'-dimetylo-4,4'-diaminobifenylu, natomiast najwyższą – dla polimeru otrzymanego z p-fenylenodiaminy [82]. Temperatury 5% ubytku masy oligomerów otrzymanych z [1,1'-binaftaleno]-4,4'-diaminy oraz 2,5-tiofenodikarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydu wynosiły odpowiednio 452 °C i 456 °C [83]. Temperatury 5% ubytku masy poliazometin zawierających tiofen lub tertiofen otrzymanych z 3,3'-dimetoksybenzydyny (**20b-c**, rys. 2.8) wynosiły 362 °C i 377 °C [42], wyższą stabilnością termiczną charakteryzował się natomiast zawierający tiofen polimer otrzymany z 4-[9-(4-aminofenylo)-9H-fluoren-9-ylo]aniliny (**17**, rys. 2.7), dla którego $T_{5\%}$ wynosiła 435 °C [37]. Temperatury początku rozkładu poliazometin otrzymanych z 2,5-diformylo-3-heksylo-tiofenu oraz diamin aromatycznych mieściły się w zakresie od 329 °C dla polimeru zawierającego fenylene do 368 °C dla związku otrzymanego z 1,5-diaminonaftalenu [84]. Azometiny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksyłowego oraz różnych aldehydów aromatycznych (**22a-d**, **23a-d**, rys. 2.9) wykazywały $T_{5\%}$ w zakresie 221 – 303 °C, przy czym wyższą stabilność termiczną obserwowano dla azometin symetrycznych (**23a-d**) niż dla związków niesymetrycznych posiadających wolną grupę aminową (**22a-d**) [47]. Poliazometiny zawierające w strukturze fluoren wykazywały temperatury 5% ubytku masy od 375 °C do 444 °C [43,85,86], natomiast poliazometiny zawierające karbazol posiadały $T_{5\%}$ w zakresie 370 – 464 °C [85,86], przy czym najwyższą stabilnością termiczną dla obydwu grup związków charakteryzowały się polimery otrzymane z 9,9-bis(4-aminofenylo)fluorenu [85]. Temperatury 5% ubytku masy imin otrzymanych

z 4-aminotrifenyloaminy oraz 2,5-tiofenodikarboaldehydu lub 4,7-bis(5-formylotiofen-2-ylo)-2,1,3-benzotiadiazolu wynosiły odpowiednio 380 °C oraz 403 °C [87], natomiast analogiczny związek zawierający dimetoksytrifenyloaminę oraz 3,4-etylenodioksytiofen (EDOT) łatwiej ulegał rozkładowi i wykazywał $T_{5\%}$ równą 359 °C [88]. Temperatura 5% ubytku masy symetrycznej azometyny zawierającej trifenyloaminę oraz tiadiazol (**15**, rys. 2.6) wynosiła ok. 156 °C [44]. Dla poliazometin zawierających trifenyloaminę obserwowano temperatury 5% ubytku masy w zakresie 339 – 452 °C [38,43,50,89], przy czym najwyższą stabilnością termiczną charakteryzowały się związki otrzymane z dialdehydu tereftalowego lub izoftalowego (**18b-c**, rys. 2.7) [38], natomiast najniższe wartości $T_{5\%}$ wykazywały polimery zawierające EDOT [50]. Temperatura początku rozkładu poliazometiny z grupami epoksydowymi wynosiła 127 °C, a temperatura 20% ubytku masy 151 °C [90]. Temperatury początku rozkładu azometin i poliazometin zawierających wiązania eterowe lub mostki metylenowe wynosiły 116 – 346 °C, przy czym związki małowczątkowe wykazywały wyższą stabilność termiczną niż odpowiadające im polimery [91]. Poliazometinoetery z długimi łańcuchami alifatycznymi posiadały $T_{10\%}$ w zakresie 353 – 358 °C, a ich stabilność termiczna była niższa niż odpowiadających im polimerów zawierających jedynie pierścienie aromatyczne, dla których $T_{10\%}$ wynosiły 363 – 366 °C [92]. Poliazometinoetery zawierające w strukturze naftalen lub fenylene z podstawnikami metoksyłowymi i etoksyłowymi wykazywały temperatury 10% ubytku masy w zakresie 245 – 258 °C [93], natomiast poliazometinoetery zawierające trifenyloaminę lub metoksytrifenyloaminę oraz benzofenon lub 2,5-difenylo-1,3,4-oksadiazol charakteryzowały się o wiele wyższą stabilnością termiczną i posiadały $T_{10\%}$ w zakresie 450 – 490 °C [94]. Poliazometinouretany zawierające łańcuchy alkilowe posiadały temperatury 10% ubytku masy w zakresie 290 – 342 °C [55].

Poliazometiny zawierające bifenył podstawiony grupami trifluorometylowymi wykazywały temperatury zeszklenia od 265 °C dla związku otrzymanego z 4,4'-oksydianiliny do 324 °C dla polimeru otrzymanego z 2,2'-difenylo-4,4'-diaminobifenylu [82]. Oligomery otrzymane z [1,1'-binaftaleno]-4,4'-diaminy oraz 2,5-tiofenodikarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydu wykazywały wysokie temperatury zeszklenia, wynoszące odpowiednio 346 °C oraz 384 °C [83]. Temperatury zeszklenia poliazometin zawierających 3-heksylotiofen otrzymanych z różnych diamin aromatycznych mieściły się w zakresie 107 – 206 °C, przy czym najniższą T_g posiadał związek otrzymany z 3,3'-dimetoksybenzydyny,

a najwyższą – związek zawierający w strukturze karbazol [84]. Polimery zawierające pierścienie fluorenowe wykazywały temperatury zeszklenia od 115 °C do 218 °C [85,86,95,96]. Niektóre spośród tych związków wykazywały właściwości krystaliczne i posiadały temperatury topnienia w zakresie 285 – 341 °C [85]. Oligomery oraz polimery zawierające w strukturze trifenyloaminę wykazywały temperatury zeszklenia w zakresie 133 – 310 °C [38,50,89,97-99], a najwyższą T_g obserwowano dla związku otrzymanego z aldehydu tereftalowego (**18c**, rys. 2.7) [38]. Temperatury zeszklenia poliazometinoeterów otrzymanych z 2-hydroksybenzaldehydu oraz 4-hydroksybenzaldehydu wynosiły odpowiednio 86 °C i 186 °C, natomiast dla analogicznych polimerów zawierających grupę metylenową zamiast wiązania eterowego wartości te wynosiły 197 °C i 211 °C [91]. Poliazometinoetry zawierające długie łańcuchy alifatyczne posiadały T_g w zakresie 119 – 144 °C, a temperatury zeszklenia odpowiadających im związków zawierających jedynie pierścienie aromatyczne wynosiły 150 – 230 °C [92].

Niektóre spośród opisanych w literaturze azometin i poliazometin wykazywały termotropowe właściwości ciekłokrystaliczne [55,60,100-106]. Niesymetryczne iminy otrzymane z 4-bifenylokarboksyaldehydu oraz 4-decyloaniliny lub 4-heksadecyloaniliny wykazywały dwie mezofazy smektyczne w wąskim zakresie temperatur, tj. odpowiednio 124 – 129 °C lub 109 – 114 °C, natomiast związki otrzymane z tego aldehydu i 4-(heptadekafluorooktylo)aniliny lub *N,N*-dimetylo-4,4'-azodianiliny posiadały fazy ciekłokrystaliczne w szerszym zakresie temperatur, tj. 137 – 201 °C lub 165 – 213 °C, przy czym były to odpowiednio dwie mezofazy smektyczne lub mezofaza smektyczna i nematyczna [100]. Azometina otrzymana z 4-(heptadekafluorooktylo)aniliny i 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu wykazywała natomiast mezofazę smektyczną w temperaturze 115 – 128 °C [101]. Niesymetryczne azometiny zawierające podstawiony azobenzen, otrzymane z 4-butoksybenzaldehydu oraz amin zawierających *p*-chlorofenyl, *p*-metylofenyl lub *o*-metylofenyl, posiadały mezofazę smektyczną typu A lub mezofazę nematyczną w zakresie temperatur odpowiednio 175 – 203 °C, 137 – 205 °C oraz 96 – 175 °C, przy czym stabilność mezofazy malała wraz ze wzrostem polarnośći związku, była więc najniższa dla azometiny podstawionej chlorem [60]. Symetryczna imina otrzymana z 4-bifenylokarboksyaldehydu zawierająca w strukturze poli(1,4-butanodiol) posiadała dwie mezofazy, tj. smektyczną A i smektyczną B, w zakresie temperatur 99 – 147 °C [102]. Azometina syntezowana z aldehydu tereftalowego oraz

4-dodecyloaniliny wykazywała dwie mezofazy smektyczne w zakresie temperatur 90 – 170 °C, natomiast analogiczna imina otrzymana z 4-heksadecyloaniliny wykazywała właściwości ciekłokrystaliczne w temperaturze 102 – 165 °C i posiadała mezofazę smektyczną oraz nematyczną. Protonowanie tych związków kwasem n-decylosulfonowym spowodowało obniżenie temperatury przejścia z fazy krystalicznej do mezofazy o ok. 55 – 75 °C oraz obniżenie temperatury izotropizacji o ok. 62 – 75 °C [103]. Azometiny otrzymane w reakcji 4,4',4''-triformylotrifenyloaminy z 4-dodecyloaniliną, 4-heksadecyloaniliną lub 4-heksadecyloksyaniliną wykazywały fazę ciekłokrystaliczną w zakresie temperatur 45 – 70 °C, 26 – 63 °C oraz 36 – 94 °C [104], obserwowano więc obniżenie temperatury przejścia z fazy krystalicznej do mezofazy wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego, w odróżnieniu od związków otrzymanych z aldehydu tereftalowego, dla których temperatura ta była wyższa w przypadku iminy podstawionej dłuższym łańcuchem alkilowym [103]. Dla azometin otrzymanych z tris(2-aminoetylo)aminy oraz 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu lub 4-bifenylokarboksyaldehydu obserwowano mezofazę smektyczną w temperaturze odpowiednio 78 – 139 °C oraz 100 – 104 °C [105]. Poliazometiny z grupami estrowymi otrzymane z aldehydu tereftalowego lub aldehydu tereftalowego podstawionego łańcuchami oktyloksylowymi wykazywały fazę ciekłokrystaliczną w wąskim zakresie temperatur, wynoszącym odpowiednio 196 – 205 °C oraz 70 – 72 °C, natomiast w przypadku analogicznych polimerów zawierających stilben lub tiofen obserwowano mezofazę w szerszym zakresie temperatur, tj. 85 – 105 °C oraz 146 – 175 °C [106]. Ciekłokrystaliczne poliazometinouretany charakteryzowały się wysokimi temperaturami przejść fazowych, przy czym dla związków otrzymanych z 2,4-diizocyjanianotoluenu obserwowano temperatury przejścia z fazy krystalicznej do mezofazy od 208 °C do 245 °C oraz temperatury izotropizacji od 224 °C do 278 °C, natomiast w przypadku poliazometinouretanów otrzymanych z diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenylu temperatury te były wyższe i wynosiły odpowiednio 232 – 265 °C oraz 248 – 290 °C [55].

Niektóre azometiny wykazywały właściwości szkieł molekularnych [47,48,107,108]. Azometiny otrzymane z tris(2-aminoetylo)aminy oraz różnych aldehydów aromatycznych (**24a-e**, rys. 2.9) wykazywały niskie temperatury zeszklenia, wynoszące 16 – 59 °C, przy czym najniższą wartością T_g charakteryzował się związek zawierający bifenyl (**24a**), natomiast dla pozostałych azometin temperatury te wynosiły

ponad 49 °C [48]. Związki zawierające trifenyloaminę otrzymane z 1,5-diaminonaftalenu, 3,3'-dimetylnaftydiny oraz 3,8-diamino-6-fenylofenantrydiny posiadały temperatury zeszklenia w zakresie 102 – 222 °C [107]. Azometiny otrzymane z różnych amin aromatycznych oraz 4-formylotrifenyloaminy, 4,4'-difomylotrifenyloaminy lub 4,4',4''-triformylotrifenyloaminy wykazywały T_g w zakresie 23 – 183 °C, przy czym wartości te były najniższe dla związków zawierających jedno wiązanie iminowe i najwyższe dla azometin z trzema wiązaniami iminowym [108]. Azometiny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylowego oraz różnych aldehydów aromatycznych (**22a-d**, **23a-d**, rys. 2.9) wykazywały temperatury zeszklenia od 79 °C do 135 °C, a najwyższe wartości T_g obserwowano dla związków z wolną grupą aminową zawierających *N*-fenylopirolidynę i *N*-metyloindol (**22a-b**) [47].

2.2.3. Polihydrazydy

Polihydrazydy zawierające w strukturze trifenyloaminę lub jej pochodne (**25a-d**, **26a-d**, rys. 2.10) wykazywały temperatury zeszklenia w zakresie 164 – 223 °C [61-63], przy czym najniższą wartość obserwowano dla otrzymanego z dihydrazydu izoftalowego polimeru zawierającego grupę karbazolową (**26d**) [63], natomiast najwyższe temperatury zeszklenia wykazywały polihydrazydy zawierające 4-metylotrifenyloaminę (**25b**, **26b**) [62]. Polihydrazydy zawierające w strukturze bifenył z podstawnikami fenylowymi lub naftyłowymi (**29a-b**, **30a-b**, rys. 2.12) posiadały T_g w zakresie 187 – 234 °C, przy czym temperatury te były wyższe w przypadku podstawników naftyłowych (**29b**, **30b**) [65]. Temperatury zeszklenia polimerów zawierających *N,N*-difenylo-9-aminoantracen wynosiły 200 – 221 °C [64], natomiast dla polihydrazydów zawierających *N,N*-difenylo-1-piren (**27a**, **28a**, rys. 2.11) mieściły się w zakresie 220 – 254 °C [66]. Polimery otrzymane z dihydrazydu tereftalowego wykazywały wyższe temperatury zeszklenia niż ich odpowiedniki syntezowane z dihydrazydu izoftalowego. W temperaturze 300 – 400 °C polihydrazydy ulegały cyklodehydratacji do odpowiednich polioksadiazoli [61-66].

2.2.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy

W przypadku (poli)azometinodiimidów naftalenowych otrzymanych z diamin DANDI lub DANDI-2 badania termogravimetryczne przeprowadzono dla związków

zawierających trifenyloaminę, tiofen, bitiofen, EDOT, pirydynę, benzotiazol i antracen (**31a-g**, **32a-d**, rys. 2.13) [67,68,70,72]. Najwyższą temperaturę 5% ubytku masy, 462 °C, wykazywał polimer zawierający bitiofen (**34b**, rys. 2.14) [68], natomiast najniższą, wynoszącą 316 °C, posiadał azometinodiimid otrzymany z 1,3-benzotiazolo-2- karboaldehydu (**31f**) [67]. Związki zawierające w strukturze diimid ftalowy oraz antracen (**38a-b**, rys. 2.17) również posiadały wysokie $T_{5\%}$ wynoszące 416 – 439 °C [70]. Azometinodiimidy otrzymane z DANDI zawierające tiofen lub trifenyloaminę (**31a-b**) charakteryzowały się wyższą stabilnością termiczną niż odpowiadające im polimery (**33a-b**, rys. 2.14) [67,72]. Azometinodiimidy naftalenowe zawierające wiązania N-N, otrzymane z imidoamin (**36a-d**, rys. 2.15) wykazywały temperaturę 10% ubytku masy od 310 do 345 °C [73]. TemperatURY początku rozkładu poliazometinodiimidów perylenowych zawierających wiązania eterowe (**37a-d**, rys. 2.16) mieściły się w zakresie 116 – 231 °C, a temperatury 20% ubytku masy wynosiły 292 – 400 °C [74]. Wysoką stabilność termiczną wykazywały poliazometinodiimidy otrzymane z dibezwodnika piromelitowego, perylenowego i benzofenono-3,3',4,4'-tetrakarboksyłowego oraz diamin zawierających wiązania eterowe i wiązania iminowe [76]. Temperatury 5% ubytku masy tych polimerów wynosiły 440 – 480 °C, przy czym najniższe wartości obserwowano dla związków otrzymanych z dibezwodnika piromelitowego, a najwyższe dla polimerów zawierających diimid perylenowy. Bardzo dobrą stabilnością termiczną odznaczały się również poliazometinodiimidy zawierające wiązania tiomocznikowe, otrzymane z dibezwodnika piromelitowego, benzofenono-3,3',4,4'-tetrakarboksyłowego i 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowego, wykazujące temperatury początku rozkładu w zakresie 510 – 528 °C, a temperatury 10% ubytku masy od 514 °C do 533 °C [77]. Najwyższą stabilnością termiczną spośród tych związków charakteryzował się polimer otrzymany z dibezwodnika piromelitowego, natomiast najniższą – poliazometinodiimid otrzymany z dibezwodnika 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowego. Związki te wykazywały wyższą stabilność termiczną niż otrzymane z dibezwodnika benzofenono-3,3',4,4'-tetrakarboksyłowego oraz 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowego polimery z wiązaniami siloksanowymi (**39a-d**, rys. 2.17), dla których początek rozkładu obserwowano w temperaturze 429 – 454 °C [75].

Temperatury zeszklenia poliazometinodiimidów naftalenowych zawierających pierścienie tiofenowe (**33b-c**, **34a-b**, rys. 2.14) wynosiły od 124 °C do 190 °C [67,68], a dla poliazometinodiimidów perylenowych z wiązaniami eterowymi (**37a-d**, rys. 2.16)

T_g mieściły się w zakresie 128 – 145 °C [74]. Poliazometinodiimidy otrzymane z różnych dibezwodników zawierające grupy eterowe wykazywały temperatury zeszklenia w zakresie od 230 °C dla polimeru otrzymanego z dibezwodnika piromelitowego do 292 °C dla związku zawierającego diimid perylenowy [76]. Temperatury zeszklenia poliazometinodiimidów pięcioczłonowych zawierających wiązania siloksanowe (**39a-d**, rys. 2.17) wynosiły 176 – 190 °C [75], a dla związków z wiązaniami tiomocznikowymi mieściły się w zakresie 272 – 276 °C [77].

Azometinodiimidy naftalenowe zawierające łańcuchy alkoksyłowe (**31h-i**, rys. 2.13) wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne i posiadały fazy ciekłokrystaliczne w szerokim zakresie temperatur, wynoszącym 166 – 241 °C dla azometinodiimidu otrzymanego z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy) benzaldehydu (**31h**) oraz 124 – 231 °C dla związku otrzymanego z 4-oktadecyloksybenzaldehydu (**31i**) [71].

Azometinodiimidy naftalenowe zawierające w strukturze tiofen, bitiofen, EDOT, pirydynę i benzotiazol (**31b-f**, **32a-c**, rys. 2.13) były szklami molekularnymi i posiadały temperatury zeszklenia w zakresie od 80 °C dla związku zawierającego benzotiazol (**31f**) [67] do 291 °C dla azometinodimidu z pierścieniem tiofenowym (**32a**) [68].

2.3. Właściwości optyczne wybranych grup związków z wiązaniami iminowymi

W przypadku materiałów mogących znaleźć zastosowanie w diodach elektroluminescencyjnych lub ogniwach słonecznych bardzo istotne są ich właściwości optyczne. Materiały dla ogniw słonecznych powinny absorbować światło w zakresie odpowiadającym widmu promieniowania słonecznego i posiadać wysoki molowy współczynnik absorpcji. Związki stosowane w OLED powinny natomiast wykazywać wysoką wydajność luminescencji oraz emisję w wąskim zakresie długości fal dla zastosowań w wyświetlaczach lub szerokie widmo emisji w przypadku technologii oświetleniowej [3]. Ważne są także wysokie wartości przesunięć Stokesa, gdyż w przypadku małej różnicy między maksimum pasma emisji i absorpcji może następować zjawisko wygaszania emisji na skutek wtórnej absorpcji promieniowania [109]. Właściwości optyczne związków zawierających wiązanie iminowe mogą być modyfikowane poprzez protonowanie lub utlenianie za pomocą takich czynników jak np. HCl, I₂ oraz FeCl₃ [110,110].

2.3.1. Azyny i poliazyny

Symetryczne azyny otrzymane z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu oraz 4-oktadecyloksybenzaldehydu (**1a**, **1b**, rys. 2.1) absorbowały światło z maksimum przy ok. 330 nm w roztworze w THF, natomiast dla azyny otrzymanej z 5''-oktylo-2,2':5',2''-tertiofeno-5-karboaldehydu (**1c**) obserwowano znaczne przesunięcie batochromowe pasma absorpcji, z maksimum przy 464 nm [24]. Niesymetryczne azyny zawierające pochodne 1,3-ditiolu oraz 4-nitrofenyl, 2,4-dinitrofenyl lub 5-nitrotiofen (**2a-c**, **3a-c**, rys. 2.2) wykazywały absorpcję z maksimum w zakresie 408 – 458 nm w CH₂Cl₂, przy czym pasmo absorpcji było przesunięte batochromowo w przypadku związków zawierających 4,5-bis(metylotio)-1,3-ditiol (**3a-c**), jak również po wprowadzeniu dodatkowej grupy nitrowej lub zastąpieniu pierścienia fenyłowego tiofenem [25]. Niesymetryczne azyny zawierające bifenył oraz grupę fenyłową z różnymi podstawnikami (**4a-g**, rys. 2.2) absorbowały światło z maksimum przy ok. 330 nm, za wyjątkiem azyny zawierającej grupę nitrową (**4g**), dla której maksimum absorpcji było przesunięte batochromowo i wynosiło 345 nm [26]. Spośród oligoazyn zawierających atomy krzemu właściwości optyczne badano jedynie dla związku zawierającego w strukturze bifenył oraz grupy difenylosilanowe (**12d**, rys. 2.4), który wykazywał dobrą rozpuszczalność. Oligomer ten posiadał maksimum absorpcji przy 347 nm w roztworze w NMP [33]. Poliazyna zawierająca w strukturze 3-dodecyłotiofen (**5a**, rys. 2.3) absorbowała światło z maksimum przy 492 nm, natomiast analogiczny polimer z dwoma podstawnikami dodecyłowymi (**5b**) wykazywał batochromowe przesunięcie pasma absorpcji, z maksimum przy 515 nm [27]. Batochromowe przesunięcie pasma absorpcji obserwowano również dla poliazyny zawierającej 4,4'-didodecylo-2,2'-bitiofen (**6**, rys. 2.3), której maksimum absorpcji wynosiło 529 nm [28], poliazyna zawierająca ditienoindacenoditiofen (**7b**, rys. 2.3) wykazywała natomiast absorpcję z maksimum przy 560 nm [29]. Polimer otrzymany w reakcji hydrazyny z diformylofluorenem z podstawnikami oktyłowymi (**7a**, rys. 2.3) absorbował światło z maksimum przy 413 nm [29]. Poliazyny zawierające w strukturze p-fenylen lub oligo(p-fenylenowinylen) z podstawnikami alkoksyłowymi w łańcuchach bocznych (**9**, **10**, rys. 2.3) wykazywały absorpcję z maksimum odpowiednio przy 455 nm i 487 nm w CHCl₃ oraz 452 nm i 482 nm w THF [31]. Polimery otrzymane w reakcji symetrycznej azyny zawierającej 1-fenylo-1,2,3,4-tetrahydrochinolinę zakończonej grupą epoksydową z różnymi aromatycznymi ditiolami (**11a-c**, rys. 2.4) wykazywały dwa maksima absorpcji, przy

ok. 250 – 270 nm oraz ok. 400 nm [32]. Poliazyny zawierające wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe (**13a-b**, rys. 2.5) wykazywały szerokie pasmo absorpcji z maksimum przy 559 – 763 nm w CHCl_3 oraz przy 563 – 791 nm w warstwie [34].

Spośród azyn zawierających długie łańcuchy alkilowe (**1a-c**, rys. 2.1) fotoluminescencję w roztworze w THF obserwowano dla związku podstawionego atomami fluoru (**1a**), jak również dla azyny posiadającej pierścienie tiofenowe (**1c**), przy czym związki te emitowały światło odpowiednio fioletowe lub zielone, z maksimum emisji przy 360 nm lub 542 nm. [24]. Poliazyna otrzymana z 2,5-diformylo-3-dodecylo tiofenu (**5a**, rys. 2.3) również emitowała światło o barwie żółtej, z maksimum przy 575 nm, natomiast dla polimeru syntezowanego z 2,5-diformylo-3,4-didodecylo tiofenu (**5b**) obserwowano dodatkowe pasmo emisji, z maksimum przy 615 nm [27]. Pochodne p-fenylenu lub oligo(p-fenylenowinyleny) (**9**, **10**, rys. 2.3) wykazywały emisję z maksimum przy ok. 515 nm lub ok. 560 nm w CHCl_3 [31]. Polimery zawierające 1-fenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolinę (**11a-c**, rys. 2.4) emitowały światło niebieskie z maksimum przy ok. 460 nm [32]. Oligoazyna zawierająca atomy krzemu podstawione grupami fenylowymi (**12d**, rys. 2.4) wykazywała natomiast emisję światła fioletowego, z maksimum przy 410 nm [33].

2.3.2. Azometyny i poliazometyny

Symetryczne azometyny otrzymane z aldehydu tereftalowego oraz różnych amin zawierających długie łańcuchy alkilowe wykazywały dwa pasma absorpcji w zakresie UV-Vis w roztworze w CHCl_3 , z maksimum przy 270 – 294 nm i 307 – 357 nm, związane odpowiednio z przejściem π - π^* w pierścieniu aromatycznym oraz przejściem π - π^* charakterystycznym dla grupy iminowej. Obserwowano batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji dla związków otrzymanych z amin aromatycznych (4-dodecyloaniliny i 4-heksadecyloaniliny) w porównaniu z iminami otrzymanymi z 1-heksadecyloaminy. Protonowanie tych związków kwasem n-decylosulfonowym spowodowało batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji grupy $\text{N}=\text{CH}$ o około 10 nm [103]. Niesymetryczna azometyna zawierająca dwa łańcuchy alkilowe podstawione atomami fluoru naniesiona w postaci cienkiej warstwy na podłoże kwarcowe wykazywała absorpcję z maksimum przy 284 nm [101]. W przypadku imin otrzymanych z tris(2-aminoetylo)aminy i pochodnych benzaldehydu, dla związków zawierających 4-oktyloksyfenyl lub bifenył obserwowano absorpcję w NMP z maksimum przy 281 nm lub 284 nm, natomiast maksimum absorpcji azometyny

zawierającej łańcuchy alkilowe podstawione atomami fluoru przesunięte było hipsochromowo i wynosiło 268 nm [105]. Związki otrzymane z tris(2-aminoetylo)aminy oraz różnych aldehydów aromatycznych (**24a-e**, rys. 2.9) posiadały maksimum absorpcji przy 300 – 394 nm w cienkich warstwach, a pasmo absorpcji większości tych związków, za wyjątkiem iminy zawierającej trifenyloaminę (**24e**), było przesunięte batochromowo w stosunku do pasma absorpcji w CHCl₃ [48]. Niesymetryczne azometinoaminy zawierające azobenzen wykazywały w roztworze dwa pasma absorpcji, z maksimum przy 350 – 360 nm oraz 420 – 470 nm, odpowiadające przejściu π - π^* grupy iminowej oraz przejściu n - π^* chromoforu azowego. Pasma absorpcji przy wyższych długościach fali było znacznie przesunięte batochromowo wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, nie obserwowano natomiast wpływu rozpuszczalnika na pasmo absorpcji grupy N=CH [60]. Poliazometiny otrzymane z 2,2'-bis(trifluorometylo)-4,4-bifenylo-dikarboaldehydu wykazywały w CHCl₃ pasmo absorpcji charakterystyczne dla grupy iminowej, z maksimum przy 326 – 360 nm, przy czym najniższe wartości maksimum absorpcji obserwowano dla polimeru otrzymanego z aminy zawierającej elektronoakceptorowe grupy trifluorometylowe, natomiast związek otrzymany z 2,2'-difenylo-4,4'-diaminobifenylo, zawierający elektronodonorowe grupy fenylo, posiadał najwyższe wartości λ_{maks} . [82]. Poliazometina zawierająca p-fenylenowinylen (**20a**, rys. 2.8) wykazywała absorpcję z maksimum przy 458 nm w CHCl₃ oraz 472 nm w warstwie. Po dodaniu do roztworu polimeru kwasu kamforosulfonowego obserwowano zmianę barwy z żółtej na zieloną, a także hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji o 12 nm oraz pojawienie się drugiego pasma absorpcji z maksimum przy 650 nm, natomiast po protonowaniu poliazometiny w warstwie widoczne były cztery maksima absorpcji, przy 330 nm, 340 nm, 630 nm i 677 nm [41]. Azometiny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksyłowego zawierające *N*-fenylopirolidynę, *N*-metyloindol, fluoren lub benzotiazol (**22a-d**, **23a-d**, rys. 2.9) wykazywały w roztworze dwa lub trzy pasma absorpcji, przy czym maksima absorpcji mieściły się w zakresie 250 – 498 nm w CHCl₃ oraz 269 – 548 nm w NMP, a większość związków, za wyjątkiem niesymetrycznej iminy zawierającej *N*-metyloindol (**22b**) oraz symetrycznej iminy z fluorenem (**23c**), wykazywała solwatochromizm dodatni [47]. Azometiny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksyłowego oraz aldehydów zawierających pierścienie tiofenowe podstawione różnymi grupami funkcyjnymi wykazywały absorpcję w bezwodnym acetonitrylu z maksimum przy 427 – 588 nm [112-114], przy czym najwyższe wartości λ_{maks} posiadał

związek zawierający grupę nitrową oraz *N,N*-dietyloaminę, co związane było z występowaniem efektu typu „push-pull” [112]. Analogiczne oligomery i polimery wykazywały absorpcję w CH_2Cl_2 z maksimum przy 448 – 663 nm, przesuniętym batochromowo wraz ze zwiększeniem liczby pierścieni tiofenowych w cząsteczce [51,115,116]. (Poli)azometiny te mogą ulegać odwracalnemu protonowaniu kwasem trifluorooctowym lub utlenianiu FeCl_3 , co skutkuje batochromowym przesunięciem pasma absorpcji związków otrzymanych z (di)aldehydów zawierających niepodstawione pierścienie tiofenowe lub tiofen z podstawnikami metylowymi, natomiast w przypadku azometin zawierających grupę nitrową i/lub *N,N*-dietyloaminową obserwowano hipsochromowe przesunięcie pasma absorpcji, spowodowane zaburzeniem procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku [51,117,118]. Azometina z pierścieniami tiofenowymi podstawionymi grupami estrowymi zawierająca końcowe grupy fenylocznikowe wykazywała absorpcję w roztworze z maksimum przy ok. 477 nm, niezależnie od polarności rozpuszczalnika [119]. Azometiny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylowego zawierające EDOT posiadały pasmo absorpcji z maksimum przy 458 – 548 nm w CH_2Cl_2 [120,121], a absorpcję przy najwyższych długościach fali wykazywał związek otrzymany z 3,4-etylenodioksytiofeno-2,5-dikarboaldehydu zawierający dwie końcowe grupy aminowe, charakteryzujący się strukturą donor – akceptor – donor – akceptor – donor [120]. Podobną zależność obserwowano dla zawierających tiofen azometin otrzymanych z aldehydu cynamonowego z podstawnikami elektronodonorowymi lub elektroakceptorowymi. Spośród tych związków absorpcję przy najwyższych długościach fali, jak również największy solwatochromizm dodatni, wykazywała imina zawierająca dwie elektronodonorowe grupy *N,N*-dimetyloaminowe, natomiast mniejszy wpływ polarności rozpuszczalnika na położenie pasma absorpcji obserwowano dla związku typu „push-pull”, zawierającego grupę *N,N*-dimetyloaminową oraz grupę nitrową [52]. Azometina zawierająca w strukturze benzodifuran z podstawnikami pentafluorofenyłowymi oraz bitiofen z podstawnikami heksylowymi (**16**, rys. 2.6) wykazywała pasmo absorpcji w CH_2Cl_2 z maksimum przy 527 nm oraz garbami przy 490 nm i 570 nm, natomiast na widmie absorpcji tego związku w postaci cienkiej warstwy widoczne były trzy maksima, przy 512 nm, 590 nm i 620 nm oraz garb przy 490 nm [36]. Poliazometiny otrzymane z 2,5-diformylo-3-heksylotiofenu i różnych diaminy wykazywały absorpcję w warstwie z maksimum w zakresie od 432 nm dla związku zawierającego karbazol do 483 nm dla polimeru z fluorenem [84]. Polimer

otrzymany z 2,5-tiofenodikarboaldehydu oraz 4-[9-(4-aminofenilo)-9H-fluoren-9-ylo]aniliny (**17**, rys. 2.7) absorbował światło z maksimum przy 398 nm w cienkich warstwach [37], natomiast poliazometyny otrzymane z 3,3'-dimetoksybenzydyny zawierające tiofen lub tertiofen (**20b-c**, rys. 2.8) posiadały pasmo absorpcji w warstwie z maksimum odpowiednio przy 456 nm lub 462 nm, batochromowo przesunięte w stosunku do pasm absorpcji w roztworze w CHCl₃, których maksima wynosiły odpowiednio 437 nm i 447 nm [42]. Oligomery otrzymane z [1,1'-binaftaleno]-4,4'-diaminy oraz 2,5-tiofenodikarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydu wykazywały w dichlorometanie dwa pasma absorpcji, z maksimum przy 264 nm i 292 nm lub 318 nm i 370 nm [83]. Iminy zawierające pierścienie fluorenowe wykazywały pasmo absorpcji z maksimum w zakresie 355 – 396 nm w CH₃CN, przesunięte batochromowo wraz ze zwiększeniem liczby pierścieni fluorenowych w cząsteczce [122], natomiast związki zawierające fluoren oraz tiofen absorbowały światło z maksimum przy 338 – 466 nm w CH₂Cl₂, przy czym najwyższą wartością $\lambda_{maks.}$ charakteryzowała się niesymetryczna azometina, w której pierścień tiofenowy podstawiony był elektronoakceptorową grupą nitrową, a fluoren – elektronodonorową grupą aminową, dzięki czemu w cząsteczce tej występuje efekt „push-pull” [123]. Poliazometyny zawierające fluoren wykazywały absorpcję z maksimum w zakresie 389 – 516 nm w postaci cienkich warstw [40,86,95,96], przy czym obserwowano znaczne batochromowe przesunięcie pasma absorpcji polimeru podstawionego grupami estrowymi [96]. Poliazometyny otrzymane z 9,9-dibutylofluoreno-2,2'-dikarboksyaldehydu absorbowały światło z maksimum przy 304 – 344 nm w 1,4-dioksanie, natomiast dla polimerów otrzymanych z 9-(2-etyloheksylo)karbazolo-3,6-dikarboksyaldehydu maksima absorpcji były hipsochromowo przesunięte i wynosiły 292 – 316 nm [85]. Skene i współpracownicy badali wpływ protonowania oraz utleniania na widma absorpcji poliazometin z pierścieniami fluorenowymi. Po dodaniu do roztworu polimeru kwasu trifluorooctowego lub FeCl₃ widoczne było batochromowe przesunięcie pasma absorpcji, przy czym zarówno protonowanie jak i utlenianie były odwracalne [95,96]. Azometyny zawierające w strukturze trifenyloaminę wykazywały w roztworze pasmo absorpcji grupy iminowej z maksimum przy 359 – 426 nm [8,107,108], przesunięte batochromowo dla związków otrzymanych z 4,4'-diformylotrifenyloaminy w porównaniu z azometinami otrzymanymi z 4-formylotrifenyloaminy i 4,4',4''-triformylotrifenyloaminy [108]. Dla związków zawierających piren obserwowano także maksima absorpcji przy ok. 341 nm, 354 nm i 361 nm [108],

a azometyny otrzymane z 4-formylotrifenyloaminy oraz różnych diaminy posiadały dodatkowe pasmo absorpcji z maksimum przy 293 – 298 nm [8,107]. Absorpcję związków otrzymanych z 4,4',4''-triformylotrifenyloaminy i amin zawierających długie łańcuchy alkilowe badano w cienkich warstwach na podłożu kwarcowym; iminy te wykazywały pasmo absorpcji z maksimum w zakresie od 391 nm do 402 nm [104]. Symetryczna azometyna zawierająca trifenyloaminę oraz tiadiazol (**15**, rys. 2.6) wykazywała w CHCl₃ trzy maksima absorpcji, przy 247 nm, 297 nm oraz 375 nm [44]. Oligoazometyny i poliazometyny zawierające trifenyloaminę wykazywały pasmo absorpcji grupy iminowej z maksimum przy 380 – 453 nm w warstwie [38,39,43,97-99,111]. Utlenianie tych związków jodem skutkowało hipsochromowym przesunięciem pasma absorpcji, a także wystąpieniem dodatkowego pasma przy 486 – 508 nm [98] lub 532 – 538 nm [99]. Protonowanie kwasem kamforosulfonowym poliazometyny zawierającej karbazol (**18d**, rys. 2.7) powodowało znaczne batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji z 411 nm do 502 nm [39]. Dla niektórych oligomerów i polimerów badano absorpcję w chloroformie, a maksimum pasma absorpcji grupy iminowej w tym rozpuszczalniku wynosiło 387 – 419 nm [39,97-99]. Po protonowaniu tych związków kwasem metanosulfonowym obserwowano hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji i pojawienie się dodatkowego pasma z maksimum przy 330 – 335 nm [97,98]. Na widmach absorpcji azometin zawierających trifenyloaminę oraz pochodne tiofenu widoczne było pasmo absorpcji grupy iminowej przy 420 – 520 nm w CH₂Cl₂ [35,88,124] lub przy 463 – 538 nm w warstwie [35,88], przy czym najwyższą długość fali maksimum absorpcji wykazywał związek otrzymany z 4,7-bis(5-formylo-2-tiofeno-yl)-2,1,3-benzotiazolu (**14b**, rys. 2.6) [35]. Niektóre związki posiadały także dodatkowe pasmo absorpcji trifenyloaminy z maksimum przy ok. 310 nm [35]. Poliazometyny z trifenyloaminą i pierścieniami tiofenowymi wykazywały pasma absorpcji z maksimum przy 310 – 324 nm i 454 – 500 nm w CHCl₃ [9,38] lub 310 – 335 nm i 467 – 500 nm w warstwie [9,111]. Poliazometyny zawierające trifenyloaminę podstawioną grupą nitrową wykazywały w roztworze w NMP dwa pasma absorpcji, przy 262 – 263 nm, odpowiadające przejściu π - π^* , oraz przy 405 – 421 nm, związane z utworzeniem kompleksu przeniesienia ładunku między elektronodonorową grupą trifenyloaminową a elektronoakceptorową grupą nitrową [89]. Poliazometyna z grupami epoksydowymi wykazywała w DMF trzy pasma absorpcji, przy 273 – 314 nm, 314 – 348 nm oraz 348 – 366 nm, związane odpowiednio z przejściem π - π^* w pierścieniu aromatycznym, przejściem π - π^* grupy iminowej oraz przejściem n - π^* grupy iminowej

[90]. Poliazometinoetery zawierające naftalen lub fenylen podstawione grupami metoksyłowymi i etoksyłowymi wykazywały dwa pasma absorpcji w roztworze w DMSO, z maksimum przy 264 – 273 nm oraz 306 – 443 nm [93]. Azometyny i poliazometyny zawierające wiązania eterowe lub mostki metylenowe również posiadały dwa pasma absorpcji w DMSO, z maksimum przy 274 – 294 nm oraz 331 – 355 nm, przy czym pasma absorpcji grupy iminowej były w przypadku eterów przesunięte bathochromowo w stosunku do związków z grupami metylowymi. Związki otrzymane z 2-hydroksybenzaldehydu wykazywały wyższe wartości długości fali maksimum absorpcji niż (poli)azometyny otrzymane z 4-hydroksybenzaldehydu [91]. Na widmie absorpcyjnym azometyny otrzymanej z bis(4-aminobenzoesu) poli(1,4-butanodiolu) (PBBA) i 4-bifenylokarboksyaldehydu widoczne było maksimum absorpcji przy 296 nm oraz garb przy 350 nm w roztworze w THF, a w warstwie pasmo absorpcji było przesunięte hipsochromowo o ok. 40 nm [102]. Dla porównania, maksima absorpcji poliazometinoestrów otrzymanych z PBBA i różnych dialdehydów mieściły się w zakresie 300 – 440 nm w warstwie [106]. Poliazometinouretany wykazywały w DMSO pasmo absorpcji grupy iminowej, z maksimum przy 320 – 340 nm lub 320 – 350 nm, dla polimerów otrzymanych odpowiednio z diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenylu oraz 2,4-diizocyjanianotoluenu [55].

Azometina otrzymana z aldehydu tereftalowego oraz 1-heksadecyloaminy emitowała w roztworze w CHCl_3 światło niebieskie, z maksimum emisji przy 444 nm, natomiast związki otrzymane z tego aldehydu oraz 4-dodecyloaniliny i 4-heksadecyloaniliny wykazywały maksimum emisji przy 532 nm i 525 nm, odpowiadające światłu o barwie zielonej. Iminy syntezowane z amin aromatycznych poddano protonowaniu kwasem n-decylosulfonowym, co spowodowało hipsochromowe przesunięcie maksimum emisji o 16 – 39 nm, a także poszerzenie pasma emisji oraz zwiększenie intensywności fotoluminescencji [103]. Azometina otrzymana z 4-(heptadekafluorooktylo)aniliny i 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu emitowała światło fioletowe z maksimum emisji przy 368 nm i 381 nm w roztworze w THF [101]. Poliazometyny zawierające bifenył podstawiony grupami trifluorometyłowymi wykazywały szerokie pasmo emisji z maksimum w zakresie od 425 nm dla związku otrzymanego z 2,2'-bis(trifluorometylo)-4,4'-diaminobifenylu do 491 nm dla polimeru otrzymanego z 2,2'-difenylo-4,4'-diaminobifenylu. Wydajność kwantowa luminescencji tych poliazometin wynosiła 0,05 – 1,45% i była najwyższa dla związku zawierającego elektronodonorowe grupy

fenyłowe [82]. Azometyny otrzymane z tris(2-aminoetylo)aminy (**24a-e**, rys. 2.9) emitowały w większości światło w zakresie widzialnym z maksimum emisji przy 438 – 515 nm w warstwie, za wyjątkiem iminy zawierającej fenantren (**24d**), dla której obserwowano emisję w zakresie UV, a $\lambda_{em.}$ w warstwie wynosiła 380 nm. Maksima emisji tych związków w chloroformie mieściły się w zakresie 376 – 505 nm i były przesunięte hipsochromowo w stosunku do $\lambda_{em.}$ w warstwie, za wyjątkiem iminy zawierającej antracen. Wydajność kwantowa emisji związku z pirenem (**24b**) lub trifenyloaminą (**24e**) wynosiła w $CHCl_3$ odpowiednio 21,0% lub 22,0%, natomiast dla azometin zawierających bifenyl (**24a**), antracen (**24c**) lub fenantren (**24d**) wartości te były dużo niższe i nie przekraczały 3% [48]. Symetryczne i niesymetryczne azometyny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylowego oraz 1-metyloindolo-3-karboaldehydu (**22b**, **23d**, rys. 2.9) lub benzotiazolo-2-karboaldehydu (**22d**, **23d**) wykazywały w roztworze bardzo słabą emisję, natomiast analogiczne związki zawierające *N*-fenylopirolidynę (**22a**, **23a**) lub fluoren (**22c**, **23c**) wykazywały w $CHCl_3$ odpowiednio jedno lub dwa pasma emisji, z maksimum przy ok. 380 nm oraz ok. 480 nm. Najwyższą wydajnością kwantową emisji, wynoszącą 8,4%, charakteryzowała się symetryczna imina z fluorenem (**23c**) [47]. Azometyny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylowego zawierające pierścienie tiofenowe z różnymi podstawnikami emitowały światło z maksimum przy 529 – 660 nm w CH_3CN , a emisję przy najwyższych długościach fali wykazywał związek typu „push-pull” zawierający grupę nitrową i *N,N*-dietyloaminową [112]. Otrzymane z tej aminy oligomery i polimery posiadały pasmo emisji z maksimum przy 542 – 791 nm, przesunięte batochromowo wraz ze wzrostem liczby pierścieni tiofenowych [51,115,116]. Poliazometyny te wykazywały niskie wydajności kwantowe emisji, w zakresie 2 – 9% [51], co jest spodziewane dla związków tiofenowych, ze względu na dezaktywację wzbudzonego stanu singletowego związaną z przejściem międzysystemowym do stanu tripletowego [115]. Azometina zawierająca tiofen podstawiony grupami estrowymi oraz końcowe grupy fenylocznikowe emitowała w roztworze światło z maksimum w zakresie 570 – 614 nm, a pasmo emisji było przesunięte batochromowo w rozpuszczalnikach o wyższej polarności [119]. Azometyny zawierające EDOT wykazywały luminescencję w CH_2Cl_2 , z maksimum przy 566 – 619 nm, przy czym najwyższą długość fali maksimum emisji obserwowano dla związku z dwiema grupami aminowymi [120]. Dla poliazometin otrzymanych z 2,5-diformylo-3-heksylotiofenu badano luminescencję w roztworze

w THF oraz NMP. Polimery te posiadały pasmo emisji z maksimum w zakresie od 533 nm dla związku otrzymanego z 3,3'-dimetoksybenzydiny do 573 nm dla poliazometiny z fluorenem, charakteryzowały się jednak niskimi wydajnościami kwantowymi emisji, wynoszącymi poniżej 0,03% [84]. Oligoazyny zawierające binaftalen oraz tiofen lub bitiofen wykazywały fluorescencję z maksimum przy 387 nm lub 447 nm, przy czym wydajności kwantowe emisji wynosiły odpowiednio 1,2% lub 2,3% [83]. Azometiny zawierające w strukturze fluoren emitowały światło z maksimum przy 433 – 472 nm w acetonitrylu [122], a iminy zawierające pierścienie fluorenowe oraz tiofenowe wykazywały emisję z maksimum przy 376 – 544 nm w CH₂Cl₂ [123]. Najwyższą wartość maksimum emisji obserwowano dla azometiny zawierającej pierścień tiofenowy podstawiony grupą nitrową oraz fluoren podstawiony grupą aminową [123]. Wydajność kwantowa fluorescencji większości tych związków wynosiła 1 – 46 % i była niższa niż wydajność kwantowa emisji fluorenu ($\Phi_{fl} = 72\%$), wyjątkiem była imina otrzymana z 2-aminofluorenu i 2-tiofenokarboaldehydu, dla której wartość ta wynosiła 78% [122,123]. Poliazometina otrzymana z 9,9-dioktylfluoreno-2,2'-dikarboksyaldehydu oraz 2,7-diaminofluorenu emitowała światło z maksimum przy 537 nm w THF, natomiast maksimum emisji polimeru otrzymanego z tego aldehydu i 3,6-diaminokarbazolu było przesunięte hipsochromowo i wynosiło 499 nm [86]. Poliazometiny zawierające w strukturze fluoren i pierścienie tiofenowe wykazywały emisję z maksimum przy 473 – 576 nm w CH₂Cl₂ oraz 546 – 622 nm w warstwie. Wydajność kwantowa fluorescencji tych związków w CH₂Cl₂ wynosiła 13 – 26%, a jej wartość była znacznie wyższa po protonowaniu polimerów kwasem trifluorooctowym i wynosiła 66 – 85% [96]. Azometiny zawierające trifenyloaminę emitowały światło z maksimum przy 439 – 526 nm w roztworze [8,107,108]. Spośród związków otrzymanych z tych samych amin azometiny syntezowane z 4-formylotrifenyloaminy wykazywały pasmo emisji przy najdłuższych długościach fali, natomiast najniższe długości fali emisji obserwowano dla związków otrzymanych z 4,4',4''-triformylotrifenyloaminy [108]. Oligoazometiny i poliazometiny z trifenyloaminą wykazywały emisję z maksimum przy 454 – 595 nm w CHCl₃ [39,43,97-99,111]. Niektóre z tych związków poddano protonowaniu kwasem metanosulfonowym, co spowodowało hipsochromowe przesunięcie pasma emisji oraz zwiększenie intensywności luminescencji [97,98]. Protonowanie polimeru zawierającego trifenyloaminę i karbazol (**18d**, rys. 2.7) kwasem kamforosulfonowym powodowało natomiast zwiększenie intensywności oraz znaczne batochromowe przesunięcie

maksimum emisji z ok. 500 nm do 620 nm [39]. Azometyny z trifenyloaminą oraz pierścienieniami tiofenowymi posiadały pasmo emisji z maksimum przy 510 – 640 nm w CH₂Cl₂ [124], natomiast poliazometyny zawierające trifenyloaminę i tiofen lub EDOT wykazywały emisję z maksimum przy 594 – 603 nm w CHCl₃ [9,111]. Polimery otrzymane z *N*-(4-nitrofenylo)-4',4''-bisformylodifenyloaminy emitowały w NMP światło niebieskie z maksimum przy 462 – 466 nm i wykazywały niskie wydajności kwantowe emisji, w zakresie 0,49 – 0,99% [89]. Poliazometyna zawierająca grupy epoksydowe wykazywała w DMF emisję światła niebieskiego z maksimum przy 439 – 456 nm lub światła zielonego z maksimum przy 538 – 556 nm, po wzbudzeniu odpowiednio światłem ultrafioletowym lub światłem z zakresu widzialnego [90]. Poliazometinoetery zawierające w strukturze podstawiony naftalen lub fenylen wykazywały w roztworze w DMSO emisję z maksimum przy długości fali od 435 nm do 504 nm, przy czym maksimum to było znacznie przesunięte batochromowo dla związku zawierającego fenylen z grupami etoksyłowymi w porównaniu do pozostałych polimerów. Związki te charakteryzowały się dużymi przesunięciami Stokesa, wynoszącymi 70 – 132 nm [93]. (Poli)azometyny z wiązaniami eterowymi lub grupami metylenowymi emitowały w DMF światło niebieskie lub zielone, z maksimum w zakresie 486 – 580 nm. Związki z wiązaniami eterowymi wykazywały batochromowe przesunięcie pasma emisji oraz wyższą intensywność luminescencji w porównaniu z (poli)azometinami z mostkami metylenowymi [91]. Imina zawierająca grupy estrowe oraz poli(1,4-butanodiol) wykazywała w THF emisję z maksimum przy 360 nm, a przesunięcie Stokesa dla tego związku wynosiło 66 nm [102].

2.3.3. Polihydrazydy

Polihydrazydy zawierające w strukturze pochodne trifenyloaminy (**25a-d**, **26a-d**, rys. 2.10) wykazywały absorpcję światła z maksimum przy ok. 350 nm zarówno w roztworze w NMP jak i w postaci cienkich warstw [61-63]. Maksimum absorpcji związków zawierających *N,N*-difenylo-1-piren (**27c**, **28c**, rys. 2.11) wynosiło ok. 330 nm w roztworze w NMP oraz 359 nm lub 372 nm w warstwie, dla związków otrzymanych odpowiednio z dihydrazydu izoftalowego (**28c**) lub tereftalowego (**27c**) [66], natomiast w przypadku polihydrazydów zawierających *N,N*-difenylo-9-aminoantracen (**27a**, **28a**) maksimum absorpcji wynosiło ok. 350 nm w NMP oraz ok. 360 nm w warstwie [64]. Polimery zawierające w strukturze bifenył absorbowały promieniowanie o krótszej

długości fali (**29a-b**, **30a-b**, rys. 2.12), z maksimum absorpcji przy ok. 290 nm w NMP i ok. 300 nm w warstwie [65].

Polihydrazydy wykazywały właściwości fluorescencyjne w roztworze w NMP i w cienkich warstwach, emitując w większości przypadków światło o barwie niebieskiej. Maksimum emisji związków zawierających pochodne trifenyloaminy (**25a-b**, **25d**, **26a-b**, **26d**, rys. 2.10) wynosiło 459 – 488 nm w NMP i 466 – 482 nm w warstwie [62,63], za wyjątkiem polimerów zawierających *N,N*-difenyloaminotrifenyloaminę (**25c**, **26c**), które emitowały światło zielone, z maksimum emisji przy ok. 540 nm w NMP i ok. 530 nm w warstwie [61]. Polihydrazydy otrzymane z *N,N*-di(4-karboksyfenylo)-1-aminopirenu wykazywały maksimum emisji przy 457 nm w NMP oraz przy 472 nm (**27c**, rys. 2.11) i 486 nm (**28c**, rys. 2.11) w warstwie [66], natomiast związki zawierające *N,N*-difenylo-9-aminoantracen (**27a**, **28a**) emitowały światło z maksimum emisji przy 490 nm w NMP oraz ok. 475 nm w warstwie [64]. Polimery zawierające w strukturze bifenył z podstawnikami fenylowymi (**29a**, **30a**) lub naftyłowymi (**29b**, **30b**) posiadały maksimum emisji odpowiednio przy ok. 420 nm i ok. 440 nm [65]. Polihydrazydy otrzymane z dihydrazydu izoftalowego charakteryzowały się wyższymi wydajnościami kwantowymi emisji niż ich odpowiedniki tereftalowe, przy czym najwyższą wydajność kwantową, wynoszącą 51%, wykazywał związek zawierający *N,N*-difenylo-1-piren (**28c**, rys. 2.11) [66]. Wysokie wartości wydajności kwantowych, wynoszące 27 – 30%, obserwowano także dla polimerów zawierających *N,N*-difenylo-9-aminoantracen (**27a**, **28a**) [64].

2.3.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy

(Poli)azometinodiimidy naftalenowe (**31a-i**, **32a-d**, rys. 2.13, **33a-c**, **34a-b**, **35**, rys. 2.14, **36a-d**, rys. 2.15) wykazywały trzy maksima absorpcji charakterystyczne dla diimidów naftalenowych przy ok. 340 nm, ok. 360 nm oraz ok. 380 nm [67-70,72,73]. Azometinodiimidy ftalowe zawierające antracen posiadały maksima absorpcji przy ok. 355 nm, ok. 370 nm i ok. 390 nm (**28a-b**, rys. 2.17) [70]. Polimery zawierające diimid perylenowy (**37a-d**, rys. 2.16) wykazywały natomiast trzy charakterystyczne dla związków perylenowych maksima absorpcji, przy 459, 490 oraz 527 nm, których położenie było niezależne od dialdehydu, z którego syntezowano dany związek [74].

(Poli)azometinodiimidy naftalenowe zawierające trifenyloaminę, tiofen, bitiofen, EDOT, pirydynę i benzotiazol (**31a-f**, **32a-c**, rys. 2.13, **33a-c**, **34a-b**, **35**, rys. 2.14) emitowały w roztworze światło niebieskie lub zielone, w zależności od długości fali

wzbudzenia [67,68,72]. W przypadku azometinodiimidów z podstawnikami tiofenowymi, benzotiazolem i trifenyloaminą (**31a-d**, **31f**, **32a-c**) wyższą intensywność emisji obserwowano dla światła o barwie zielonej, natomiast polimery zawierające pierścienie tiofenowe lub trifenyloaminę (**33a-c**, **34a-b**, **35**) oraz azometinodiimid otrzymany z 4-pirydynokarboaldehydu (**31e**) emitowały światło niebieskie o najwyższej intensywności. Właściwości fotoluminescencyjne badano w dwóch rozpuszczalnikach o różnej polarności, tj. *N*-metylo-2-pirolidonie i chloroformie. Dla większości związków, za wyjątkiem polimerów zawierających trifenyloaminę, wyższą intensywność fluorescencji obserwowano w bardziej polarnym rozpuszczalniku [67,68,72]. Właściwości fotoluminescencyjne azometinodiimidów naftalenowych i ftalowych zawierających antracen (**31g**, **32d**, rys. 2.13, **38a-b**, rys. 2.17) badano w cieple stałym w postaci cienkich warstw. Związki te emitowały światło o barwie fioletowej o najwyższej intensywności [70]. Azometinodiimidy naftalenowe zawierające wiązania N-N (**36a-d**, rys. 2.15) wykazywały w roztworze w THF, DMF i dichlorometanie dwa lub trzy pasma emisji, z czego pierwsze odpowiadało światłu niebieskiemu, a kolejne – światłu o barwie niebiesko-zielonej, żółtej lub pomarańczowej [73]. Poliazometinodiimidy perylenowe (**37a-d**, rys. 2.16) emitowały światło żółte, z maksimum emisji przy 582 nm po wzbudzeniu światłem o długości fali 535 nm [74].

2.4. Właściwości elektrochemiczne wybranych grup związków z wiązaniami iminowymi

Przydatność materiału do zastosowań w elektronice związana jest z jego właściwościami elektrochemicznymi, tzn. zdolnością do ulegania procesom utleniania i redukcji oraz energią granicznych orbitali molekularnych (HOMO i LUMO). Pomiarów elektrochemicznych przeprowadza się za pomocą woltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV) lub woltamperometrii cyklicznej (CV), dzięki którym można wyznaczyć potencjały utleniania i redukcji, a także określić odwracalność tych procesów. W przypadku warstw aktywnych OLED i ogniw OPV istotne jest stosowanie takich materiałów, których najwyższy obsadzony orbital molekularny (HOMO) oraz najniższy nieobsadzony orbital molekularny (LUMO) mają energie dopasowane do wartości prac pozostałych elementów urządzeń [1]. Poziom HOMO odpowiada pasmu walencyjnemu półprzewodnika, natomiast poziom LUMO – pasmu przewodnictwa [125], a energie HOMO i LUMO związane są ze zdolnością danego związku do oddawania lub

przyjmowania elektronów, więc ich wartości – a ściśle wartości potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego – można obliczyć z potencjałów utleniania i redukcji. Przyjmując, że jako wzorzec wewnętrzny stosuje się ferrocen, którego potencjał jonizacji wynosi -5,1 eV, odpowiednie równania mają postać [126]:

$$E_{HOMO} = -5,1 \text{ eV} - E_{utl.(onset)} \quad (2.1)$$

$$E_{LUMO} = -5,1 \text{ eV} - E_{red.(onset)} \quad (2.2)$$

gdzie:

$E_{utl.(onset)}$ – potencjał początku utleniania,

$E_{red.(onset)}$ – potencjał początku redukcji.

Różnica energii między orbitalami LUMO i HOMO równa jest przerwie energetycznej (E_g), która dla półprzewodników organicznych wynosi zwykle od 0,8 eV do 4,0 eV, wartości te odpowiadają energii promieniowania w zakresie widzialnym, co jest istotne dla zastosowań w optoelektronice [125]. Wartości przerwy energetycznej można wyznaczyć z widm absorpcji w zakresie UV-Vis, a odpowiednie równanie ma postać [127]:

$$E_g^{opt} = h \frac{c}{\lambda_{edge}} \quad (2.3)$$

gdzie:

h – stała Plancka,

c – prędkość światła w próżni,

λ_{edge} – długość fali krawędzi absorpcji.

2.4.1. Azyny i poliazyny

Spośród niesymetrycznych azyn będących pochodnymi 1,3-ditiolu (**2a-c**, **3a-c**, rys. 2.2), związki zawierające 4-nitrofenyl lub 5-nitrotiofen (**2a**, **2c**, **3a**, **3c**) wykazywały jednostopniową odwracalną redukcję przy potencjałach w zakresie od -0,69 do -0,88 V, a proces ten zachodził łatwiej w przypadku zastąpienia grupy fenylowej tiofenem. Związki zawierające 2,4-dinitrofenyl (**2b**, **3b**) wykazywały dwustopniową odwracalną redukcję przy potencjałach w zakresie od -0,63 do -0,65 V oraz od -1,03 do -1,05 V. Azyny posiadające grupy metylotiolowe (**3a-c**) ulegały również dwustopniowemu odwracalnemu utlenianiu przy potencjałach w zakresie 1,13 – 1,16 V oraz 1,52 – 1,55 V, w odróżnieniu od pozostałych związków, dla których proces ten miał charakter nieodwracalny i zachodził przy potencjałach w zakresie 1,36 – 1,46 V [25]. Niesymetryczne azyny zawierające bifenylny oraz podstawiony p-fenylny (**4a-g**, rys. 2.2)

posiadały przerwy energetyczne w zakresie 3,70 – 3,81 eV, za wyjątkiem związku podstawionego grupą nitrową (**4g**), dla którego wartość przerwy energetycznej wynosiła 3,35 eV [26]. Poliazyna zawierająca w strukturze oligo(p-fenyleneWINYLEN) (**10**, rys. 2.3) ulegała odwracalnej redukcji przy -2,29 V oraz nieodwracalnemu utlenianiu przy 0,88 V i 1,44 V, związek ten wykazywał więc nietypowe dla pochodnych polifenylenowinylenu właściwości półprzewodnikowe typu n [31]. Poliazyny tworzące wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe (**13a-b**, rys. 2.5) również ulegały zarówno redukcji jak i utlenianiu, przy czym potencjały początku redukcji wynosiły od -1,31 V do -1,65 V, natomiast potencjały początku utleniania mieściły się w zakresie 0,78 – 0,86 V [34]. Poliazyna zawierająca bitiofen podstawiony grupami dodecyłowymi (**6**, rys. 2.3) ulegała utlenianiu przy potencjale 0,75 V [28]. Poliazyna zawierająca diketopirolopirol (**8**, rys. 2.3) także ulegała utlenianiu, a wyznaczony poziom energetyczny HOMO wynosił -5,67 eV. Polimer ten nie ulegał redukcji, poziom LUMO obliczono więc na podstawie poziomu HOMO oraz przerwy energetycznej wyznaczonej z widm absorpcji UV- Vis. Wartość energii poziomu LUMO wynosiła -4,24 eV [30].

2.4.2. Azometyny i poliazometyny

Poliazometyny zawierające bifenył z podstawnikami trifluorometyłowymi ulegały nieodwracalnemu utlenianiu oraz nieodwracalnej redukcji. Potencjały utleniania mieściły się w zakresie 0,98 – 1,53 V, a potencjały redukcji wynosiły od -1,53 V do -1,67 V, przy czym najniższe wartości obserwowano dla związku zawierającego elektronodonorowe grupy fenyłowe, natomiast najwyższe – dla polimeru zawierającego dodatkowe grupy trifluorometyłowe. Przerwy energetyczne wyznaczone elektrochemicznie wynosiły 2,65 – 2,80 eV [82]. Poliazometyna zawierająca bifenył podstawiony grupami metoksyłowymi oraz p-fenyleneWINYLEN (**20a**, rys. 2.8) ulegała dwustopniowemu utlenianiu, przy potencjałach 0,11 V oraz 0,38 V, a także trójstopniowej redukcji, przy potencjałach -1,16 V, -1,83 V i -1,99 V, przy czym pierwszy stopień związany był z redukcją wiązania iminowego, natomiast dwa kolejne z redukcją fenyleneWINYLENU. Przerwa energetyczna tego związku wynosiła 1,27 eV. Polimer protonowany kwasem kamforosulfonowym łatwiej ulegał redukcji, przy potencjale -0,80 V, co spowodowało obniżenie wartości przerwy energetycznej, która wynosiła po protonowaniu 0,95 eV [41]. Rozgałęzione iminy otrzymane z tris(2-aminoetylo)aminy (**24a-e**, rys. 2.9) ulegały wielostopniowemu utlenianiu przy potencjałach 0,24 – 1,39 V, a także jedno- lub dwustopniowej redukcji przy potencjałach w zakresie od -1,71 V do -2,39 V. Wartości

przerw energetycznych tych związków wynosiły 2,10 – 2,57 eV i były najniższe dla azometin zawierających piren lub antracen (**24b-c**), natomiast najwyższą E_g posiadał związek z trifenyloaminą (**24e**) [48]. Azometiny zawierające pierścienie tiofenowe z różnymi grupami funkcyjnymi wykazywały dwustopniowe utlenianie, przy czym pierwszy stopień, związany z utworzeniem kationo-rodnika w pierścieniu tiofenowym był quasi-odwracalny i zachodził przy potencjale 0,4 – 1,2 V, natomiast drugi stopień obserwowano przy potencjale 1,1 – 1,6 V [112-114]. Związki z grupą nitrową ulegały również odwracalnej dwustopniowej redukcji przy potencjałach od -0,5 V do -0,7 V oraz -1,0 V do -1,2 V [112]. Przerwa energetyczna wyznaczona na podstawie pomiarów widm absorpcji UV-Vis wynosiła 1,6 – 2,3 eV [112-114] i była najmniejsza dla iminy zawierającej grupę nitrową i *N,N*-dietyloaminową [112]. Azometiny otrzymane z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylowego oraz różnych aldehydów aromatycznych (**22a-d**, **23a-d**, rys. 2.9) ulegały zarówno utlenianiu jak i redukcji. Potencjały początku utleniania wynosiły 0,09 – 0,85 V, a potencjały początku redukcji mieściły się w zakresie od -1,06 V do -1,54 V, przy czym najniższy potencjał utleniania obserwowano dla niesymetrycznej azometiny zawierającej *N*-fenylopirolidynę (**22a**), a redukcji najłatwiej ulegała niesymetryczna azometina zawierająca benzotiazol (**22d**) [47]. Azometiny z pierścieniami tiofenowymi podstawionymi grupami estrowymi oraz wiązaniami mocznikowymi ulegały utlenianiu przy 1,0 – 1,2 V i redukcji przy -1,3 V, przy czym obserwowano zmianę barwy z czerwonej na pomarańczową podczas utleniania [119]. Azometiny zawierające EDOT ulegały utlenianiu przy potencjale 0,75 – 1,20 V i redukcji przy potencjałach od -1,00 V do -1,25 V oraz posiadały przerwy energetyczne wyznaczone elektrochemicznie w zakresie 1,6 – 2,2 eV, przy czym najmniejszą E_g wykazywał związek zawierający dwie grupy aminowe [120,121]. Imina zawierająca benzodifuran oraz bitiofen (**16**, rys. 2.6) ulegała utlenianiu przy 0,99 V oraz redukcji przy -1,49 V i posiadała przerwę energetyczną wynoszącą 2,08 eV [36]. Poliazometiny zawierające pierścienie tiofenowe podstawione grupami estrowymi w większości ulegały jedynie utlenianiu, przy czym wartości poziomu HOMO wynosiły od -5,2 eV do -5,6 eV, a przerwy energetyczne wyznaczone na podstawie pomiarów spektroskopowych 1,49 – 2,12 eV [51,115]. Polimer zawierający podstawniki decylowe ulegał zarówno utlenianiu jak i redukcji, a wartości poziomów HOMO i LUMO wynosiły odpowiednio -4,8 eV i -3,8 eV [116]. Niektóre z tych poliazometin miały właściwości elektrochromowe i ulegały podczas utleniania odwracalnej zmianie barwy z czerwonej na niebieską lub odwracalnej utracie barwy w przypadku związków o kolorze niebieskim

w stanie neutralnym, związanej z przesunięciem pasma absorpcji w bliską podczerwień [51,118]. Polimery zawierające 3-heksyltiofen otrzymane z różnych diamin aromatycznych posiadały potencjały utleniania od 0,84 V do 1,25 V i potencjały redukcji od -1,53 V do -1,84 V oraz przerwy energetyczne w zakresie 2,13 – 2,24 eV, a najniższą wartość E_g wykazywał polimer otrzymany z p-fenylendiaminy [84]. Zawierająca tiofen poliazometina otrzymana z 3,3'-dimetoksybenzydyny (**20b**, rys. 2.8) ulegała utlenianiu przy 0,90 V, natomiast analogiczny związek zawierający tertiofen (**20c**) wykazywał dwustopniowe utlenianie przy 0,36 V oraz 0,61 V. Obydwa związki ulegały dwustopniowej redukcji, przy potencjałach -1,65 V oraz ok. -1,80 V. Przerwy energetyczne wynosiły 2,55 eV i 2,01 eV, odpowiednio dla polimeru zawierającego tiofen i tertiofen [42]. Oligoazometiny zawierające binaftalen oraz tiofen lub bitiofen ulegały utlenianiu przy potencjale odpowiednio 2,02 V lub 1,95 V i redukcji przy potencjale -0,87 V lub -1,08 V, a ich przerwy energetyczne wynosiły 2,11 eV [83]. Przerwa energetyczna polimeru otrzymanego z 4-[9-(4-aminofenyl)-9H-fluoren-9-yl]aniliny i 2,5-tiofenodikarboaldehydu (**17**, rys. 2.7) wynosiła 1,85 eV [37]. Azometiny z pierścieniami fluorenowymi ulegały utlenianiu przy potencjale 1,2 – 1,5 V oraz redukcji w zakresie potencjałów od -1,1 V do -1,5 V, a przerwa energetyczna tych związków wynosiła 2,0 – 2,7 eV [112,123]. Potencjały utleniania i redukcji poliazometiny zawierającej fluoren wynosiły odpowiednio 1,54 V i -0,87 V, a przerwa energetyczna tego polimeru była równa 2,4 eV. Poliazometiny zawierające fluoren oraz pierścienie tiofenowe ulegały utlenianiu łatwiej, przy potencjale 0,71 – 0,93 V, natomiast ich potencjały redukcji wynosiły od -0,98 V do -1,11 V. Związki te posiadały również mniejsze przerwy energetyczne, mieszczące się w zakresie 1,2 – 1,7 eV [96]. Poliazometina zawierająca pierścienie fluorenowe oraz karbazol ulegała nieodwracalnemu utlenianiu przy potencjale 0,91 V. Związek ten nie ulegał redukcji, przerwę energetyczną wyznaczono więc na podstawie widm absorpcji UV-Vis, a jej wartość wynosiła 2,57 eV [86]. Azometiny otrzymane z 4-formylotrifenyloaminy i różnych diamin ulegały wielostopniowemu utlenianiu, typowemu dla związków z trifenyloaminą, a wartości poziomu HOMO wynosiły od -5,03 eV do -5,26 eV [8,107]. Niektóre z tych związków ulegały także redukcji, a wartości poziomu LUMO wynosiły od -2,49 eV do -2,64 eV [8]. Przerwy energetyczne wyznaczone z pomiarów spektroskopowych wynosiły 2,19 – 2,85 eV [8,107]. Wartości poziomu HOMO poliazometin zawierających trifenyloaminę mieściły się w zakresie od -4,87 eV do -5,62 eV [38,43,97,111], a przerwy energetyczne wyznaczone z pomiarów absorpcji

wynosiły 2,3 – 2,8 eV [38,43,97,99,111]. Polimer otrzymany z 4,4''-diamino-p-terfenylu (**21b**, rys 2.8) ulegał także redukcji, a jego poziom LUMO miał wartość -3,56 eV [43]. (Poli)azometyny z trifenyloaminą oraz pierścieniami tiofenowymi posiadały poziom HOMO w zakresie od -4,8 eV do -5,4 eV [9,35,38,88,111,124]. Wartości przerw energetycznych tych związków wyznaczone z pomiarów spektroskopowych wynosiły 1,88 – 2,23 eV [9,35,38,88,111], przy czym najniższą E_g posiadała imina otrzymana z 4-aminotrifenyloaminy oraz 4,7-bis(5-formyltiofeno-2-ylo)-2,1,3-benzotiazolu (**14b**, rys. 2.6) [35]. Poliazometina otrzymana z 4,4'-diformylotrifenyloaminy i 3,6-diaminokarbazolu (**18d**, rys. 2.7) ulegała odwracalnemu utlenianiu przy potencjale 0,66 V, obserwowano także redukcję grupy iminowej przy -1,25 V i redukcję karbazolu przy -1,89 V. Przerwa energetyczna wyznaczona elektrochemicznie wynosiła dla tego związku 1,91 eV, a po protonowaniu kwasem kamforosulfonowym jej wartość ulegała znacznemu obniżeniu i wynosiła 1,20 eV [39]. Poliazometyny zawierające trifenyloaminę podstawioną grupą nitrową ulegały odwracalnemu utlenianiu oraz odwracalnej redukcji, przy czym potencjały początku utleniania mieściły się w zakresie 0,52 – 1,09 V, a potencjały początku redukcji były bardzo zbliżone i wynosiły od -0,98 V do -1,01 V. Przerwy energetyczne tych polimerów miały wartość od 1,55 eV do 2,09 eV. Związki otrzymane z amin zawierających grupy elektronodonorowe najłatwiej ulegały utlenianiu, posiadały zatem najniższe wartości przerw energetycznych [89]. Azometina zawierająca trifenyloaminę oraz tiadiazol (**15**, rys. 2.6) ulegała trójstopniowemu utlenianiu przy 0,05 V, 0,29 V oraz 0,82 V, a także jedno-stopniowej redukcji przy -2,05 V i posiadała przerwę energetyczną wynoszącą 2,67 eV [44]. Poliazometina z grupami epoksydowymi ulegała nieodwracalnym procesom utleniania i redukcji, przy potencjałach odpowiednio 1,49 V oraz -1,19 V, a wartość przerwy energetycznej tego związku była wysoka i wynosiła 3,38 eV [90]. Poliazometinoetery zawierające benzofenon lub 2,5-difenylo-1,3,4-oksadiazol otrzymane z 4,4'-diaminotrifenyloaminy lub 4,4'-diamino-4''-metoksytrifenyloaminy wykazywały jedno-stopniowe utlenianie zachodzące na trifenyloaminie, przy czym potencjały utleniania związków zawierających podstawniki metoksytowe wynosiły ok. 0,86 V, natomiast polimery zawierające niepodstawioną trifenyloaminę ulegały utlenianiu przy potencjale ok. 1,03 V. Dla związków tych obserwowano także redukcję grupy oksadiazolowej lub wiązania C=O benzofenonu przy potencjale ok. -1,30 V oraz redukcję grupy iminowej przy potencjale ok. -2,05 V. Przerwy energetyczne mieściły się w zakresie 1,46 – 1,65 eV, przy czym niższe wartości E_g obserwowano dla polimerów zawierających

metoksytrifenyloaminę w porównaniu ze związkami otrzymanymi z 4,4'-diaminotrifenyloaminy oraz dla polimerów zawierających 2,5-difenylo-1,3,4-oksadiazol w porównaniu ze związkami zawierającymi benzofenon. Poliazometinoetery posiadały właściwości elektrochromowe i wykazywały zmianę barwy z żółtej na czerwoną (polimery z trifenyloaminą) lub niebieską (polimery z metoksytrifenyloaminą) [94]. W przypadku azometin oraz poliazometin z wiązaniami eterowymi lub mostkami metylenowymi obserwowano utlenianie grup hydroksylowych, jak również redukcję wiązania iminowego. Wartości przerw energetycznych tych (poli)azometin wynosiły 2,07 – 2,99 eV i były niższe dla polimerów niż dla związków małowcząstkowych [91].

2.4.3. Polihydrazydy

Polihydrazydy zawierające pochodne trifenyloaminy ulegały odwracalnemu utlenianiu, przy czym proces ten był jednostopniowy w przypadku związków zawierających trifenyloaminę niepodstawioną lub 4-metylotrifenyloaminę (**25a-b**, **26a-b**, rys. 2.10) [61,62] oraz dwustopniowy dla polimerów podstawionych dwiema grupami fenyłowymi lub karbazolem (**25c-d**, **26c-d**) [61,63]. Polihydrazydy zawierające *N,N*-difenyloaminotrifenyloaminę (**25c**, **26c**) najłatwiej ulegały utlenianiu, przy potencjałach 0,87 – 0,89 V [61], natomiast związki zawierające 4-metylotrifenyloaminę (**25b**, **26b**) wykazywały najwyższe potencjały utleniania, wynoszące 1,32 – 1,33 V [62]. Polimery te wykazywały właściwości elektrochromowe, tzn. zmianę barwy z żółtej na niebieską podczas utleniania [61-63]. Wartości przerw energetycznych wyznaczone na podstawie widm absorpcji UV-Vis wynosiły od 2,82 eV dla polihydrazydu tereftalowego zawierającego *N,N*-difenyloaminotrifenyloaminę (**25c**) do 3,07 eV dla polihydrazydu tereftalowego zawierającego niepodstawioną trifenyloaminę (**25a**) [61]. Polimery zawierające *N,N*-difenylo-9-aminoantracen (**27a**, **27b**, rys. 2.11) ulegały zarówno utlenianiu, jak i redukcji, przy czym potencjał początku utleniania wynosił 1,07 V, potencjał początku redukcji -1,46 V, a przerwa energetyczna wyznaczona z pomiarów elektrochemicznych wynosiła 2,53 eV [64]. Polihydrazydy otrzymane z *N,N*-di(4-karboksyfenylo)-1-aminopirenu (**27c**, **28c**, rys. 2.11) ulegały nieodwracalnemu utlenianiu oraz quasi-odwracalnej redukcji, przy czym potencjały początku utleniania wynosiły 1,05 V oraz 1,06 V, a potencjały początku redukcji -1,62 V oraz -1,64 V, odpowiednio dla polimeru izoftalowego (**28c**) oraz tereftalowego (**27c**). Wartości przerw energetycznych wynosiły odpowiednio 2,67 eV oraz 2,70 eV. Związki

te posiadały właściwości elektrochromowe, wykazując zmianę barwy podczas utleniania z żółtej na zieloną [66].

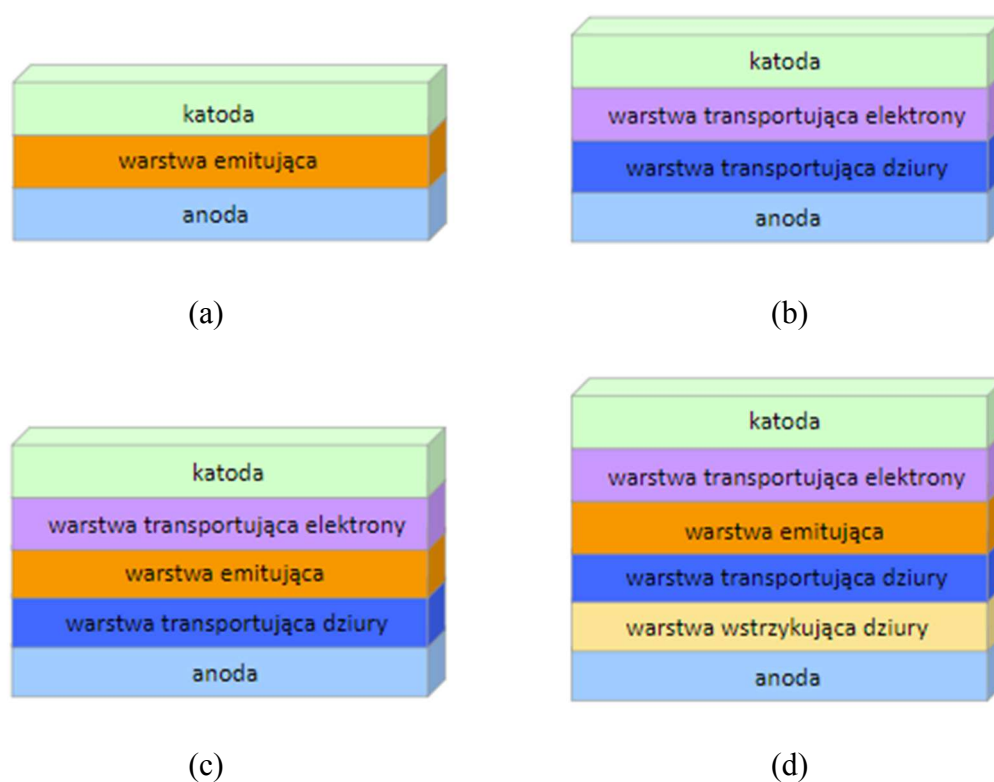
2.4.4. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy

(Poli)azometinodiimidy naftalenowe otrzymane z diamin DANDI i DANDI-2 (**31a-i**, **32a-d**, rys. 2.13, **33a-c**, **34a-b**, **35**, rys. 2.14) wykazywały dwustopniową lub trójstopniową odwracalną redukcję przy potencjałach od -0,94 V do -1,11 V oraz od -1,40 V do -1,51 V, oraz od -1,85 V do -1,90 V, charakterystyczną dla diimidów naftalenowych, a także quasi-odwracalne lub nieodwracalne utlenianie wiązania iminowego przy potencjałach od 0,29 V do 0,76 V [67-70,72]. Przerwy energetyczne wyznaczone elektrochemicznie mieściły się w zakresie 1,06 – 1,89 eV, przy czym najniższą wartością przerwy energetycznej charakteryzował się polimer rozgałęziony zawierający trifenyloaminę (**35**), natomiast najwyższą – otrzymany z DANDI-2 azometinodiimid z tiofenem (**32a**). Poliazometinodiimidy otrzymane z diaminy DANDI zawierające tiofen i bitiofen (**33b-c**) wykazywały wyższe przerwy energetyczne niż odpowiadające im azometinodiimidy (**31b-c**), natomiast dla związków zawierających trifenyloaminę (**31a**, **33a**, **35**) oraz (poli)azometinodiimidów otrzymanych z DANDI-2 (**32a-b**, **34a-b**) obserwowano odwrotną zależność [67,68,72]. Azometinodiimidy ftalowe zawierające antracen (**38a-b**, rys. 2.17) ulegały trudniej redukcji niż ich odpowiedniki naftalenowe (**31g**, **32d**), posiadały także wyższe wartości przerw energetycznych, wynoszące 1,43 – 1,53 eV [70]. Potencjały początku redukcji azometinodiimidów naftalenowych z wiązaniami N-N zawierających trifenyloaminę lub karbazol (**36a-b**, rys. 2.15) mieściły się w zakresie od -0,78 V do -1,24 V, a proces ten był quasi-odwracalny. Dla związków tych obserwowano również odwracalne lub quasi-odwracalne utlenianie zachodzące na trifenyloaminie lub nieodwracalne utlenianie grupy karbazolowej, przy czym potencjały początku utleniania mieściły się w zakresie 0,91 – 1,12 V dla związków z TPA (**36a**) oraz 1,22 – 1,46 V dla związków z karbazolem (**36b**). Przerwy energetyczne tych azometinodiimidów wynosiły 1,9 – 2,35 eV [73]. Poliazometinodiimidy perylenowe (**37a-d**, rys. 2.16) wykazywały charakterystyczną dla diimidów perylenowych dwustopniową odwracalną redukcję w zakresie potencjałów od -0,46 V do -0,72 V oraz nieodwracalne utlenianie grupy perylenowej przy ok. 1,80 V. Obserwowano również nieodwracalną redukcję grup iminowych przy ok. -1,80 V, a także pik przy ok. -1,90 V, pochodzący od nieodwracalnej

redukcji aldehydowych grup końcowych. Przerwy energetyczne wyznaczone elektrochemicznie mieściły się w zakresie 1,99 – 2,05 eV [74].

2.5. Wybrane grupy związków z wiązaniami iminowymi badane w organicznych diodach elektroluminescencyjnych

Ze względu na strukturę organiczne diody elektroluminescencyjne można podzielić na: jednowarstwowe, dwuwarstwowe, trójwarstwowe oraz wielowarstwowe. Budowę tych diod przedstawiono na rys. 2.18 [2].



Rys. 2.18. Budowa organicznych diod elektroluminescencyjnych: (a) dioda jednowarstwowa, (b) dioda dwuwarstwowa, (c) dioda trójwarstwowa, (d) dioda wielowarstwowa [2].

Diody jednowarstwowe składają się z pojedynczej warstwy emitera umieszczonej pomiędzy anodą a katodą. Po przyłożeniu napięcia anoda dostarcza dziury, a katoda elektrony, po czym następuje transport nośników ładunku w warstwie emitującej w kierunku przeciwnie naładowanej elektrody. Zastosowany materiał musi więc posiadać

nie tylko wysoką wydajność fluorescencji, lecz także wysoką ruchliwość nośników ładunku. Rekombinacja ładunków w warstwie emitującej prowadzi do powstania pary elektron-dziura, czyli ekscytonu, który może znajdować się w stanie singletowym lub trypletowym. Anihilacja ekscytonu singletowego powoduje emisję fotonu (fluorescencję), natomiast ekscytony trypletowe dają przejścia bezpromieniste [128]. Diody dwuwarstwowe posiadają warstwę transportującą dziury oraz warstwę transportującą elektrony, a rekombinacja ładunków zachodzi na granicy tych warstw. W diodach trójwarstwowych warstwa emitująca znajduje się pomiędzy warstwą transportującą dziury oraz warstwą transportującą elektrony i to w niej zachodzi rekombinacja ładunków, a taka struktura pozwala na zastosowanie emitera słabo transportującego nośniki ładunku. Diody wielowarstwowe posiadają dodatkowe warstwy, np. warstwę wstrzykującą dziury i/lub warstwę wstrzykującą elektrony [2].

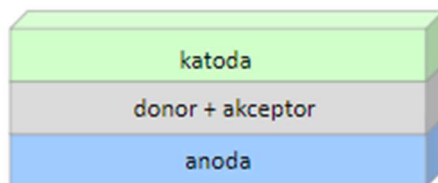
2.5.1. Azometiny

Przeprowadzono podstawowe badania właściwości elektroluminescencyjnych azometin otrzymanych z tris(2-aminoetylo)aminy (**24a-e**, rys. 2.9) w warstwach aktywnych organicznych diod elektroluminescencyjnych o architekturze ITO/PEDOT:PSS/azometina/Al. Związki zawierające w strukturze bifenyl (**24a**) lub trifenyloaminę (**24e**) wykazywały bardzo słabą elektroluminescencję. W przypadku pozostałych imin obserwowano elektroluminescencję w zakresie światła zielonego, z maksimum przy 545 nm, 560 nm lub 570 nm, odpowiednio dla azometiny zawierającej piren (**24b**), antracen (**24c**) lub fenantren (**24d**), przy czym najwyższą intensywność emisji wykazywał związek z antracenenem [48].

Azometinę otrzymaną z estru dietylowego kwasu 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylowego oraz 4-(1-pirolidyno)benzaldehydu (**23a**, rys. 2.9) badano w warstwach aktywnych OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/azometina/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/ PVK:PBD:azometina/Al. Stosunek wagowy PVK:PBD wynosił 1:1, a zawartość związku w matrycy 2% lub 15%. Otrzymane diody emitowały światło o barwie czerwonej. Dla diody, w której warstwę aktywną stanowiła jedynie azometina, maksima elektroluminescencji wynosiły 640 nm i 680 nm, natomiast w przypadku zastosowania azometiny w matrycy PVK:PBD obserwowano maksima elektroluminescencji przy 609 nm i 631 nm. Najwyższą intensywność elektroluminescencji wykazywała dioda o zawartości 2% azometiny w matrycy [47].

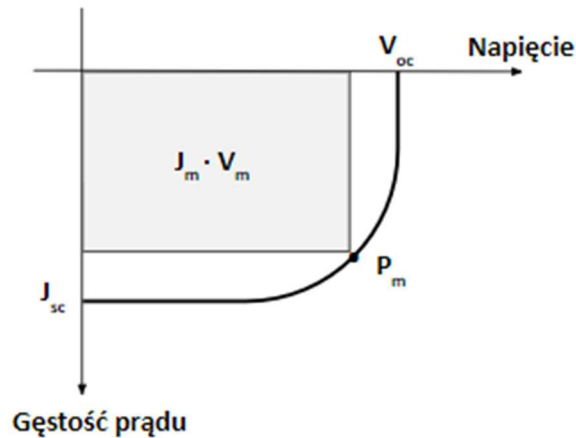
2.6. Wybrane grupy związków z wiązaniami iminowymi testowane w organicznych ogniwach fotowoltaicznych

Wykorzystanie promieniowania słonecznego do produkcji energii elektrycznej ma obecnie istotne znaczenie w europejskim krajobrazie energetycznym. Powszechnie stosowane są ogniwa fotowoltaiczne (PV) oparte na krystalicznym krzemie, aczkolwiek coraz większą rolę zaczynają odgrywać urządzenia wykorzystujące materiały organiczne. Spośród tego typu ogniw PV praktyczne zastosowanie znajdują ogniwa barwnikowe (DSSC) oraz ogniwa organiczne o heterozłączu objętościowym (BHJ, z ang. bulk-heterojunction solar cell). W przedstawionej pracy wybrane związki testowano w ogniwach BHJ, których architekturę przedstawiono na rys. 2.19.



Rys. 2.19. Ogniwo fotowoltaiczne typu heterozłącze objętościowe.

W ogniwach tych warstwa aktywna składa się z mieszaniny donora i akceptora. W warstwie aktywnej zachodzi absorpcja fotonów o energii wyższej niż przerwa energetyczna stosowanego półprzewodnika. Materiały dla ogniw fotowoltaicznych powinny więc wykazywać niskie wartości przerw energetycznych, a ich widmo absorpcji powinno pokrywać się z widmem promieniowania słonecznego. Absorpcja fotonu powoduje wzbudzenie elektronu (przejście z poziomu HOMO do poziomu LUMO), co prowadzi do powstania ekscytonu. Para elektron-dziura ulega rozdzieleniu, co w ogniwie typu BHJ następuje w całej objętości warstwy aktywnej (przy czym część ekscytonów może ulegać rekombinacji), a powstałe ładunki transportowane są do odpowiednich elektrod, powodując przepływ prądu elektrycznego. Parametry fotowoltaiczne ogniw wyznaczane są z pomiarów charakterystyki prądowo-napięciowej (I-U), której schemat przedstawiono na rys. 2.20 [129]. Dodatkowe techniki stosowane do charakterystyki ogniw to określenie wewnętrznej wydajności kwantowej jako procentowej konwersji nośników generowanych przez promieniowanie słoneczne do liczby zaabsorbowanych fotonów oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.



Rys. 2.20. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa fotowoltaicznego [129].

Wydajność ogniwa fotowoltaicznego można obliczyć ze wzoru [129]:

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (2.4)$$

gdzie:

J_{sc} – gęstość prądu zwarcia,

V_{oc} – napięcie obwodu otwartego,

FF – współczynnik wypełnienia,

P_{in} – moc promieniowania padającego na ogniwo.

Współczynnik wypełnienia opisany jest wzorem:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.5)$$

gdzie:

J_m – maksymalna wartość prądu,

V_m – maksymalna wartość napięcia,

przy czym iloczyn J_m i V_m wyznacza punkt maksymalnej mocy ogniwa P_m .

2.6.1. Poliazyny

Poliazynę zawierającą w strukturze ditienuindacenoditiofen (**7b**, rys. 2.3) badano jako półprzewodnik typu p w ogniwach BHJ o architekturze ITO/PEDOT:PSS/poliazyna:PC₇₀BM/LiF/Al, w których stosunek wagowy poliazyna:PC₇₀BM wynosił 1:4. Wydajność otrzymanych ogniw wynosiła 2,9%, napięcie obwodu otwartego 0,84 V, gęstość prądu zwarcia 7,6 mA/cm², a współczynnik

wypełnienia 0,45 [29]. Polimer tworzący wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe (**13a**, rys. 2.5) wykorzystano jako donor w mieszaninie z małowcząsteczkowym akceptorem w warstwach aktywnych ogniw o architekturze ITO/PEDOT:PSS/warstwa aktywna/PFN-Br/Ag. Najlepsze wyniki uzyskano dla urządzeń o grubości warstwy aktywnej 98 nm, w której stosunek wagowy donora do akceptora wynosił 1:1,2. Wydajność tych ogniw wynosiła 8,2%, napięcie obwodu otwartego 0,87 V, gęstość prądu zwarcia 20,0 mA/cm², natomiast współczynnik wypełnienia 0,53 [34]. Poliazynę zawierającą 4,4'-didodecylo-2,2'-bitiofen (**6**, rys. 2.3) badano w warstwach aktywnych ogniw o architekturze ITO/ZnO/poliazyna:PCBM/MoO_x/Ag, o stosunku wagowym donora do akceptora 1:2. Wydajność urządzeń wynosiła 2,18%, napięcie obwodu otwartego 0,73 V, gęstość prądu zwarcia 4,70 mA/cm², a współczynnik wypełnienia 0,64. Otrzymane urządzenia wykazywały bardzo dobrą stabilność; po 200 godzinach przechowywania w 22 °C i przy wilgotności względnej 55% obserwowano zmniejszenie wydajności o ok. 10% [28].

2.6.2. Azometyny i poliazometyny

Niektóre z opisanych w literaturze poliazometin badano w warstwach aktywnych organicznych ogniw fotowoltaicznych o architekturze ITO/PEDOT:PSS/poliazometina:PCBM/Al. [37,38,40-42]. Najniższe wydajności ogniw uzyskano dla polimeru otrzymanego z 2,5-tiofenodikarboaldehydu i 4-[9-(4-aminofenyl)-9H-fluoren-9-yl]aniliny (**17**, rys. 2.7), dla którego wartość ta wynosiła 0,00147% w przypadku warstwy aktywnej o stosunku wagowym polimer:PCBM 1:2 i była ok. 3,5 razy niższa, gdy stosunek wagowy tych składników wynosił 1:1 [37]. Poliazometyny zawierające trifenyloaminę otrzymane z 2,5-tiofenodikarboaldehydu, aldehydu izoftalowego lub tereftalowego, lub (**18a-c**, rys. 2.7) badano w warstwach aktywnych o stosunku wagowym polimer:PCBM 1:3. Wydajności ogniw otrzymanych z tych związków wynosiły 0,02 – 0,12 % i były najwyższe dla polimerów zawierających tiofen (**18a**) [38]. Ogniw fotowoltaiczne, w których warstwę aktywną stanowiły poliazometyny otrzymane z 2,7-diaminofluorenu (**19a-b**, rys. 2.7) w mieszaninie z PCBM w stosunku wagowym polimer:PCBM 1:1, posiadały wydajności w zakresie 0,12 – 0,31 %, przy czym najwyższą wartość obserwowano dla związku zawierającego tiofen (**19a**) [40]. W przypadku zastosowania w ogniwach poliazometyny zawierającej p-fenylenowinylen (**20a**, rys. 2.8) ich wydajność wynosiła ok. 0,01%, a wartość ta była wyższa po protonowaniu polimeru kwasem kamforosulfonowym i dla warstwy aktywnej

polimer:PCBM w stosunku wagowym 1:3 wynosiła 0,34 % [41]. Dla polimerów otrzymanych z 3,3'-dimetoksybenzydiny zawierających pierścienie tiofenowe (**20b-c**, rys. 2.8) wydajność ogniw w przypadku warstw polimer:PCBM 1:4 wynosiła 0,31 % lub 0,16 %, odpowiednio dla poliazometiny z tertiofenem (**20c**) lub tiofenem (**20b**). Dla związków tych badano także warstwy aktywne, w których akceptorem był PC₇₁BM. Wydajności takich ogniw były wyższe niż w przypadku zastosowania PCBM, a najwyższą wartość, wynoszącą 0,42%, obserwowano dla poliazyny zawierającej tertiofen w warstwie polimer:PC₇₁BM 1:2 [42]. Podobną zależność obserwowano także dla urządzeń zawierających w warstwie aktywnej poliazometiny z trifenyloaminą [39,43]. Ogniw, w których warstwę aktywną stanowił polimer otrzymany z 4,4'-diformylotrifenyloaminy i 4,4''-diamino-p-terfenylu (**21b**, rys. 2.8) w mieszaninie z PCBM wykazywały wydajność ok. 0,045 %, natomiast w przypadku zastosowania PC₇₁BM wydajność wynosiła 0,49 % [43]. Wydajność ogniw, w których warstwą aktywną była mieszanina poliazometiny zawierającej trifenyloaminę i karbazol (**18d**, rys. 2.7) oraz PC₇₁BM w stosunku wagowym polimer:PC₇₁BM 1:2, wynosiła 0,12% [39]. Ogniw o architekturze ITO/MoO_x/azometina:PC₇₁BM/LiF/Al., w których donorem były azometiny otrzymane z 4-aminotrifenyloaminy zawierające pierścienie tiofenowe (**14a-b**, rys. 2.6), a stosunek wagowy azometina:PC₇₁BM wynosił 1:2, wykazywały wydajność 1,15 % lub 1,21 %, w przypadku związków otrzymanych odpowiednio z 4,7-bis(5-formylotiofeno-2-yl)-2,1,3-benzotiazolu (**14b**) lub 2,5-tiofenodikarboaldehydu (**14a**) [35]. Azometinę zawierającą podstawiony benzodifuran oraz bitiofen (**16**, rys. 2.6) badano w warstwach aktywnych urządzeń o architekturze ITO/PEDOT:PSS/azometina:C₆₀/Al, z zastosowaniem różnych grubości warstwy. Ogniw te charakteryzowały się wydajnością 0,41 – 1,18 % po naświetlaniu promieniowaniem o natężeniu 90 mW/cm², przy czym najwyższą wydajność obserwowano dla warstw o najmniejszej grubości, tj. ok. 20 – 25 nm [36]. Symetryczną iminę z trifenyloaminę oraz tiadiazolem (**15**, rys. 2.6) zastosowano jako materiał transportujący dziury w perowskitowych ogniwach słonecznych o architekturze FTO/TiO₂/perowskit/azometina/Ag. Wydajność otrzymanych ogniw wynosiła 14,37%, gęstość prądu zwarcia 22,96 mA/cm², napięcie obwodu otwartego 0,90 V, a współczynnik wypełnienia 0,70 [44].

2.6.3. Azometinodiimidy

Azometinodiimidy zawierające tiofen, bitiofen i benzotiazol (**31b-c**, **31f**, rys. 2.13) wykorzystano w warstwach aktywnych organicznych ogniw fotowoltaicznych o architekturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:azometinodiimid/Al o stosunku wagowym składników warstwy aktywnej P3HT:PCBM:azometinodiimid wynoszącym 1:1:1. Wydajność ogniw słonecznych wynosiła 0,03 – 0,09% i była najwyższa dla urządzenia zawierającego azometinodiimid z podstawnikiem bitiofenowym (**31c**). Dla tego ogniwa napięcie obwodu otwartego wynosiło 0,24 V, gęstość prądu zwarcia 1,63 mA/cm², a współczynnik wypełnienia 0,22 [71]. Azometinodiimidy zawierające tiofen, bitiofen lub EDOT (**31d**, **32a-c**, rys. 2.13) testowano w warstwach aktywnych ogniw o architekturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:azometinodiimid/Al o stosunku wagowym składników warstwy aktywnej P3HT:PCBM:azometinodiimid wynoszącym 1:1:0,5. Wydajność otrzymanych ogniw wynosiła 0,24 – 5,50% po naświetlaniu promieniowaniem o natężeniu 17 mW/cm² i była najwyższa dla związków zawierających bitiofen lub EDOT (**31d**, **32b-c**) [130].

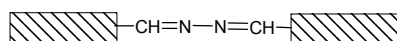
3. Część badawcza

Niniejszy rozdział poświęcony jest przedstawieniu i omówieniu uzyskanych wyników dotyczących syntezy i badania rozpuszczalności, właściwości termicznych, optycznych i elektrochemicznych czy też ciekłokrystalicznych czterech grup związków małocząsteczkowych oraz polimerów zawierających wiązania iminowe takich jak: (poli)azyny, azometyny, (poli)hydrazydy i (poli)azometinodiimidy. Syntezowane związki małocząsteczkowe charakteryzują się symetryczną budową, czyli do rdzenia cząsteczki poprzez wiązanie iminowe przyłączone są podstawniki. Związki zaprojektowano w ten sposób, aby można było prześledzić wpływ budowy chemicznej zarówno jednostek przyłączonych do rdzenia cząsteczki jak i centralnej części molekuly oraz faktu czy związek jest mało- czy wielkocząsteczkowy. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury dotyczącego związków z wiązaniami iminowymi można stwierdzić, że zaprojektowane, otrzymane i analizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej związki mogą być obiecujące dla zastosowań w optoelektronice. Z uwagi na fakt, że wiele czynników wynikających z budowy chemicznej decyduje o możliwościach praktycznych zastosowań danego związku, istotne jest prześledzenie wpływu różnych elementów strukturalnych na kluczowe właściwości półprzewodników organicznych. Określenie takich zależności umożliwia otrzymanie związków elektroaktywnych charakteryzujących się dobrą przetwarzalnością, stabilnością oraz odpowiednimi właściwościami elektronowymi. Dodatkowo wybrane związki testowano w diodach elektroluminescencyjnych i organicznych ogniwach fotowoltaicznych w ramach współpracy z zespołem prof. Sauliusa Grigaleviciusa na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie na Litwie oraz z zespołem prof. Jerzego Sanetry na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej. Wyniki uzyskane w ramach realizacji dysertacji przedstawiono w 7 artykułach opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR [68,131-136].

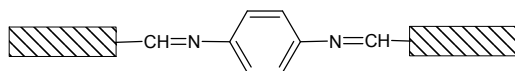
3.1. Azyny, poliazyny i azometyny

Azyny (diiminy) i poliazyny otrzymano w reakcji (di)aldehydów z hydrazyną (azyny **AZ-1-7** i poliazyny **PAZ-1-4**) lub hydrazonem benzofenonu (azyny **AZ-8-10**). Azometyny **AM-1-6** syntezowano z odpowiednich aldehydów i 1,4-fenylenodiaminy. Struktury badanych imin oraz diimin przedstawiono na rys. 3.1.1. Azyny **AZ-4-5** i poliazyny **PAZ-2-3** opisano w publikacji [131], azyny **AZ-1-3** i **AZ-7** oraz azometyny **AM-1-4** w pracy [132], natomiast związki **AZ-8-10** w publikacji [133].

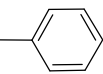
Azyny i azometyny



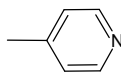
AZ-1-7



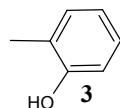
AM-1-6



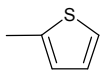
1



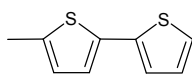
2



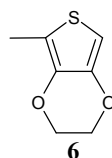
3



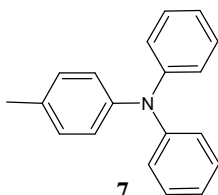
4



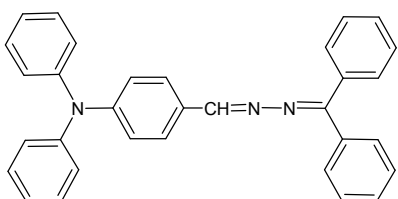
5



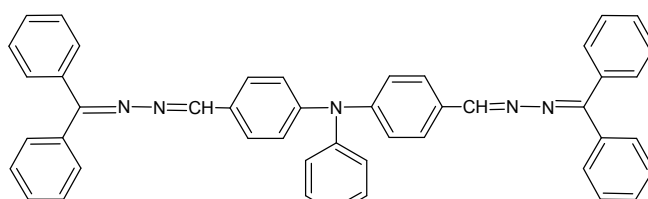
6



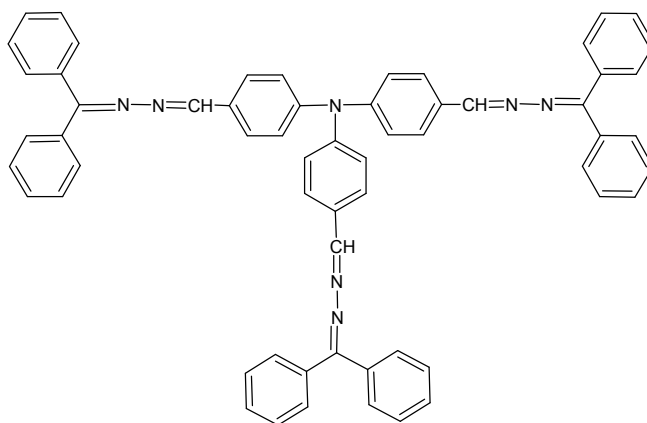
7



AZ-8

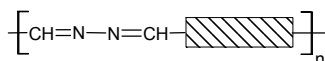


AZ-9

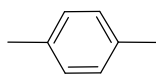


AZ-10

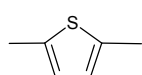
Poliazyny



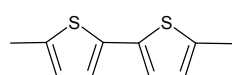
PAZ-1-4



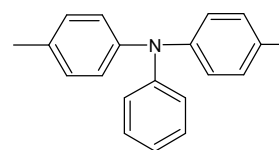
1



2



3



4

Rys. 3.1.1. Struktury chemiczne azyn, poliazyn i azometin.

Na widmach protonowego rezonansu magnetycznego azyn, azometin oraz poliazyny **PAZ-4** sygnał pochodzący od protonu grupy iminowej $-\text{CH}=\text{N}$ widoczny jest w zakresie 8,51 – 9,03 ppm. Dla większości badanych imin obserwuje się singlet, jedynie dla azyn otrzymanych z hydrazonu benzofenonu (**AZ-8-10**) sygnał ten ulega rozszczepieniu, co świadczy o obecności różnych izomerów danego związku. Dwa izomery otrzymano również w przypadku azyny zawierającej bitiofen (**AZ-5**). Na widmach ^{13}C NMR sygnał atomu węgla w grupie iminowej obserwuje się w zakresie 149,17 – 163,16 ppm. Porównując azyny i azometyny otrzymane z tych samych aldehydów, można zauważyć, że w przypadku większości diimin zarówno sygnały pochodzące od protonu jak i od węgla grupy $-\text{CH}=\text{N}$ przesunięte są w kierunku niższego pola w stosunku do imin, co może wskazywać na lepszą koniugację elektronów π . Widm NMR nie wykonano dla polimerów **PAZ-1-3** ze względu na słabą rozpuszczalność tych związków. Na widmach FTIR obserwuje się pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy $-\text{CH}=\text{N}$ w zakresie 1595 – 1633 cm^{-1} . Dla polimerów **PAZ-1-3** widoczne są również pasma pochodzące od grup końcowych $-\text{CH}=\text{O}$.

Rozpuszczalność (poli)azyn oraz azometin badano w chloroformie, *N*-metylo-2-pirolidynie, dimetylosulfotlenku, cykloheksanonie oraz *N,N*-dimetyloformamidzie. W tabeli 3.1.1 przedstawiono wyniki badań. Azyny i azometyny, za wyjątkiem związków **AZ-10** oraz **AM-5**, przeważnie rozpuszczają się w badanych rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej lub na gorąco. Spośród poliazyn jedynie związek **PAZ-4** zawierający w strukturze trifenyloaminę (TPA) wykazuje dobrą rozpuszczalność i rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w CHCl_3 i cykloheksanonie oraz po ogrzaniu w NMP i DMF.

Tabela 3.1.1. Rozpuszczalność azyn, poliazyn i azometin.

Związek	Rozpuszczalnik				
	CHCl ₃	cykloheksanon	NMP	DMF	DMSO
AZ-1	++	++	++	++	++
AZ-2	++	+	++	+	+
AZ-3	++	+	++	++	+
AZ-4	++	++	++	++	+
AZ-5	++	++	++	++	+
AZ-6	++	+	++	+	++
AZ-7	++	+	++	+	+
AZ-8	++	+	+	+/-	+
AZ-9	++	++	++	++	+
AZ-10	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
PAZ-1	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
PAZ-2	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
PAZ-3	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
PAZ-4	++	++	+	+	+/-
AM-1	++	+	++	++	+
AM-2	++	+	++	+	+
AM-3	+/-	+	+	+	+
AM-4	++	++	++	++	++
AM-5	+/-	+/-	+	+/-	+/-
AM-6	+/-	+	+	+	+

Rozpuszczono 2,5 mg związku w 1 ml rozpuszczalnika.
++ rozpuszczalny w temp. pokojowej, + rozpuszczalny po ogrzaniu,
+/- częściowo rozpuszczalny po ogrzaniu

3.1.1. Właściwości termiczne

Badania termogravimetryczne wykazały, że azyny i poliazyny ulegają jedno-, dwu- lub trójstopniowemu rozkładowi termicznego, natomiast w przypadku azometin proces ten jest jednostopniowy. Właściwości termiczne tych związków przedstawiono w tabeli 3.1.2.

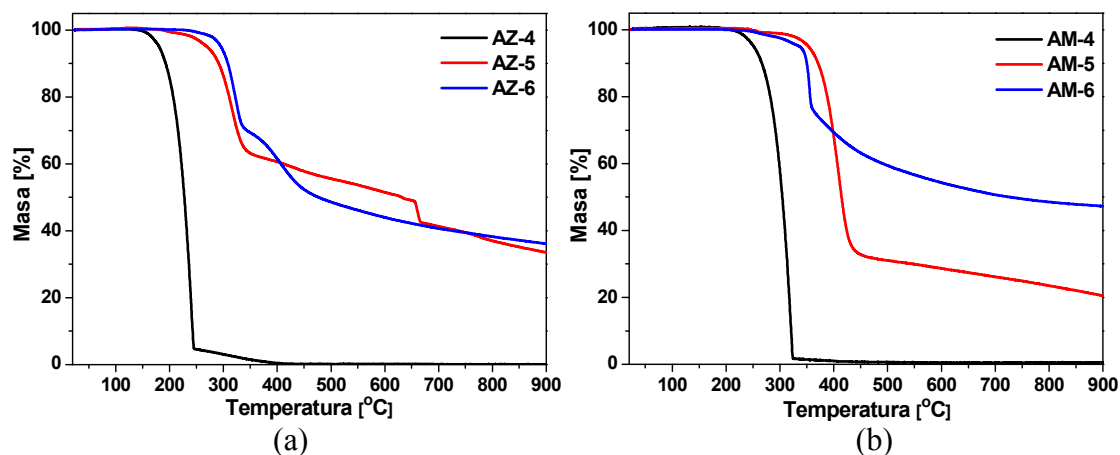
Tabela 3.1.2. Właściwości termiczne azyn, poliazyn i azometin.

Związek	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max} [°C]	Pozost. w 800 °C [%]	T _g [°C]	T _t [°C]
AZ-1	166	179	225	2	-	95
AZ-3	227	236	275	1	-	220
AZ-4	181	193	240	0	-	161
AZ-5	270	291	315	37	-	163, 204
AZ-6	296	308	321; 408	38	60	260
AZ-7	340	352	364; 442	7	77	242
AZ-8	337	350	364; 428	5	74	238
AZ-9	325	340	360	26	98	-
AZ-10	260	285	298; 375; 592	33	64	-
PAZ-1	339	363	383	37	234	-
PAZ-2	-	321	338	44	115	-
PAZ-3	-	345	345	49	121	-
PAZ-4	344	374	362; 515; 592	46	238	-
AM-1	231	246	305	1	-	142
AM-2	268	284	342	0	-	189
AM-3	285	301	349	18	-	211
AM-4	251	266	315	0	-	175
AM-5	353	371	408	23	-	246
AM-6	336	350	354	48	80	315

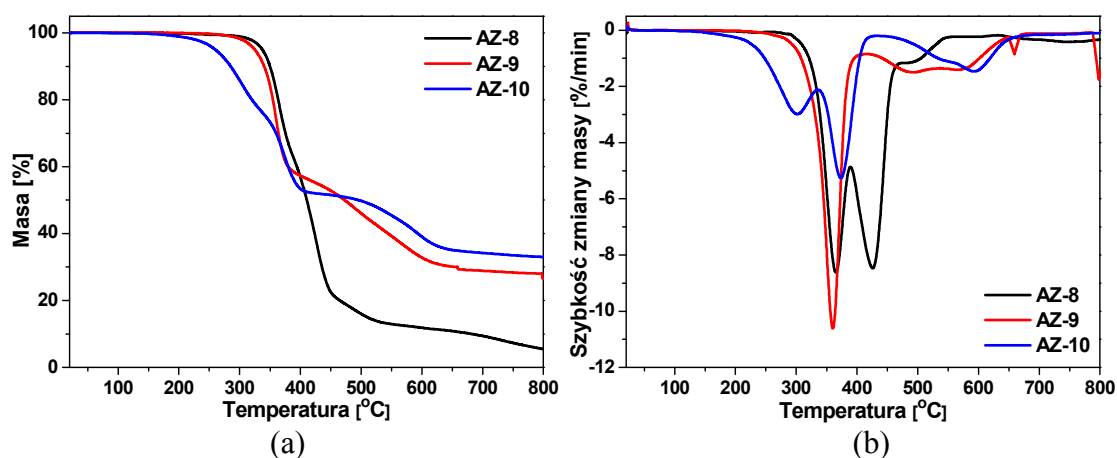
T_{5%}, T_{10%} - temperatury odpowiednio 5% i 10% ubytku masy
T_{max} - temperatura maksymalnej szybkości rozkładu wyznaczona z krzywej DTG
T_g - temperatura zeszklenia
T_t - temperatura topnienia

Wartości temperatur 5% ubytku masy, uważanego za początek rozkładu termicznego, mieszczą się dla azyn w zakresie 166 – 340 °C, natomiast temperatury maksymalnej szybkości rozkładu w zakresie 225 – 364 °C. Azometiny wykazują wyższą stabilność termiczną niż azyny otrzymane z tych samych aldehydów i posiadają T_{5%} w zakresie 231 – 353 °C oraz T_{max} w zakresie 305 – 408 °C. Poliazyny **PAZ-1** i **PAZ-4** wykazują wysoką stabilność termiczną, wartości T_{5%} wynoszą dla nich około 340 °C. Spośród badanych imin i diimin najwyższą stabilnością termiczną charakteryzuje się azometina **AM-5**, zawierająca w strukturze bitiofen, natomiast najniższą azyna **AZ-1**, otrzymana z benzaldehydu. Polimery wykazują wysokie procentowe pozostałości w 800 °C, wynoszące od 37% dla **PAZ-1** do 49% dla **PAZ-3**, natomiast dla azyn i azometin wartości te mieszczą się w zakresie 0 – 48%. Biorąc pod uwagę wpływ aldehydu na stabilność termiczną, można stwierdzić, że azyny i azometiny posiadające jako podstawnik bitiofen (**AZ-5** i **AM-5**) lub 3,4-etylenodioksytiofen (**AZ-6** i **AM-6**) wykazują znacznie wyższe wartości zarówno temperatur 5% ubytku masy jak i pozostałości w 800 °C niż związki otrzymane z 2-tiofenokarboaldehydu (**AZ-4** i **AM-4**). Termogramy TGA związków **AZ-4-6** oraz **AM-4-6** przedstawiono na rys. 3.1.2.

W przypadku azyn otrzymanych z hydrazonu benzofenonu (**AZ-8-10**) wraz ze wzrostem liczby wiązań iminowych (a co za tym idzie liczby grup trifenyloaminowych) maleje stabilność termiczna, natomiast wzrasta procentowa pozostałość w 800 °C. Na rys. 3.1.3 przedstawiono termogramy TGA oraz DTG azyn **AZ-8-10**.



Rys. 3.1.2. Termogramy TGA azyn (a) oraz azometin (b) zawierających podstawniki tiofenowe.



Rys. 3.1.3. Termogramy TGA (a) oraz DTG (b) azyn otrzymanych z hydrazonu benzofenonu.

Związki otrzymane z 3,4-etylenodioksytiofenokarboaldehydu (**AZ-6** i **AM-6**), jak również azyny zawierające w strukturze trifenyloaminę (**AZ-7-10**) są szklami molekularnymi. Temperatury zeszklenia azyn mieszczą się w zakresie 60 – 98 °C, natomiast T_g azometiny **AM-6** wynosi 80 °C. Temperatury zeszklenia poliazyn **PAZ-1** i **PAZ-4** wynoszą odpowiednio 234 °C i 228 °C, natomiast wartości T_g polimerów

zawierających pierścienie tiofenowe są niższe i wynoszą 115 °C i 121 °C, odpowiednio dla **PAZ-2** i **PAZ-3**.

3.1.2. Właściwości optyczne

Właściwości optyczne, tj. absorpcję w zakresie UV-Vis oraz fotoluminescencję, badano w roztworze w rozpuszczalnikach o różnej polarności (chloroform oraz *N*-metylo-2-pirolidon) i w ciele stałym w postaci blend z PMMA. Badano również wpływ protonowania na właściwości absorpcyjne i emisyjne. (Poli)azyny oraz azometiny protonowano, dodając roztwór HCl do roztworu związku w NMP w ilościach równomolowych w stosunku do liczby wiązań iminowych. Azyny **AZ-8-10** poddano protonowaniu poprzez pozostawienie roztworu związku w NMP w parach kwasu solnego przez 16 godzin [137]. Dla azyn zawierających trifenyloaminę (**AZ-7-10**) badano również odwracalność procesu protonowania. Do roztworów tych związków w CH₂Cl₂ dodano równomolową do liczby wiązań -CH=N ilość kwasu trifluorooctowego (TFA), a następnie deprotonowano poprzez dodatek trietyloaminy (Et₃N) [95]. Dla związków wykazujących wysoką intensywność fotoluminescencji zmierzono wydajność kwantową fluorescencji. Dla wybranych związków przeprowadzono także badania czasów zaniku fluorescencji w blendach z PMMA.

3.1.2.1. Absorpcja w zakresie UV-Vis

Właściwości absorpcyjne azyn w CHCl₃, NMP oraz blendach przedstawiono w tabeli 3.1.3, natomiast w tabeli 3.1.4 przedstawiono właściwości absorpcyjne tych związków w CH₂Cl₂ przed i po protonowaniu oraz po deprotonowaniu. Właściwości absorpcyjne poliazyn i azometin przedstawiono odpowiednio w tabelach 3.1.5 i 3.1.6. Na rys. 3.1.4 przedstawiono widma absorpcyjne azyn **AZ-1-6**, odpowiadających im azometin oraz poliazyn, natomiast na rys. 3.1.5 widma absorpcyjne azyn zawierających w strukturze trifenyloaminę (**AZ-7-10**).

Tabela 3.1.3. Właściwości absorpcyjne UV-Vis azyn w CHCl₃, NMP i blendach z PMMA.

Związek	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Blenda ^b	NMP +HCl
	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	λ _{maks.} [nm]
AZ-1	301	64970	303	59450	352	315
AZ-2	287	22200	278	11230	351	315
AZ-3	294	24000	294	32680	362	307
	358	21860	356	37050		355
AZ-4	273	14430	270	11630	371	342
	343	40410	346	27430		
AZ-5	263	17890	345	17590	377	341
	341	28600		32090		427
	429	31180				
AZ-6	282	7450	378	30010	382	-
	372	35630		1830		
	462	2190				
AZ-7	297	32610	295	25980	355	307
	407	68690	405	52830		341
AZ-8	296	22280	293	15700	405	291
	407	50840	404	58660		353
AZ-9	286	30640	295	40680	392	297
	420	60690	419	70850		378
AZ-10	282	-	305	-	410	292
	419	-	422	-		374

^ac = 1 · 10⁻⁵ mol/dm³
^bc = 1% w PMMA

Tabela 3.1.4. Właściwości absorpcyjne UV-Vis azyn w CH₂Cl₂.

Związek	CH ₂ Cl ₂ [*]		CH ₂ Cl ₂ +TFA	CH ₂ Cl ₂ +TFA+Et ₃ N
	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	λ _{maks.} [nm]
AZ-7	295	18540	295	295
	405	41100	405	405
AZ-8	295	23080	294	295
			406	404
			498	
AZ-9	278	20730	278	277
			427	427
AZ-10	278	-	278	279
			417	418
			518	

^{*}c = 1 · 10⁻⁵ mol/dm³

Tabela 3.1.5. Właściwości absorpcyjne UV-Vis poliazyn.

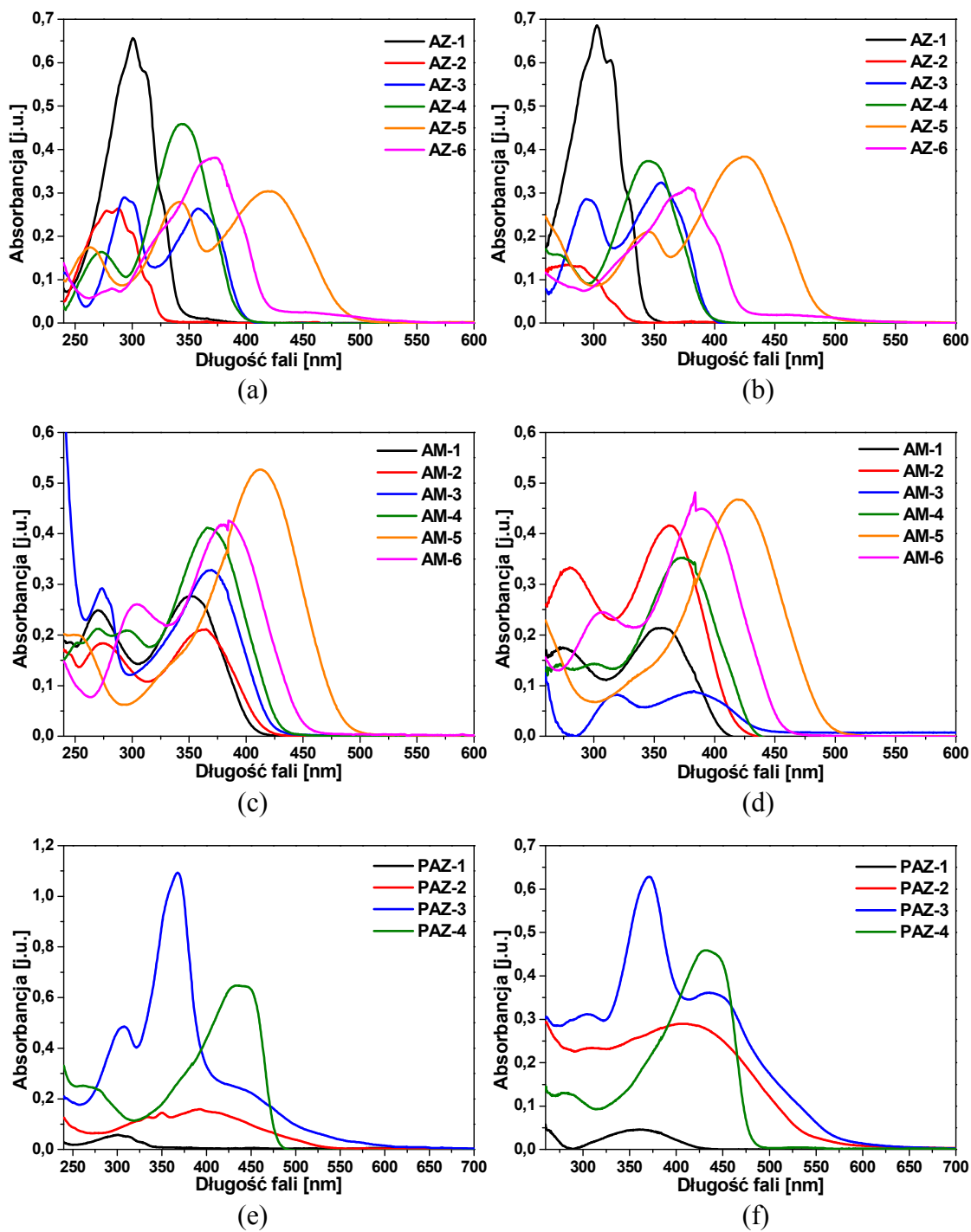
Związek	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Blenda ^b	NMP +HCl
	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	λ _{maks.} [nm]
PAZ-1	303	-	342	-	382	370
PAZ-2	350	-	309	-	371	405
	393	-	406	-		
PAZ-3	307	-	304	-	371	369
	367	-	370	-		
	448	-	434	-		
PAZ-4	261	29930	281	13880	413	298
	438	76870	430	49330		

^ac = 1·10⁻⁵ mol/dm³
^bc = 1% w PMMA

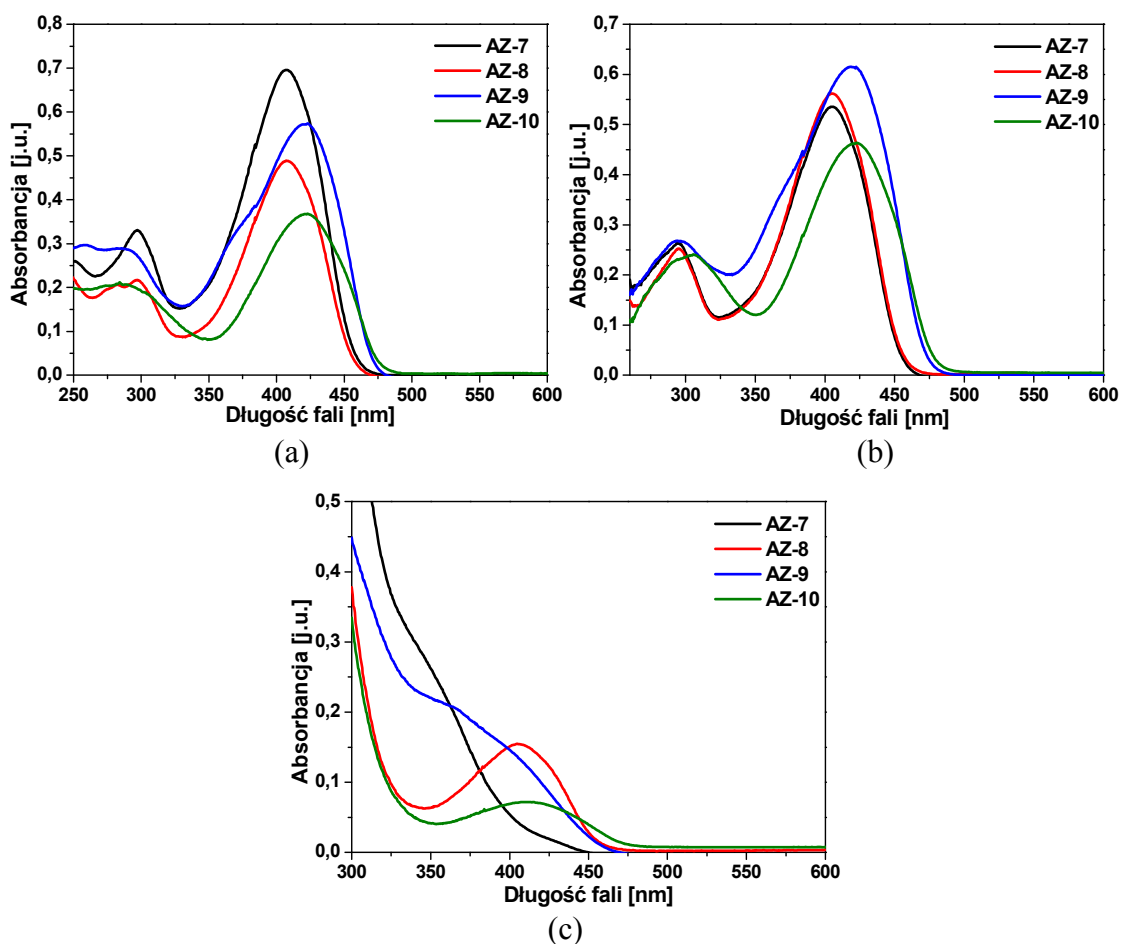
Tabela 3.1.6. Właściwości absorpcyjne UV-Vis azometin.

Związek	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Blenda ^b	NMP +HCl
	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	λ _{maks.} [nm]
AM-1	270	26180	274	18440	358	310
	353	29070	356	22570		
AM-2	275	18150	280	30810	350	309
	364	20800	362	38440		
AM-3	274	-	319	7230	380	318
	368	-	382	7870		
AM-4	271	22490	272	15170	-	308
	296	22090	299	15140		
	366	43570	372	37330		
AM-5	412	52770	418	46840	-	-
AM-6	304	23900	307	24020	396	-
	385	39030	389	44150		

^ac = 1·10⁻⁵ mol/dm³
^bc = 1% w PMMA



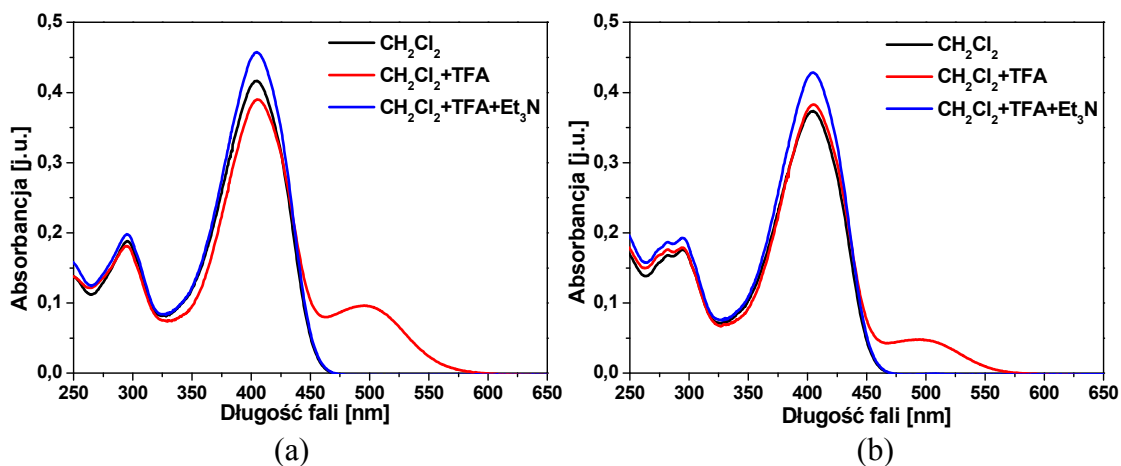
Rys. 3.1.4. Widma absorpcyjne UV-Vis azyn w CHCl₃ (a) i NMP (b), azometin w CHCl₃ (c) i NMP (d) oraz poliazyn w CHCl₃ (e) i NMP (f).



Rys. 3.1.5. Widma absorpcyjne UV-Vis azyn zawierających TPA w CHCl₃ (a), NMP (b) oraz blendach z PMMA (c).

Azyny wykazują w roztworze w większości dwa pasma absorpcji z maksimami absorpcji $\lambda_{maks.}$ w zakresie 263 – 305 nm oraz 341 – 422 nm. Dla azyn zawierających w strukturze bitiofen (**AZ-5**) lub EDOT (**AZ-6**) obserwuje się dodatkowe pasmo absorpcji z $\lambda_{maks.}$ odpowiednio przy ok. 430 nm lub ok. 460 nm. Związki **AZ-1** oraz **AZ-2**, zawierające pierścień fталowy lub pirydynę, wykazują tylko jedno pasmo absorpcji z $\lambda_{maks.}$ przy ok. 300 nm (**AZ-1**) lub 280 nm (**AZ-2**). Polimer **PAZ-1**, podobnie jak odpowiadająca mu azyna **AZ-1**, wykazuje jedno pasmo absorpcji z $\lambda_{maks.}$ przy ok. 300 nm. Dla poliazyn **PAZ-2** oraz **PAZ-4** obserwuje się dwa pasma absorpcji z $\lambda_{maks.}$ w zakresie 261 – 350 nm oraz 393 – 438 nm, natomiast dla zawierającego bitiofen polimeru **PAZ-3** widoczne są, podobnie jak dla małocząsteczkowego związku **AZ-5**, trzy pasma absorpcji z $\lambda_{maks.}$ przy ok. 300 nm, 370 nm oraz 440 nm. Zauważyć można batochromowe przesunięcie pasm absorpcji polimerów w stosunku do odpowiadających im azyn. Na widmach absorpcyjnych azometin w roztworze widoczne są w większości

dwa pasma absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 270 – 319 nm oraz 353 – 389 nm. Dla związku **AM-5**, zawierającego bitiofen, obserwuje się tylko jedno pasmo absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ przy ok. 410 nm. Azometyny **AM-1-4** absorbują przy wyższych długościach fali niż azyny otrzymane z tych samych aldehydów. W przypadku azometin zauważyć można solwatochromizm, tj. batochromowe przesunięcie maksimów absorpcji w rozpuszczalniku bardziej polarnym, nie można natomiast jednoznacznie określić wpływu rozpuszczalnika na położenie $\lambda_{\text{maks.}}$ azyn oraz poliazyn. Na widmach absorpcyjnych azyn w blendach z PMMA widoczne jest jedno pasmo absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 351 – 410 nm. W przypadku związków **AZ-1-4** maksimum absorpcji przesunięte jest batochromowo w stosunku do roztworu, natomiast dla pozostałych azyn obserwuje się przesunięcie hipsokromowe. Poliazyny wykazują w blendach również jedno pasmo absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 371 – 413 nm, przesunięte batochromowo w porównaniu z odpowiadającymi im azynami. Dla polimeru **PAZ-1** obserwuje się batochromowe przesunięcie $\lambda_{\text{maks.}}$ w blendzie w porównaniu z roztworem, a dla poliazyn **PAZ-2-4** maksima absorpcji w blendach występują przy niższych długościach fali niż w roztworze. Dla związków **AM-4** oraz **AM-5** nie zarejestrowano absorpcji w blendach z PMMA, natomiast pozostałe azometyny wykazują jedno pasmo absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 350 – 396 nm, przesunięte batochromowo w stosunku do roztworu, za wyjątkiem związku **AM-2**. Azyny, poliazyny oraz azometyny, za wyjątkiem związków **AZ-6**, **AM-5** i **AM-6**, poddano protonowaniu kwasem solnym. Batochromowe przesunięcie pasma absorpcji obserwuje się jedynie dla związków zawierających w strukturze pierścień ftalowy (**AZ-1**, **PAZ-1** i **AM-1**) lub pirydynę (**AZ-2** i **AM-2**) oraz dla zawierającej tiofen azometyny **AM-4**. Dla azyn zawierających trifenyloaminę (**AZ-7-10**) protonowanych za pomocą HCl obserwuje się hipsokromowe przesunięcie pasm absorpcji oraz odbarwienie żółtych roztworów związków po dodatku kwasu. Odwrotny efekt widoczny jest podczas protonowania tych azyn kwasem trifluorooctowym w roztworach CH_2Cl_2 . W tym przypadku obserwuje się wyraźną zmianę barwy roztworu z żółtej na ciemnożółtą oraz pojawienie się na widmach absorpcyjnych dodatkowego pasma absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 496 – 518 nm, które zanika po dodaniu do roztworu trietyloaminy, co świadczy o odwracalności procesu protonowania. Widma związków **AZ-7** oraz **AZ-8** protonowanych za pomocą kwasu trifluorooctowego przedstawiono na rys. 3.1.6.



Rys. 3.1.6. Widma absorpcyjne UV-Vis azyny **AZ-7** (a) oraz **AZ-8** (b) w CH_2Cl_2 oraz po protonowaniu i deprotonowaniu za pomocą TFA i trietyloaminy.

3.1.2.2. Fotoluminescencja

Właściwości fluorescencyjne (poli)azyn oraz azometin badano przy różnych długościach fali wzbudzenia ($\lambda_{\text{wzb.}}$), stosując dla dobrze rozpuszczalnych związków dwa stężenia roztworu w chloroformie oraz *N*-metylo-2-pirolidynie (10^{-4} i 10^{-5} mol/dm³). Właściwości fotoluminescencyjne azyn przedstawiono w tabeli 3.1.7, poliazyn w tabeli 3.1.8, a azometin w tabeli 3.1.9. Przykładowe widma emisyjne w roztworze przedstawiono na rys. 3.1.7.

Tabela 3.1.7. Właściwości fluorescencyjne azyn.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			300	330	340	350	360	370	390	420	450
AZ-1	NMP	$1 \cdot 10^{-4}$	379	393	399	408	429	448	471	499	516
		$1 \cdot 10^{-5}$	381	399	400	407	430	448	468	495	517
	NMP+HCl	$1 \cdot 10^{-5}$	387	396	398	407	428	441	469	492	517
	PMMA ^a	-	nb*	412	nb	435	nb	nb	nb	nb	nb
AZ-2	NMP	$1 \cdot 10^{-4}$	389	400	400	400	403	445	481	494	516
		$1 \cdot 10^{-5}$	360	402	403	405	427	452	472	500	517
	NMP+HCl	$1 \cdot 10^{-5}$	-	474	478	482	483	482	481	-	-
	PMMA ^a	-	nb	nb	407	nb	nb	nb	nb	nb	nb
AZ-3	CHCl ₃	$1 \cdot 10^{-4}$	553	553	553	552	551	552	546	-	-
		$1 \cdot 10^{-5}$	550	551	553	554	554	554	555	-	-
	NMP	$1 \cdot 10^{-4}$	404	406	411	408	412	431	453	549	581
		$1 \cdot 10^{-5}$	555	555	552	552	552	557	555		
	NMP+HCl	$1 \cdot 10^{-5}$	427	467	470	471	474	474	484	498	568
	PMMA ^a	-	541	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	464
AZ-4	CHCl ₃	$1 \cdot 10^{-4}$	470	470	476	476	472	474	468	480	-
		$1 \cdot 10^{-5}$	412	454	450	450	454	456	458	-	-
	NMP	$1 \cdot 10^{-4}$	406	416	416	424	428	452	476	504	516
		$1 \cdot 10^{-5}$	381	406	406	419	434	455	474	495	518
	NMP+HCl	$1 \cdot 10^{-5}$	-	404	408	422	428	438	468	498	518
	PMMA ^a	-	nb	408	415	nb	448	455	nb	nb	506

Tabela 3.1.7. cd.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			300	330	340	350	360	370	390	420	450
AZ-5	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	490	486	490	488	488	488	494	510	516
		1·10⁻⁵	460	458	458	458	462	472	476	496	522
	NMP	1·10 ⁻⁴	490	490	494	496	496	498	498	502	515
		1·10⁻⁵	370	412	416	434	440	458	466	500	504
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	376	426	428	436	440	442	454	492	516
PMMA ^a	-	nb	405	414	nb	435	449	nb	nb	500	
AZ-6	NMP	1·10 ⁻⁵	-	424	451	464	467	471	477	521	543
	PMMA ^a	-	nb	nb	445	450	456	461	468	nb	nb
AZ-7	CHCl ₃	1·10⁻⁴	507	507	511	511	509	511	499	485	492
		1·10 ⁻⁵	501	507	507	511	511	511	503	486	488
	NMP	1·10⁻⁴	473	472	474	478	493	501	506	506	-
		1·10 ⁻⁵	454	457	457	459	471	483	487	496	514
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	440	450	450	455	459	467	473	499	-
	CH ₂ Cl ₂	1·10 ⁻⁵	509	509	510	511	511	510	509	-	-
	CH ₂ Cl ₂ +TFA	1·10 ⁻⁵	507 625	510	511	512	512	512	509	631	630
	CH ₂ Cl ₂ +TFA+Et ₃ N	1·10 ⁻⁵	506	508	511	512	507	508	507	-	-
PMMA ^b	-	nb	412	417	419	424	nb	435	nb	nb	

Tabela 3.1.7. cd.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			300	330	340	350	360	370	390	420	450
AZ-8	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	485	488	494	494	494	488	487	488	489
		1·10 ⁻⁵	477	475	484	479	478	484	486	486	488
	NMP	1·10 ⁻⁴	469	472	472	475	477	478	-	-	-
		1·10 ⁻⁵	458	464	466	468	472	476	478	480	-
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	513	515	515	515	516	516	515	518	531
	CH ₂ Cl ₂	1·10 ⁻⁵	475	479	488	488	488	490	494	-	-
	CH ₂ Cl ₂ +TFA	1·10 ⁻⁵	471 631	475	485	487	487	496	497 635	635	635
	CH ₂ Cl ₂ +TFA+Et ₃ N	1·10 ⁻⁵	482	483	495	495	495	499	502	-	-
PMMA ^a	-	nb	nb	425	431	442	nb	nb	nb	nb	
AZ-9	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	485	485	488	487	488	487	489	488	487
		1·10 ⁻⁵	478	481	481	481	481	481	481	484	482
	NMP	1·10 ⁻⁴	488	487	491	491	491	490	492	492	491
		1·10 ⁻⁵	472	478	477	477	481	480	482	486	488
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	485	486	486	487	488	487	486	492	528
	PMMA ^a	-	nb	nb	441	442	442	nb	nb	nb	nb
AZ-10	CHCl ₃ ^c	-	486	486	486	486	486	488	489	487	491
	NMP ^c	-	479	480	482	481	483	483	483	487	486
	NMP ^c +HCl	-	460	467	466	467	467	467	468	478	-
	PMMA ^a	-	nb	nb	448	450	445	nb	nb	nb	nb

^ablenda z PMMA, c = 1%, ^bblenda z PMMA, c = 0,5%, ^c pomiar jakościowy, * nie badano
Pogrubioną czcionką oznaczono najwyższą intensywność emisji

Tabela 3.1.8. Właściwości fluorescencyjne poliazyn.

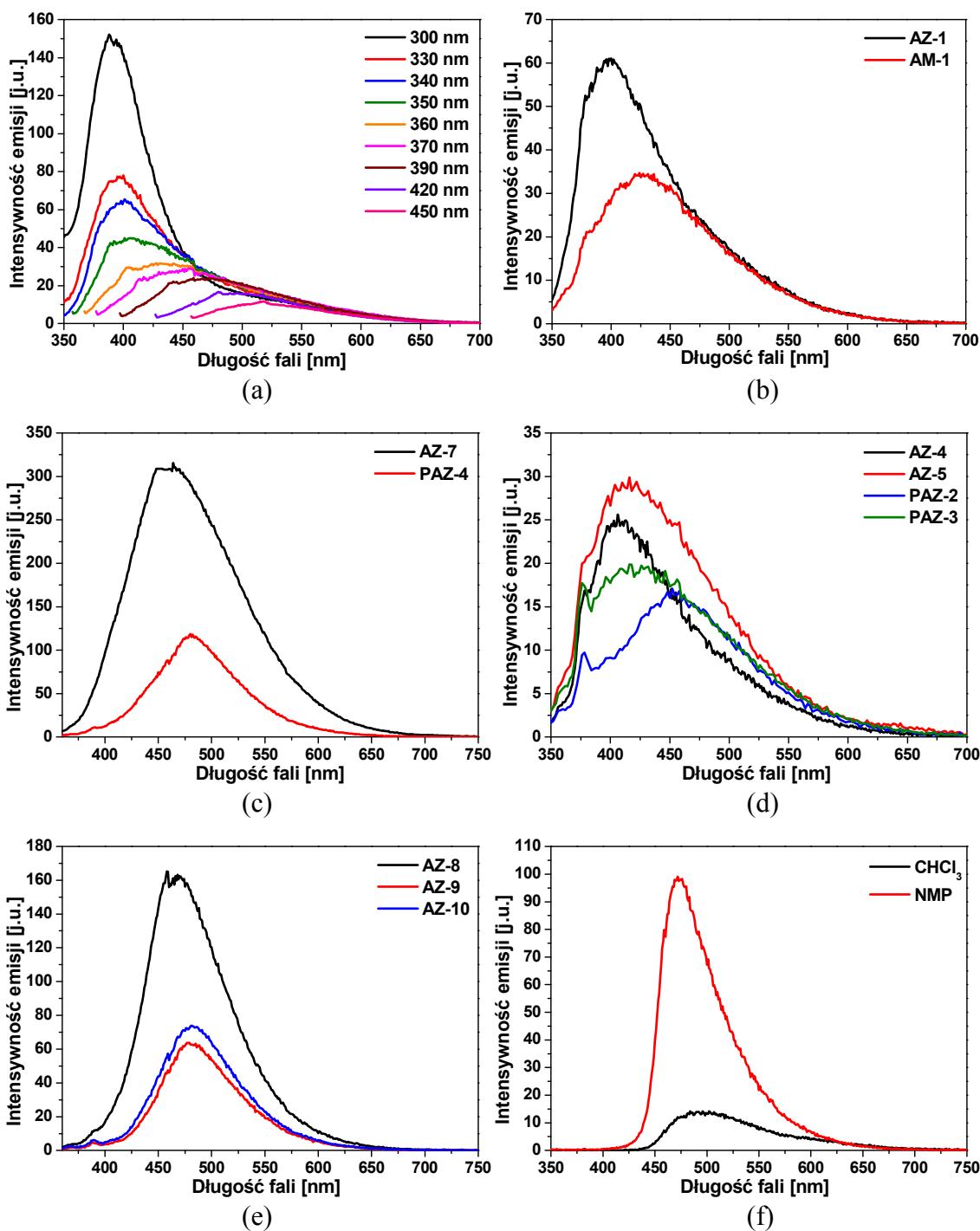
Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]									
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]									
			300	330	340	350	360	370	390	420	450	
PAZ-1	NMP ^a	-	433	472	473	474	474	474	477	479	-	
	NMP ^a +HCl	-	430	472	478	481	481	481	483	479	-	
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	432	435	nb	nb	nb	nb	
PAZ-2	CHCl ₃ ^a	-	433	432	438	438	432	432	442	-	-	
	NMP ^a	-	440	456	452	456	458	458	458	478	518	
	NMP ^a +HCl	-	446	448	458	458	456	456	458	480	514	
	PMMA ^b	-	nb	405	412	nb	436	438	nb	nb	-	
PAZ-3	CHCl ₃ ^a	-	426	426	424	430	438	428	442	-	-	
	NMP ^a	-	-	426	434	436	454	458	478	498	518	
	NMP ^a +HCl	-	-	430	436	438	444	452	454	552	552	
	PMMA ^b	-	nb	402	408	nb	430	431	nb	nb	-	
PAZ-4	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	493	492	493	495	492	490	494	493	493	
		1·10 ⁻⁵	486	486	484	487	484	486	485	487	485	
	NMP	1·10 ⁻⁴	490	491	492	493	494	496	497	492	492	
		1·10 ⁻⁵	479	480	478	480	480	482	483	480	484	
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	478	480	484	481	484	485	488	481	488	
	PMMA ^b	-	nb	nb	426	428	438	nb	nb	nb	nb	

^a pomiar jakościowy, ^b blenda z PMMA, c = 1%, * nie badano
Pogrubioną czcionką oznaczono najwyższą intensywność emisji

Tabela 3.1.9. Właściwości fluorescencyjne azometin.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			300	330	340	350	360	370	390	420	450
AM-1	NMP	1·10 ⁻⁴	434	437	438	448	443	450	458	490	516
		1·10 ⁻⁵	-	423	426	434	443	451	458	494	518
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	426	438	437	443	438	446	459	495	518
	PMMA ^a	-	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	458	nb
AM-2	NMP	1·10 ⁻⁴	474	470	473	481	474	474	474	482	518
		1·10 ⁻⁵	-	452	458	477	477	477	479	495	515
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	421	480	479	482	481	486	480	479	-
	PMMA ^a	-	nb	nb	423	nb	nb	nb	nb	nb	nb
AM-3	CHCl ₃ ^b	-	548	549	545	548	544	544	545	546	552
	NMP	1·10 ⁻⁴	403	403	403	465	467	468	474	480	535
		1·10 ⁻⁵	403	403	403	473	473	473	475	479	-
	NMP+HCl	1·10 ⁻⁵	406	406	406	470	474	482	480	500	516
	PMMA ^a	-	nb	nb	407	nb	434	nb	nb	nb	nb
AM-4	NMP	1·10 ⁻⁴	458	450	454	453	458	459	488	480	517
		1·10 ⁻⁵	440	446	452	456	459	458	459	492	515
	PMMA ^a	-	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	500
AM-5	NMP	1·10 ⁻⁵	-	480	480	484	486	487	497	524	537
	PMMA ^a	-	nb	nb	447	448	453	457	465	nb	nb
AM-6	NMP	1·10 ⁻⁵	-	463	463	463	463	463	477	518	518
	PMMA ^a	-	nb	nb	449	454	458	461	466	nb	nb

^ablendy z PMMA, c = 1%, ^bpomiary jakościowe, *nie badano
Pogrubioną czcionką oznaczono najwyższą intensywność emisji

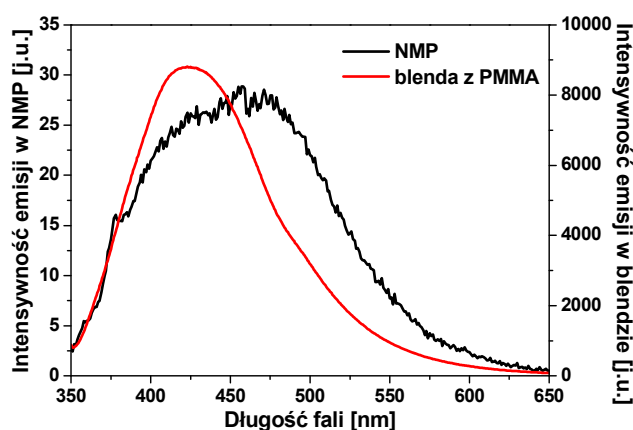


Rys. 3.1.7. Widma emisyjne **AZ-3** w NMP przy różnych $\lambda_{wzb.}$ (a), **AZ-1** i **AM-1** w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm (b), **AZ-7** i **PAZ-4** w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 350$ nm (c), (poli)azyn zawierających pierścienie tiofenowe w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm (d), azyn otrzymanych z hydrazonu benzofenonu w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 350$ nm (e), **AZ-8** w CHCl₃ i NMP przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm (f).

Azyny i azometyny emitują w roztworze światło o barwie fioletowej, niebieskiej lub zielonej z maksimum emisji ($\lambda_{em.}$) o najwyższej intensywności w zakresie 393 – 554 nm

dla azyn oraz 426 – 546 nm dla azometin, natomiast dla polimerów wartość λ_{em} o najwyższej intensywności mieści się w zakresie 424 – 492 nm, co odpowiada światłu o barwie fioletowej lub niebieskiej. W *N*-metylo-2-pirolidonie widoczne jest batochromowe przesunięcie maksimum emisji badanych związków wraz ze wzrostem długości fali wzbudzenia. rys. 3.1.7 (a) przedstawia widma emisyjne azyny **AZ-3** w NMP w zależności od długości fali wzbudzenia. W przypadku azometin obserwuje się przesunięcie λ_{em} w kierunku dłuższych fal w stosunku do odpowiadających im azyn, za wyjątkiem związku **AM-3** w $CHCl_3$. Widma fluorescencyjne azyny i azometiny otrzymanych z benzaldehydu (**AZ-1** i **AM-1**) przedstawiono na rys. 3.1.7 (b). Polimery w roztworze w NMP wykazują batochromowe przesunięcie maksimum emisji w porównaniu z odpowiadającymi im azynami. Widma fluorescencyjne azyny **AZ-7** i odpowiadającego jej polimeru **PAZ-4** przedstawia rys. 3.1.7 (c). Dla otrzymanego z aldehydu tereftalowego **PAZ-1** obserwuje się taką zależność także w chloroformie, natomiast dla pozostałych poliazyn λ_{em} przesunięte jest w kierunku krótszych fal w tym rozpuszczalniku. Najwyższą intensywność fluorescencji wykazują azyny **AZ-7** oraz **AZ-8**, tj. związki zawierające w strukturze trifenyloaminę, natomiast najslabszą fotoluminescencją charakteryzują się zawierające EDOT związki **AZ-6** i **AM-6** oraz azometina **AM-5** zawierająca bitiofen. Dla azyny i azometiny zawierających bitiofen (**AZ-5** i **AM-5**) obserwuje się batochromowe przesunięcie λ_{em} w stosunku do zawierających tiofen związków **AZ-4** i **AM-4**, jednak w przypadku polimerów maksimum emisji poliazyny **PAZ-3** występuje przy krótszych długościach fali w porównaniu z **PAZ-2**. Widma emisyjne azyn i poliazyn zawierających pierścienie tiofenowe przedstawiono na rys. 3.1.7 (d). Dla azyn **AZ-8-10** otrzymanych z hydrazonu benzofenonu, widoczne jest batochromowe przesunięcie maksimum emisji w NMP wraz ze wzrostem liczby grup trifenyloaminowych w cząsteczce (rys. 3.1.7 (e)), zależności tej nie obserwuje się jednakże w $CHCl_3$. Badane związki wykazują w roztworach w NMP znacznie wyższą intensywność emisji niż w chloroformie. Azyny **AZ-1**, **AZ-2** i **AZ-6**, większość azometin (oprócz **AM-3**) oraz poliazyna **PAZ-1** wykazuje fluorescencję jedynie w NMP. Dla niektórych związków rodzaj rozpuszczalnika ma także wpływ na położenie maksimum emisji. Poliazyny **PAZ-2** i **PAZ-3** wykazują batochromowe przesunięcie λ_{em} w rozpuszczalniku bardziej polarnym (NMP), natomiast dla azyn **AZ-4** i **AZ-8** oraz azometiny **AM-3** maksimum emisji obserwuje się w NMP przy krótszych długościach fali niż w $CHCl_3$. Na rys. 3.1.7 (f) przedstawiono widma emisyjne **AZ-8** w obydwu rozpuszczalnikach. Azometiny

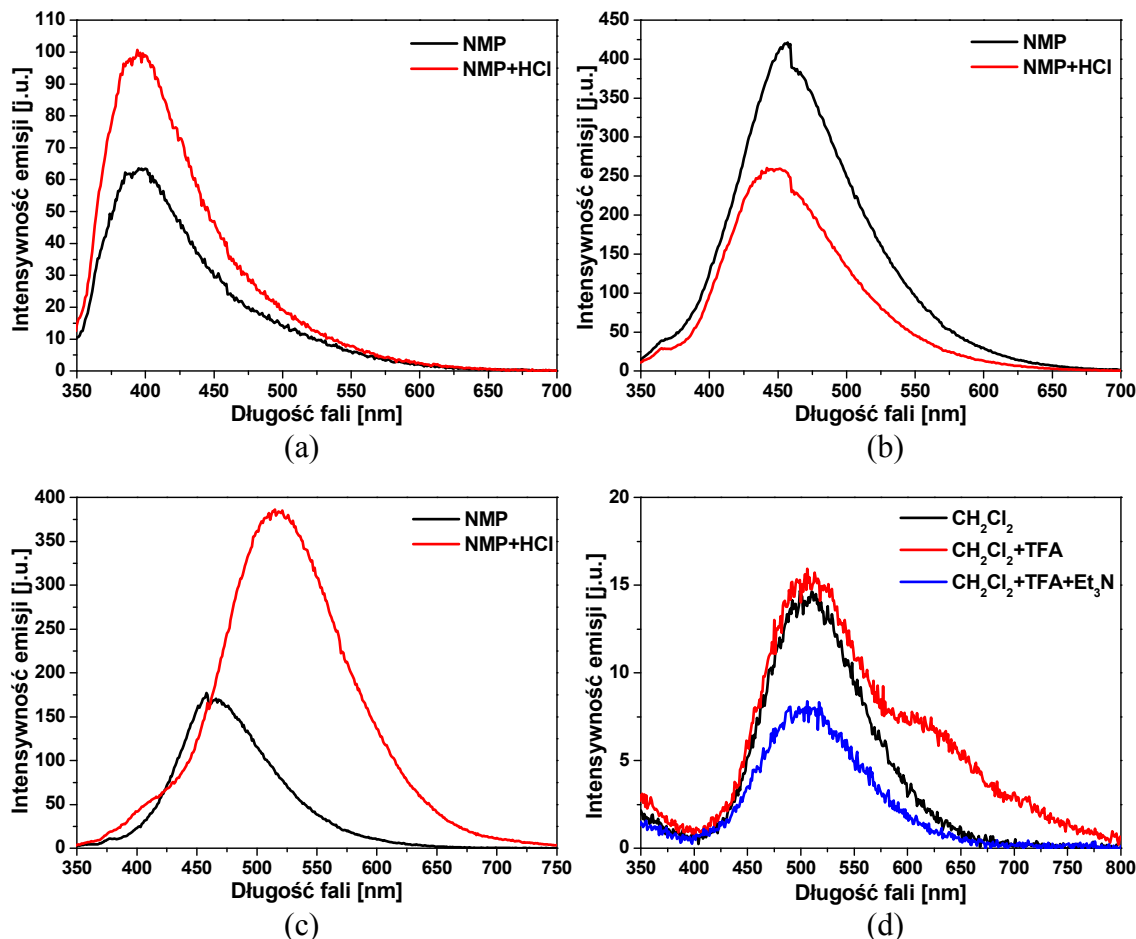
w roztworach w NMP oraz poliazyna **PAZ-4** wykazują wyższą intensywność fotoluminescencji w roztworach o mniejszym stężeniu (10^{-5} mol/dm³). Stężeniowe wygaszanie fluorescencji występuje także dla większości azyn w NMP (za wyjątkiem **AZ-2** oraz **AZ-7**). Spośród azyn, które wykazują emisję w chloroformie, jedynie dla **AZ-5** oraz **AZ-9** obserwuje się wyższą intensywność emisji przy stężeniu 10^{-5} mol/dm³. Badania właściwości fluorescencyjnych przeprowadzono również w blendach z PMMA o stężeniu 1% związku w blendzie. Dla azyny **AZ-7** pomiary fotoluminescencji wykonano dla blendy o stężeniu 0,5%, ze względu na wysoką intensywność emisji. Maksimum emisji o najwyższej intensywności mieści się w zakresie 402 – 500 nm, co odpowiada barwie fioletowej lub niebieskiej. Azyny (za wyjątkiem **AZ-1**, **AZ-2** i **AZ-4**), a także poliazyny oraz azometiny wykazują hipsokromowe przesunięcie λ_{em} w blendzie w porównaniu z roztworem w NMP. Przykładowe widmo emisyjne azometiny **AM-2** w roztworze w NMP oraz w blendzie z PMMA przedstawiono na rys. 3.1.8.



Rys. 3.1.8. Widmo emisji **AM-2** w NMP i blendzie z PMMA przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm.

Maksimum emisji poliazyny zawierającej TPA (**PAZ-4**) przesunięte jest batochromowo w stosunku do odpowiadającej jej azyny **AZ-7**, natomiast dla związków zawierających pierścienie tiofenowe obserwuje się hipsokromowe przesunięcie λ_{em} polimerów **PAZ-2** i **PAZ-3** w porównaniu z azynami **AZ-4** i **AZ-5**. Maksimum emisji przesunięte jest także w kierunku krótszych fal dla (poli)azyn zawierających bitiofen (**AZ-5** i **PAZ-3**) w stosunku do zawierających tiofen związków **AZ-4** i **PAZ-2**. Podobnie jak w roztworze w NMP, dla azyn **AZ-8-10** wraz ze wzrostem liczby wiązań -CH=N obserwuje się batochromowe przesunięcie λ_{em} . Właściwości fotoluminescencyjne azyn **AZ-1-7**, poliazyn oraz azometin badano po protonowaniu za pomocą HCl dodanego

do roztworu związku w NMP w ilościach równomolowych do liczby wiązań iminowych w cząsteczce. Przykładowe widma fluorescencyjne protonowanych azyn przedstawiono na rys. 3.1.9.



Rys. 3.1.9. Widma emisyjne **AZ-1** (a) i **AZ-7** (b) w NMP przed i po protonowaniu HCl przy $\lambda_{wzb.} = 330$ nm, **AZ-8** w NMP przed i po protonowaniu HCl przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm (c), **AZ-7** w CH₂Cl₂ oraz po protonowaniu kwasem trifluorooctowym i deprotonowaniu trietyloaminą przy $\lambda_{wzb.} = 300$ nm (d).

Dla azyn **AZ-2** i **AZ-3** oraz poliazyny **PAZ-1** obserwuje się batochromowe przesunięcie $\lambda_{em.}$ po protonowaniu, natomiast dla azyny **AZ-7** maksimum emisji występuje przy krótszych długościach fali po dodaniu HCl. Zwiększenie intensywności fluorescencji protonowanych związków widoczne jest dla azyny i azometyny otrzymanych z benzaldehydu (**AZ-1** i **AM-1**) oraz (poli)azyn zawierających pierścienie tiofenowe (**AZ-4**, **AZ-5**, **PAZ-2**, **PAZ-3**), a dla pozostałych związków obserwuje się zmniejszenie intensywności emisji po protonowaniu. rys. 3.1.9 (a) przedstawia widma

fluorescencyjne azyny **AZ-1**, natomiast rys. 3.1.9 (b) widma azyny **AZ-7** w NMP przed i po protonowaniu za pomocą HCl. Azyny otrzymane z hydrazonu benzofenonu (**AZ-8-10**) protonowano parami stężonego kwasu solnego. Dla związków tych widoczny jest znaczny wzrost intensywności fluorescencji po protonowaniu. W przypadku azyn **AZ-8** i **AZ-9** występuje batochromowe przesunięcie λ_{em} . w porównaniu z roztworem przed protonowaniem, natomiast dla **AZ-10** maksimum emisji przesunięte jest hipsochromowo. Widma emisyjne protonowanej azyny **AZ-8** przedstawia rys. 3.1.9 (c). Dwie azyny zawierające TPA (**AZ-7** i **AZ-8**) poddano ponadto protonowaniu za pomocą kwasu trifluorooctowego w CH_2Cl_2 , a następnie deprotonowaniu za pomocą trietyloaminy. Obserwuje się wzrost intensywności emisji po dodaniu TFA, jak również pojawienie się dodatkowego pasma emisji z λ_{em} . ok. 630 nm, które zanika po dodaniu do roztworu trietyloaminy. Na rys. 3.1.9 (d) przedstawiono widma azyny **AZ-7** w CH_2Cl_2 oraz po protonowaniu TFA i deprotonowaniu. W tabeli 3.1.10 przedstawiono przesunięcia Stokesa, obliczone dla λ_{em} . o największej intensywności emisji w roztworach i blendach z PMMA, a także po protonowaniu za pomocą HCl.

Tabela 3.1.10. Przesunięcia Stokesa azyn, poliazyn oraz azometin.

Związek	Przesunięcie Stokesa $\Delta\nu$ [cm^{-1}]			
	$CHCl_3$	NMP	NMP+HCl	Blenda z PMMA
AZ-1	-	7941 ^b	6490 ^b	4140 ^c
AZ-2	-	10970 ^a	11040 ^b	3920 ^c
AZ-3	9620 ^a	2640 ^b	6940 ^b	6070 ^c
AZ-4	7790 ^a	4270 ^b	4490 ^b	2440 ^c
AZ-5	2120 ^b	-	690 ^b	4250 ^c
AZ-6	-	-	-	4490 ^c
AZ-7	5000 ^a	3500 ^a	7100 ^b	3900 ^d
AZ-8	4120 ^a	3290 ^b	8910 ^b	1490 ^c
AZ-9	3060 ^b	2900 ^b	5920 ^b	2830 ^c
AZ-10	3500	2990	5320	1920 ^c
PAZ-1	-	8140	6240	3030 ^c
PAZ-2	2300	2796	2760	2260 ^c
PAZ-3	-	-	-	2080 ^c
PAZ-4	2210 ^b	2420 ^b	2570 ^b	850 ^c
AM-1	-	4620 ^b	5050 ^b	6100 ^c
AM-2	-	6660 ^b	6160 ^b	4930 ^c
AM-3	8860	5040 ^b	6820 ^b	1750 ^c
AM-4	-	4950 ^b	-	-
AM-5	-	3260 ^b	-	-
AM-6	-	4110 ^b	-	3560 ^c

^ac = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³
^bc = $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³
^cc = 1%
^dc = 0,5%

Najwyższe wartości przesunięć Stokesa wykazuje azyna **AZ-2**, zawierająca w strukturze pirydynę. Dla dobrze rozpuszczalnych (poli)azyn zawierających trifenyloaminę, wykazujących wysoką intensywność emisji (**AZ-7-9** oraz **PAZ-4**) zmierzono wydajność kwantową fluorescencji w roztworach i blendach z PMMA, stosując długość fali wzbudzenia i emisji odpowiadające najwyższej intensywności fluorescencji. W tabeli 3.1.11 przedstawiono wartości wydajności kwantowych fluorescencji. Wartości te mieszczą się w zakresie ok. 2 – 4 % w CHCl₃ i ok. 4 – 7 % w blendzie z PMMA.

Tabela 3.1.11. Wydajności kwantowe azyn oraz poliazyny zawierających TPA.

Związek	Medium	$\lambda_{wzb.}$ [nm]	$\lambda_{em.}$ [nm]	Wydajność kwantowa [%]
AZ-7	CHCl ₃ ^a	350	511	4,49
	NMP ^a	330	472	2,30
	PMMA ^b	330	412	3,77
AZ-8	CHCl ₃ ^a	450	489	2,58
	PMMA ^c	350	431	7,17
AZ-9	CHCl ₃ ^d	450	482	2,43
	PMMA ^c	340	441	6,25
PAZ-4	CHCl ₃ ^d	450	485	1,99
	NMP ^d	350	480	0,08
	PMMA ^c	350	428	7,46
^a c = 1 · 10 ⁻⁴ mol/dm ³ ^b c = 0,5% ^c c = 1% ^d c = 1 · 10 ⁻⁵ mol/dm ³				

Dla azyn **AZ-1-3** i **AZ-7** oraz azometin **AM-1-4** zmierzono czasy zaniku fluorescencji w blendach z PMMA przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{wzb.} = 405$ nm. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.1.12. Azyny wykazują krótsze czasy zaniku fluorescencji niż azometiny.

Tabela 3.1.12. Czasy zaniku fluorescencji azyn i azometin w blendach z PMMA.

Związek	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]
AZ-1	0,56	2,22	7,12
AZ-2	1,03	2,53	7,47
AZ-3	0,26	1,13	4,77
AZ-7	0,64	2,41	6,88
AM-1	0,42	2,96	7,38
AM-2	0,64	2,58	7,86
AM-3	0,33	1,19	4,94
AM-4	1,10	4,41	-

3.1.3. Właściwości elektrochemiczne

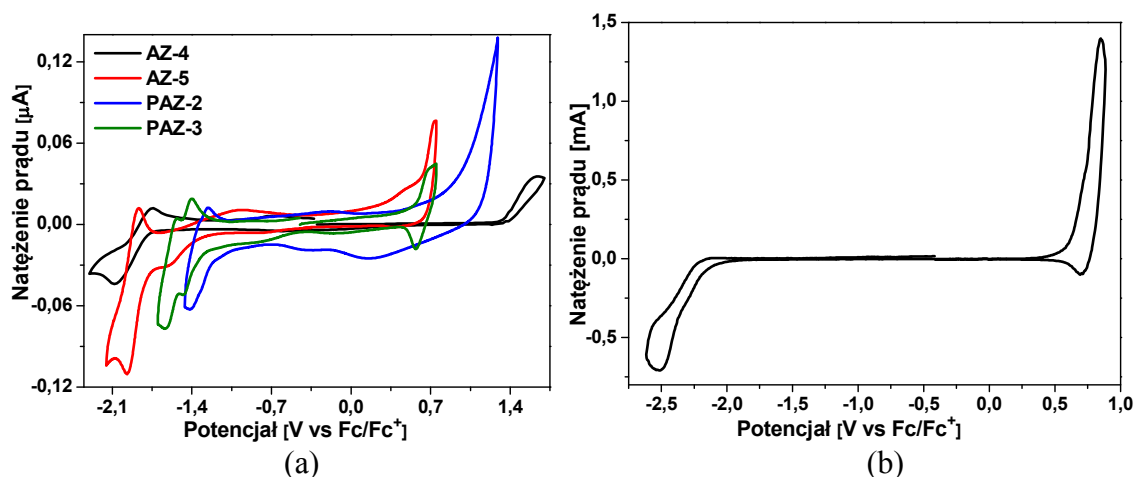
Pomiary elektrochemiczne azyn **AZ-4** i **AZ-5** oraz poliazyn **PAZ-2** i **PAZ-3** wykonano z zastosowaniem elektrody platynowej jako elektrody pracującej, natomiast właściwości elektrochemiczne pozostałych (poli)azyn oraz azometin badano w postaci cienkich warstw na ITO. Potencjały utleniania i redukcji, a także wyznaczone na ich podstawie poziomy energetyczne HOMO i LUMO oraz przerwy energetyczne przedstawiono w tabeli 3.1.13. Dla związków nie ulegających procesom utleniania lub redukcji wartość przerwy energetycznej obliczono, wykorzystując wyniki badań właściwości absorpcyjnych.

Tabela 3.1.13. Właściwości elektrochemiczne azyn, poliazyn i azometin.

Związek	$E_{\text{utl.1}}$ [V]	$E_{\text{utl.2}}$ [V]	$E_{\text{red.1}}$ [V]	$E_{\text{red.2}}$ [V]	$E_{\text{utl.(onset)}}$ [V]	$E_{\text{red.(onset)}}$ [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	E_{g} [eV]
AZ-1	-	-	-2,57	-	-	-2,22	-	-2,88	3,63*
AZ-2	-	-	-2,10	-2,60	-	-1,74	-	-3,36	3,78*
AZ-3	-	-	-2,26	-	-	-2,03	-	-3,07	3,14*
AZ-4	1,63	-	-2,08	-	1,32	-1,78	-6,42	-3,32	3,10
AZ-5	0,72	-	-1,97	-	0,62	-1,83	-5,72	-3,27	2,45
AZ-6	1,03	-	-1,75	-2,13	0,77	-1,55	-5,87	-3,55	2,31
AZ-7	0,55	0,71	-	-	0,42	-	-5,52	-	2,72*
AZ-8	0,57	0,84	-2,23	-	0,40	-2,14	-5,50	-2,96	2,54
AZ-9	0,77	-	-2,33	-	0,53	-2,09	-5,63	-3,01	2,62
AZ-10	0,72	0,85	-2,51	-	0,59	-2,16	-5,69	-2,94	2,75
PAZ-2	1,29	-	-1,31	-1,41	0,86	-1,19	-5,96	-3,91	2,05
PAZ-3	0,67	-	-1,47	-1,64	0,55	-1,37	-5,65	-3,73	1,92
PAZ-4	0,98	-	-	-	0,50	-	-5,60	-	2,57*
AM-1	0,80	1,44	-2,07	-	0,70	-1,75	-5,80	-3,35	2,45
AM-2	0,44	1,42	-2,02	-2,37	0,26	-1,81	-5,36	-3,29	2,07
AM-3	0,44	1,00	-2,14	-	0,23	-1,94	-5,33	-3,16	2,17
AM-4	1,02	1,30	-2,27	-	0,77	-2,09	-5,87	-3,01	2,86
AM-5	0,79	-	-2,17	-	0,61	-1,87	-5,71	-3,23	2,48
AM-6	0,33	-	-2,25	-	0,23	-2,08	-5,33	-3,01	2,32

$E_{\text{HOMO}} = -5,1 - E_{\text{utl.(onset)}}$
 $E_{\text{LUMO}} = -5,1 - E_{\text{red.(onset)}}$
 $E_{\text{g}} = E_{\text{utl.(onset)}} - E_{\text{red.(onset)}}$
 $*E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{(\text{onset})}$

Na rys. 3.1.10 przedstawiono przykładowe voltamperogramy cykliczne azyn i poliazyn.



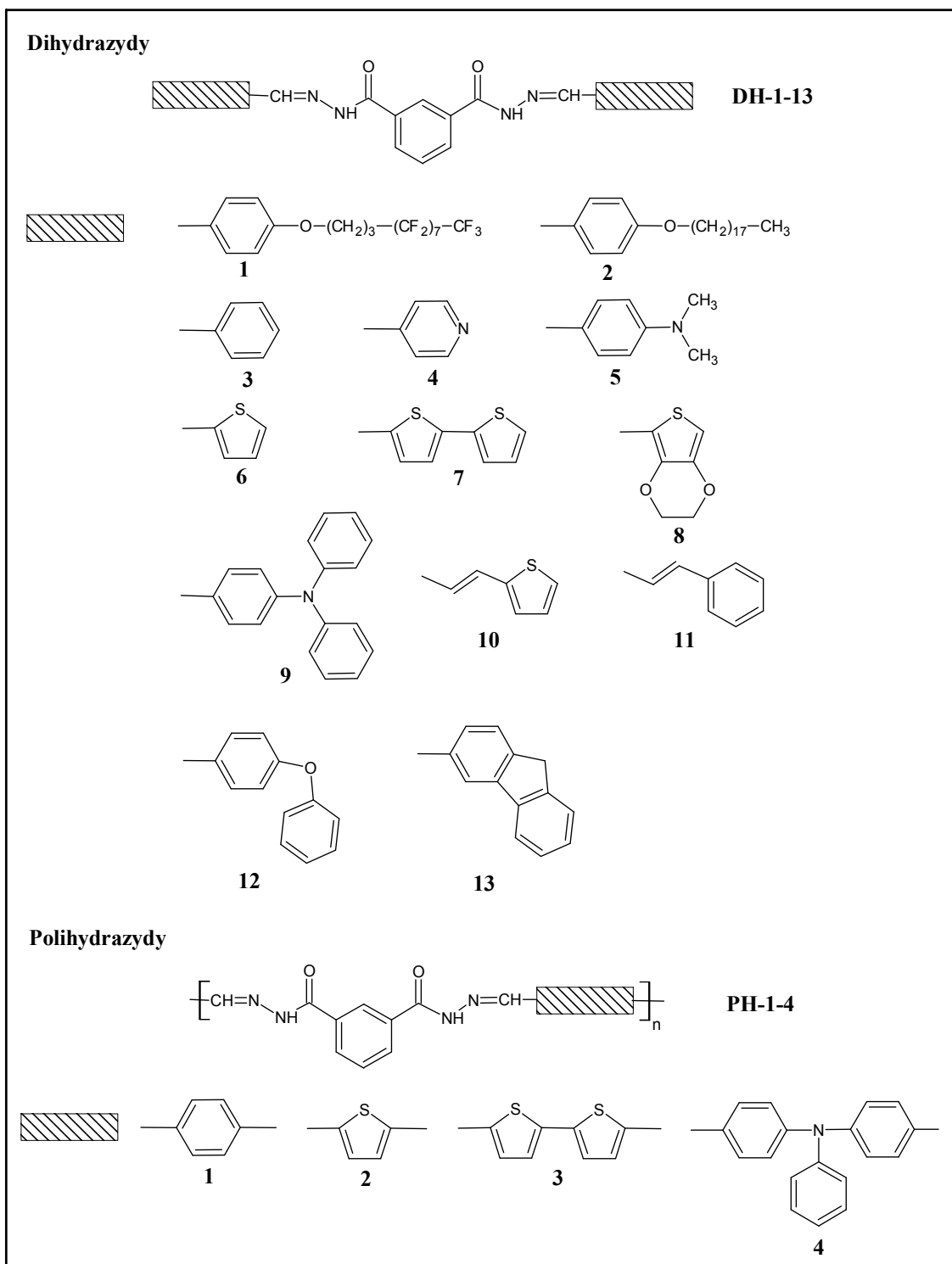
Rys. 3.1.10. Woltamperogramy CV (poli)azyn zawierających podstawniki tiofenowe (a) oraz **AZ-10** (b) w CH_2Cl_2 .

Azyny **AZ-1-3**, otrzymane odpowiednio z benzaldehydu, 4-pirydynokarboaldehydu lub 2-hydroksybenzaldehydu, wykazują jedynie nieodwracalną redukcję. (Poli)azyny zawierające pierścienie tiofenowe (**AZ-4-6** oraz **PAZ-2** i **PAZ-3**) ulegają odwracalnej redukcji, obserwuje się również utlenianie, jednak jedynie dla polimeru zawierającego bitiofen (**PAZ-3**) proces ten jest odwracalny. Woltamperogramy azyn **AZ-4** i **AZ-5** oraz odpowiadających im polimerów przedstawia rys. 3.1.10 (a). Zawierające bitiofen związki **AZ-5** i **PAZ-3** wykazują niższy potencjał utleniania niż ich odpowiedniki z tiofenem lub 3,4-etylenodioksytiofenem (**AZ-4**, **AZ-6** i **PAZ-2**), jednak trudniej ulegają redukcji, co może być związane z silniejszymi właściwościami donorowymi bitiofenu. Potencjał utleniania azyny **AZ-6**, zawierającej EDOT, jest niższy niż azyny **AZ-4**, natomiast potencjał redukcji ma wyższą wartość. Związek ten charakteryzuje się też najniższą przerwą energetyczną spośród małowcząsteczkowych azyn ($E_g = 2,31 \text{ eV}$). Wartość przerwy energetycznej jest niższa dla polimerów niż związków małowcząsteczkowych, a także dla (poli)azyn z bitiofenem w porównaniu z ich odpowiednikami zawierającymi tiofen. Azyny oraz poliazyna zawierające w strukturze TPA (**AZ-7-10** i **PAZ-4**) ulegają odwracalnemu utlenianiu, związanemu z utworzeniem kationorodnika zlokalizowanego na trifenyloaminie, a związki otrzymane z hydrazonu benzofenonu (**AZ-8-10**) wykazują także nieodwracalną redukcję. Na rys. 3.1.10 (b) przedstawiono woltamperogram azyny **AZ-10**. Dla polimeru **PAZ-4** obserwuje się wyższy potencjał utleniania niż dla odpowiadającej mu azyny **AZ-7**. Wraz ze wzrostem liczby wiązań iminowych obserwuje się obniżenie energii poziomu HOMO (wzrost $E_{\text{utl. (onset)}}$) i zwiększenie przerwy energetycznej. Azometyny ulegają zarówno redukcji jak

i utlenianiu, przy czym są to procesy nieodwracalne. Związki **AM-1** i **AM-3**, otrzymane odpowiednio z benzaldehydu lub 2-hydroksybenzaldehydu, wykazują wyższy potencjał redukcji niż odpowiadające im azyny, natomiast dla azometiny **AM-2**, zawierającej w strukturze pirydynę, wartość potencjału początku redukcji ($E_{red.(onset)}$) jest niższa niż azyny **AZ-2**. Również zawierające pierścienie tiofenowe azometiny **AM-4-6** trudniej ulegają redukcji niż odpowiadające im azyny, wykazują jednak niższe wartości potencjału początku utleniania ($E_{utl.(onset)}$). Odwrotnie niż w przypadku azyn, związek zawierający bitiofen (**AM-5**) wykazuje wyższy potencjał redukcji niż azometiny zawierające tiofen lub EDOT. Potencjał utleniania **AM-5** jest niższy niż azometiny z tiofenem (**AM-4**), jednak wyższy niż dla związku z 3,4-etylenodioksytiofenem (**AM-6**). Najniższą przerwę energetyczną spośród azometin obserwuje się dla związku **AM-2** ($E_g = 2,07$ eV). Dla azometiny **AM-4** przerwa energetyczna jest niższa niż dla azyny **AZ-4**, natomiast dla par **AZ-5 – AM-5** oraz **AZ-6 - AM-6** jej wartości są zbliżone.

3.2. Dihydrazydy i polihydrazydy

Dihydrazydy (**DH-1-13**) oraz polihydrazydy (**PH-1-4**) otrzymano w reakcji dihydrazydu izoftalowego z aldehydami lub dialdehydami. Struktury otrzymanych związków przedstawiono na rys. 3.2.1.

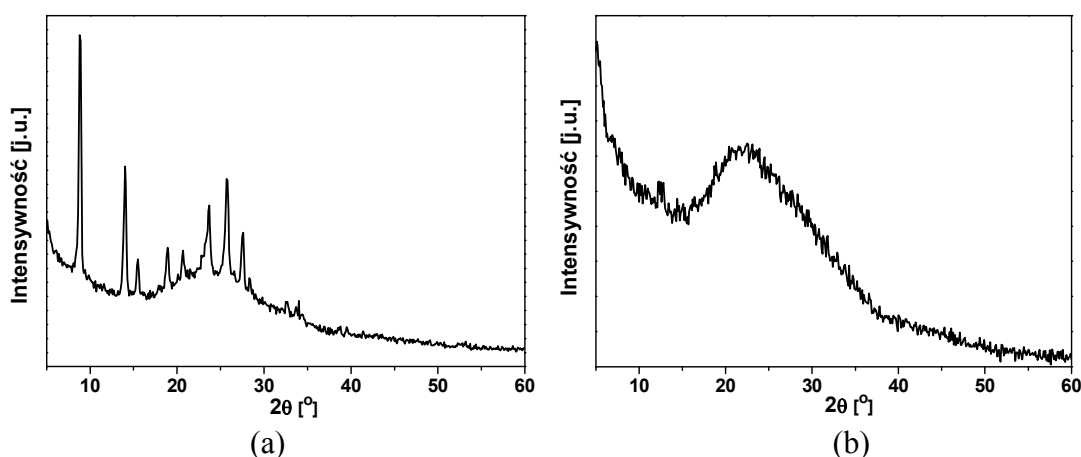


Rys. 3.2.1. Struktury chemiczne dihydrazydów i polihydrazydów.

Na widmach ^1H NMR dihydrazydów w zakresie 8,22 – 8,74 ppm obserwuje się singlet pochodzący od protonu grupy iminowej, jedynie dla związków **DH-10** i **DH-11** widoczny jest dublet. W zakresie 8,60 – 12,29 ppm obserwuje się singlet pochodzący od protonu grupy amidowej. Sygnały te przesunięte są w kierunku niższego pola

dla polimerów w stosunku do odpowiadających im dihydrazydów. Dla polihydrazydów sygnał protonu grupy $-\text{CH}=\text{N}$ występuje w zakresie 8,45 – 8,97 ppm, natomiast sygnał pochodzący od protonu grupy amidowej w zakresie 11,95 – 12,11. Na widmach FTIR otrzymanych związków zawierających dihydrazyd izoftalowy charakterystyczne pasmo drgań rozciągających grupy iminowej widoczne jest w zakresie 1599 – 1620 cm^{-1} , natomiast pasmo pochodzące od drgań rozciągających wiązania $-\text{C}=\text{O}$ grupy amidowej występuje w zakresie 1641 – 1663 cm^{-1} .

Szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego wykazała, że większość małowcząsteczkowych dihydrazydów ma strukturę krystaliczną, tzn. na dyfraktogramach obserwuje się wyraźne refleksy braggowskie. Amorficzne są jedynie związki **DH-5**, **DH-8** oraz **DH-9**, otrzymane odpowiednio z 4-(dimetyloamino)benzaldehydu, 3,4-etylenodioksytyofeno-2-karboaldehydu lub 4-(difenyloamino)benzaldehydu, na ich dyfraktogramach obserwuje się szerokie amorficzne halo. Przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie przedstawia rys. 3.2.2.



Rys. 3.2.2. Dyfraktogramy rentgenowskie **DH-6** (a) oraz **DH-9** (b).

Badano rozpuszczalność dihydrazydów i polihydrazydów w chloroformie, tetrahydrofuranie, dichlorometanie, acetonie, metanolu, *N*-metylo-2-pirolidynie, acetonitrylu oraz dimetylosulfotlenku. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.2.1.

Tabela 3.2.1. Rozpuszczalność dihydrazydów i polihydrazydów.

Związek	Rozpuszczalnik							
	CHCl ₃	THF	CH ₂ Cl ₂	Aceton	CH ₃ OH	NMP	CH ₃ CN	DMSO
DH-1	+-	+-	+-	+-	+-	+	+-	+
DH-2	+-	+-	+-	+-	+-	+	+-	+
DH-3	+-	+	+-	+	+	++	+	++
DH-4	+-	+-	+-	+-	+	++	+-	++
DH-5	+-	+-	+-	+-	+-	++	+-	++
DH-6	+-	+-	+-	+-	+-	++	+-	++
DH-7	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+
DH-8	+-	+-	+-	+-	+-	++	+-	++
DH-9	++	+	+-	+-	+-	++	+-	++
DH-10	+-	+-	+-	+-	+-	++	+-	+
DH-11	+-	+-	+-	+-	+-	+	+-	+
DH-12	+-	+-	+-	+-	+-	++	+-	++
DH-13	+-	+-	+-	+-	+-	+	+-	+
PH-1	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-
PH-2	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+
PH-3	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-
PH-4	+-	+-	+-	+-	+-	+	+-	+

Rozpuszczono 2,5 mg związku w 1 ml rozpuszczalnika.
 ++ rozpuszczalny w temp. pokojowej, + rozpuszczalny po ogrzaniu, +- częściowo rozpuszczalny po ogrzaniu

Otrzymane dihydrazydy na ogół rozpuszczają się jedynie w NMP oraz DMSO w temperaturze pokojowej lub po ogrzaniu, natomiast spośród polihydrazydów jedynie polimer **PH-4** zawierający trifenyloaminę rozpuszcza się w tych rozpuszczalnikach w podwyższonej temperaturze. Najlepszą rozpuszczalność wykazuje związek **DH-3** otrzymany z benzaldehydu, rozpuszczalny w większości badanych rozpuszczalników w temperaturze pokojowej lub po ogrzaniu oraz związek **DH-9** zawierający trifenyloaminę, który rozpuszcza się w chloroformie, NMP i DMSO w temperaturze pokojowej oraz na gorąco w THF.

3.2.1. Właściwości termiczne

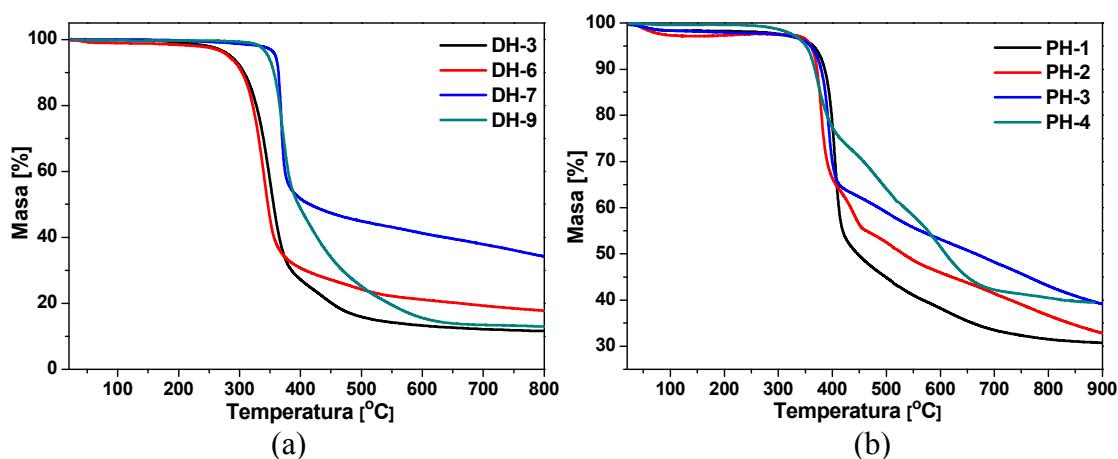
Dihydrazydy i polihydrazydy ulegają jedno-, dwu- lub trójstopniowemu procesowi rozkładu termicznego. Właściwości termiczne przedstawiono w tabeli 3.2.2.

Tabela 3.2.2. Właściwości termiczne dihidrazydów i polihidrazydów.

Związek	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max} [°C]	Pozost. w 800 °C [%]	T _g [°C]	T _t [°C]
DH-1	321	339	370	4	-	-
DH-2	357	367	383; 456	6	-	-
DH-3	285	307	352; 444	11	122	228
DH-4	288	303	326	37	132	283
DH-5	313	325	342; 486	34	139	-
DH-6	282	304	341	18	145	265
DH-7	359	364	368	34	244	360
DH-8	294	316	321	38	194	-
DH-9	347	356	370	13	148	-
DH-10	308	318	340	21	109	282
DH-11	318	329	358	5	84	311
DH-12	354	363	384	7	-	253
DH-13	360	366	370; 482; 593	48	186	351
PH-1	365	386	405	31	254	-
PH-2	361	371	379; 440; 526	37	258	-
PH-3	359	379	392	43	252	-
PH-4	351	367	373; 486; 608	40	242	-

T_{5%}, T_{10%} - temperatury odpowiednio 5% i 10% ubytku masy
T_{max} - temperatura maksymalnej szybkości rozkładu wyznaczona z krzywej DTG
T_g - temperatura zeszklenia
T_t - temperatura topnienia

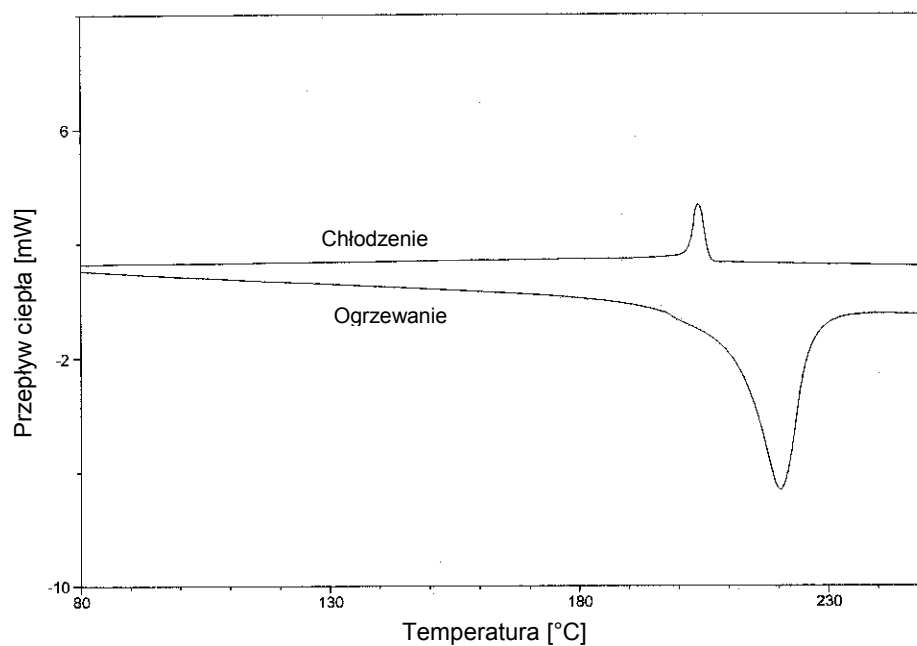
Wartości temperatur 5% ubytku masy dihidrazydów mieszczą się w zakresie 282 – 360 °C. Najwyższą stabilność termiczną spośród tych związków wykazuje **DH-13**, otrzymany z 2-fluorenokarboaldehydu, który charakteryzuje się także największą procentową pozostałością w temperaturze 800 °C, wynoszącą 48%. Najniższą stabilność termiczną obserwuje się dla związku **DH-6**, otrzymanego z 2-tiofenokarboaldehydu. Biorąc pod uwagę temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu, najwyższą wartość (384 °C) obserwuje się dla dihidrazydu **DH-12**, otrzymanego z 3-fenoksybenzaldehydu, natomiast najniższą (321 °C) dla związku **DH-8**, zawierającego w strukturze EDOT. Polihidrazydy charakteryzują się wyższą stabilnością termiczną niż odpowiadające im dihidrazydy i posiadają wartości T_{5%} w zakresie 351 – 365 °C, a także wysokie wartości procentowej pozostałości w 800 °C w zakresie 31 – 43%. Najwyższą wartość temperatury 5% ubytku masy, jak również temperatury maksymalnej szybkości rozkładu, posiada polimer **PH-1**, otrzymany z aldehydu tereftalowego, związek ten wykazuje jednak najmniejszą spośród polihidrazydów procentową pozostałość w 800 °C. Polimer zawierający trifenyloaminę (**PH-4**) posiada najmniejsze wartości T_{5%} oraz T_{max}. Na rys. 3.2.3 przedstawiono termogramy TGA wybranych dihidrazydów oraz odpowiadających im polimerów.



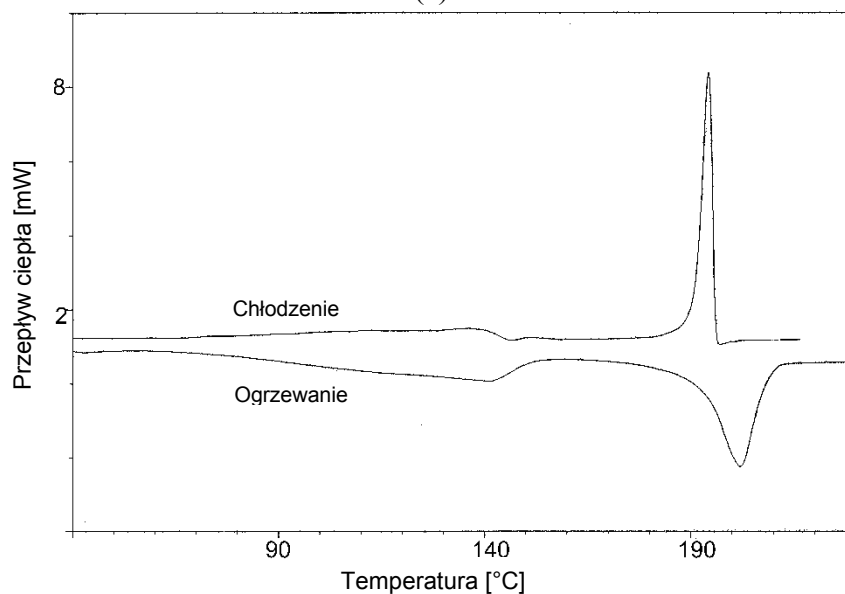
Rys. 3.2.3. Termogramy TGA dihydrazydów (a) oraz polihydrazydów (b).

Otrzymane dihydrazydy wykazują w większości właściwości szkieł molekularnych i posiadają temperatury zeszklenia w zakresie 84 – 244 °C. W przypadku dihydrazydów **DH-3**, **DH-4**, **DH-6**, **DH-7**, **DH-10**, **DH-11** i **DH-13**, które posiadają strukturę krystaliczną, amorficzne ciała stałe uzyskano poprzez szybkie schłodzenie stopionego związku. Temperatury zeszklenia polihydrazydów mieszczą się w zakresie 242 – 258 °C.

Dihydrazydy **DH-1** oraz **DH-2**, zawierające w strukturze łańcuchy alkoksyłowe, posiadają właściwości ciekłokrystaliczne. Na rys. 3.2.4 przedstawiono termogramy DSC, natomiast w tabeli 3.2.3 temperatury i entalpie przejść fazowych.



(a)



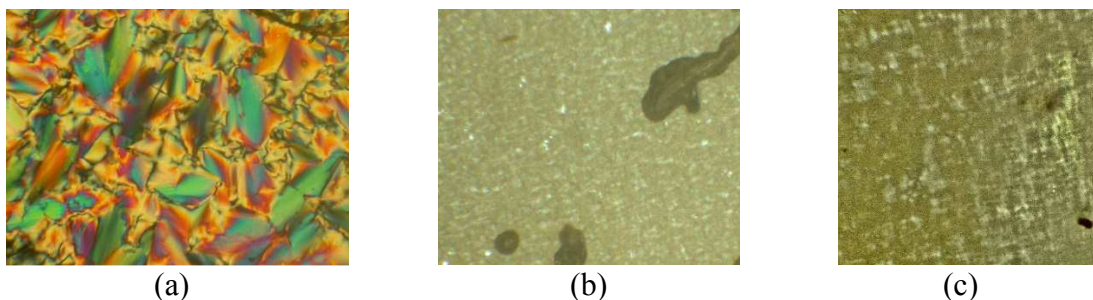
(b)

Rys. 3.2.4. Termogramy DSC zarejestrowane podczas ogrzewania i chłodzenia **DH-1** (a) oraz **DH-2** (b).

Tabela 3.2.3. Temperatury oraz entalpie przejść fazowych dihydrazydów.

Związek	Szybkość ogrzewania / chłodzenia [°C/min]	T [°C] (ΔH [J/g])	
		Ogrzewanie	Chłodzenie
DH-1	10/2	220,3 (25,5)	203,8 (-24,5)
DH-2	10/10	140,5 (43,3), 202 (70)	194,1 (-63,8), 136 (-31,8)

Dihydrazyd **DH-2** wykazuje jedną mezofazę w zakresie około 60 °C. Na krzywej grzania tego związku obserwuje się dwa endotermiczne piki odpowiadające dwóm przejściom fazowym. Pierwszy pik związany jest z topnieniem fazy krystalicznej i przejściem w mezofazę w temperaturze 140 °C, natomiast drugi, z maksimum w temperaturze 202 °C, odpowiada przejściu w nieuporządkowaną fazę izotropową. Na krzywej chłodzenia znajdują się dwa egzotermiczne piki, odpowiadające przejściu fazy izotropowej w fazę ciekłokrystaliczną w temperaturze 194 °C oraz przejściu mezofazy w fazę krystaliczną w temperaturze 136 °C. Na termogramach DSC związku **DH-1** podczas ogrzewania widoczne jest jedynie przejście z mezofazy do fazy izotropowej w temperaturze 220 °C, natomiast podczas chłodzenia przejście z fazy izotropowej do mezofazy w temperaturze 204 °C. Temperatura izotropizacji jest wyższa dla związku **DH-1** zawierającego atomy fluoru niż dla dihydrazynu **DH-2** otrzymanego z 4-oktadecyloksybenzaldehydu. Właściwości ciekłokrystaliczne dihydrazynów potwierdzono także za pomocą optycznego mikroskopu polaryzacyjnego. Przykładowe zdjęcia POM przedstawiono na rys. 3.2.5. Widoczne na zdjęciach tekstury optyczne wskazują na obecność fazy ciekłokrystalicznej.



Rys. 3.2.5. Zdjęcia tekstur LC **DH-1** w 200 °C (a) oraz **DH-2** w 198 °C podczas ogrzewania (b) i w 180 °C podczas chłodzenia (c) wykonane za pomocą POM.

3.2.2. Właściwości optyczne

Właściwości optyczne dihydrazynów badano w roztworze w chloroformie oraz *N*-metylo-2-pirolidynie, natomiast dla polihydrazynów oraz dihydrazynu **DH-7** zawierającego bitiofen badania przeprowadzono jedynie w NMP ze względu na niewystarczającą rozpuszczalność tych związków w chloroformie. Badano również absorpcję oraz fotoluminescencję w ciele stałym w postaci blend z PMMA. Dla dihydrazynu **DH-9** oraz polihydrazynu **PH-4** wykazujących najwyższą intensywność fluorescencji zmierzono wydajność kwantową fluorescencji w roztworach oraz blendach.

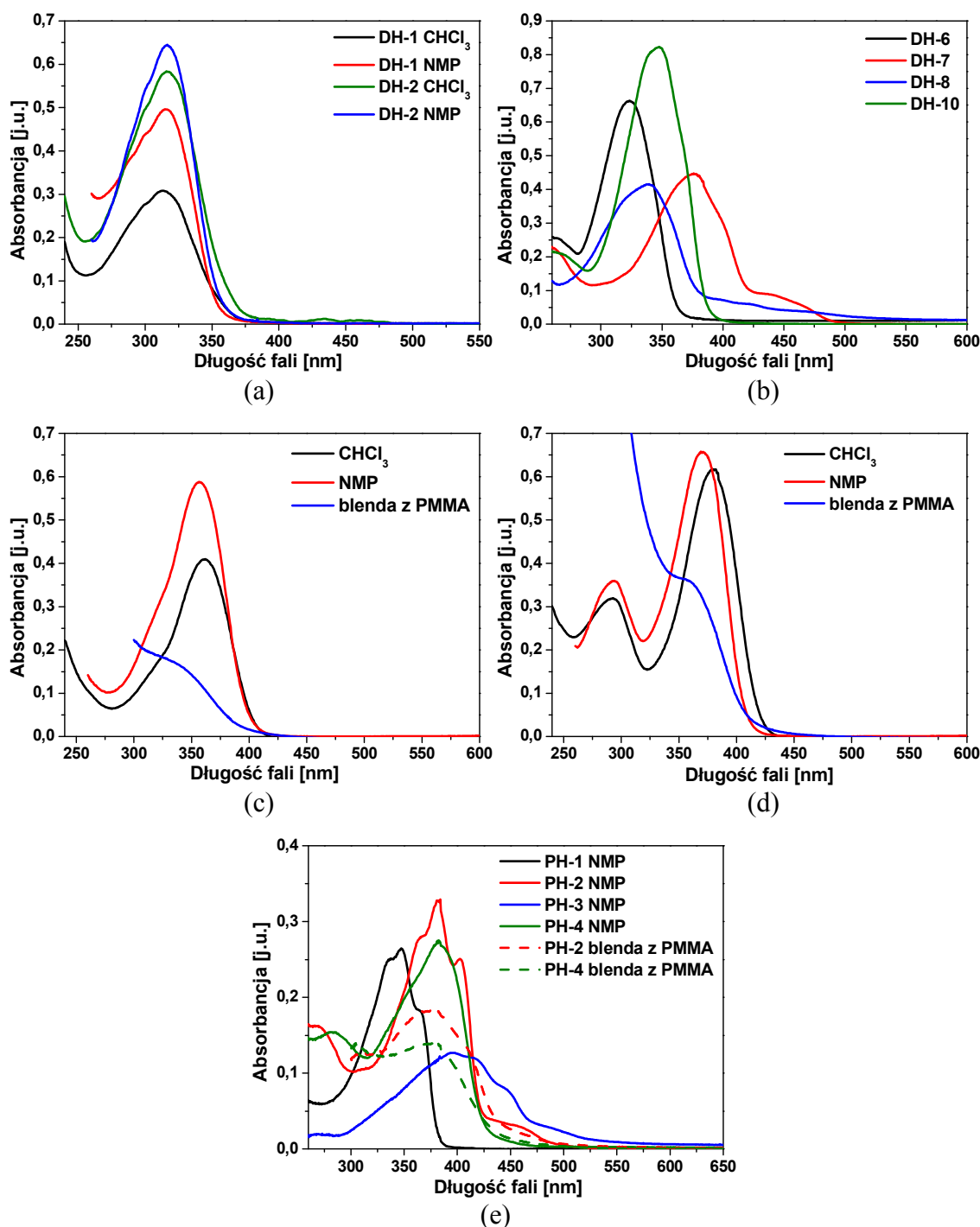
3.2.2.1. Absorpcja w zakresie UV-Vis

Właściwości absorpcyjne dihydrazydów i polihydrazydów przedstawiono w tabeli 3.2.4, natomiast przykładowe widma absorpcyjne na rys. 3.2.6.

Tabela 3.2.4. Właściwości absorpcyjne UV-Vis dihydrazydów i polihydrazydów.

Związek	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Blenda ^b
	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]
DH-1	312	-	315	-	-
DH-2	316	-	316	-	-
DH-3	298	53760	303	50350	-
DH-4	293	-	302	43780	-
DH-5	361	39790	357	59140	343
DH-6	267	-	323	72460	314
	319	-			
DH-7	-	-	376	46220	352
			440	9020	
DH-8	328	-	339	43180	337
DH-9	293	32080	294	37030	364
	380	62030	369	66420	
DH-10	272	-	347	82220	-
	345	-			
DH-11	324	-	328	83800	-
DH-12	299	-	303	51040	-
DH-13	334	-	337	86270	322
PH-1	-	-	347	-	-
PH-2	-	-	268	14640	374
			382	29640	
			455	2790	
PH-3	-	-	396	-	-
			494	-	
PH-4	-	-	281	16010	379
			381	28510	

^ac = 1 · 10⁻⁵ mol/dm³
^bc = 1% w PMMA



Rys. 3.2.6. Widma absorpcyjne UV-Vis dihydrazydów zawierających łańcuchy alkoksyłowe w różnych rozpuszczalnikach (a), dihydrazydów zawierających pierścienie tiofenowe w NMP (b), **DH-5** w roztworze i blendzie z PMMA (c), **DH-9** w roztworze i blendzie z PMMA (d) oraz polihydrazydów w NMP i blendzie z PMMA (e).

Większość otrzymanych dihydrazydów, a także polimer **PH-1**, wykazuje w roztworze jedno pasmo absorpcji z maksimum absorpcji λ_{maks} w zakresie 293 – 361 nm. Na widmach absorpcyjnych związków zawierających trifenyloaminy,

tj. **DH-9** oraz polimeru **PH-4**, widoczne są dwa pasma absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 281 – 294 nm oraz 369 – 381 nm. Dla zawierających pierścienie tiofenowe dihydrazydów **DH-6** oraz **DH-10** w CHCl_3 oraz polihydrazydu **PH-2** obserwuje się dodatkowe pasmo absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ przy ok. 270 nm. Na widmach związku **DH-7**, zawierającego bitiofen, oraz polimerów **PH-2** i **PH-3**, otrzymanych z 2,5-tiofenodikarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydu, widoczne jest dodatkowe pasmo absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 440 – 494 nm (rys. 3.2.6 (b)). Zwiększenie liczby pierścieni tiofenowych w cząsteczce powoduje batochromowe przesunięcie pasm absorpcji. Pasma absorpcyjne polihydrazydów są również przesunięte batochromowo w stosunku do odpowiadających im związków małowcząstkowych. Dla większości dihydrazydów nie obserwuje się wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie maksimum absorpcji. Niektóre spośród związków wykazują również absorpcję w postaci blend z PMMA. Obserwuje się dla nich jedno pasmo absorpcji z $\lambda_{\text{maks.}}$ w zakresie 314 – 379 nm, przesunięte hipsochromowo w stosunku do roztworu.

3.2.2.2. Fotoluminescencja

Właściwości fluorescencyjne dihydrazydów i polihydrazydów badano przy różnych długościach fali wzbudzenia ($\lambda_{\text{wzb.}}$). Dla niektórych związków, wykazujących dostatecznie dobrą rozpuszczalność, badano również wpływ stężenia na właściwości emisyjne, stosując roztwory o stężeniach 10^{-4} i 10^{-5} mol/dm³. Ze względu na wysoką intensywność emisji, dla polimeru **PH-4** przeprowadzono pomiary w roztworach o stężeniach 10^{-5} i 10^{-6} mol/dm³, natomiast dla dihydrazydu **DH-9** stosowano jedynie stężenie 10^{-6} mol/dm³. W tabeli 3.2.5 przedstawiono położenia maksimum emisji ($\lambda_{\text{em.}}$) otrzymanych dihydrazydów i polihydrazydów, a na rys. 3.2.7 przykładowe widma emisyjne.

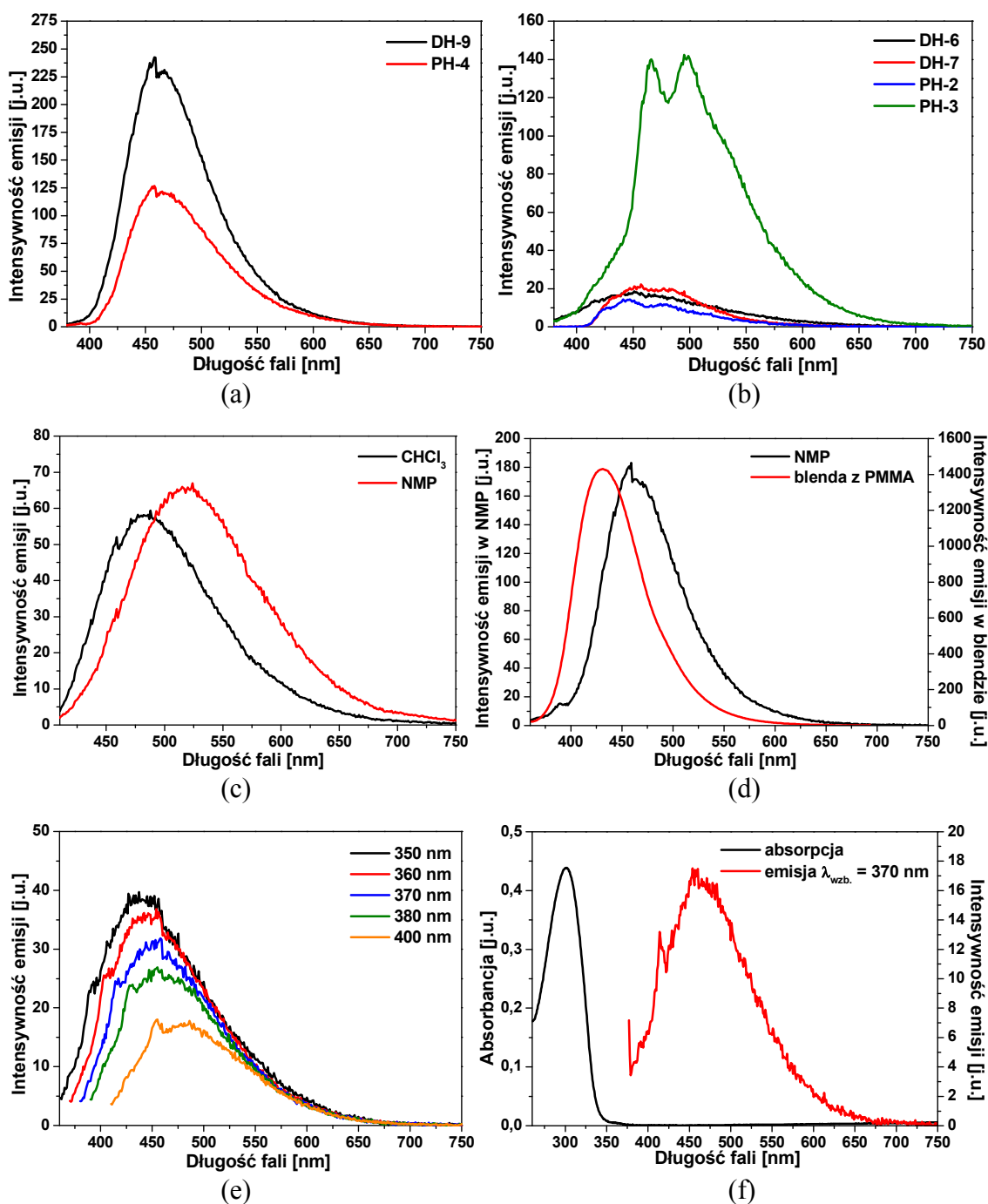
Tabela 3.2.5. Właściwości fluorescencyjne dihydrazydów i polihydrazydów.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			270	300	310	320	350	360	370	380	400
DH-1	CHCl ₃ ^a	-	-	-	-	-	420	422	422	436	-
	NMP ^a	-	-	-	-	-	444	444	456	459	485
	PMMA ^b	-	nb*	nb	nb	nb	435	448	454	458	466
DH-2	CHCl ₃ ^a	-	-	-	-	-	421	423	428	-	-
	NMP ^a	-	-	-	-	-	433	448	459	471	492
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	427	438	443	458	465
DH-3	CHCl ₃ ^a	-	-	-	-	-	442	444	444	453	469
	NMP	1·10⁻⁴	-	-	-	-	440	450	455	457	486
		1·10 ⁻⁵	-	-	-	-	459	459	459	459	485
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	436	447	456	462	469
DH-4	CHCl ₃ ^a	-	-	-	-	-	447	447	447	447	457
	NMP	1·10⁻⁴	-	-	-	-	-	459	460	474	479
		1·10 ⁻⁵	-	-	-	-	451	459	459	476	486
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	414	435	436	439	465
DH-5	CHCl ₃	1·10⁻⁴	484	483	484	484	483	483	483	483	484
		1·10 ⁻⁵	479	481	480	478	478	478	478	478	483
	NMP	1·10⁻⁴	520	520	520	520	520	519	520	518	520
		1·10 ⁻⁵	528	530	518	517	515	515	515	515	514
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	415	415	415	437	-
		-	-	-	-	-	436	436	436	-	-
DH-6	NMP	1·10⁻⁴	-	-	-	-	438	441	451	468	485
		1·10 ⁻⁵	-	-	-	-	435	455	470	471	490
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	437	453	460	464	470
DH-7	NMP	1·10⁻⁴	454	455	455	455	454	456	456	456	454
		1·10 ⁻⁵	446	424	424	424	453	453	453	453	456
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	442	447	450	455	459	488

Tabela 3.2.5. cd.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			270	300	310	320	350	360	370	380	400
DH-8	CHCl ₃ ^a	-	479	482	481	481	484	478	476	484	482
	NMP	1·10⁻⁴	510	511	509	504	504	497	504	499	504
		1·10 ⁻⁵	-	-	487	487	483	483	483	483	487
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	437	438	437	438	437
DH-9	CHCl ₃	1·10 ⁻⁶	468	468	468	468	468	468	468	469	470
	NMP	1·10 ⁻⁶	464	464	464	463	464	464	467	466	465
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	431	432	434	437	446
DH-13	CHCl ₃ ^a	-	389	396	397	397	408	413	516	516	520
		510	514	514							
	NMP	1·10⁻⁴	387	394	395	394	394	398	418	522	528
		1·10 ⁻⁵	525	528	527	525	525	525	522		
PMMA ^b	-	526	530	386	397	397	405	-	-	-	
PH-2	NMP	1·10⁻⁴	446	446	446	446	446	447	447	447	447
		1·10 ⁻⁵	477	477	477	477	477	480	480	480	480
	PMMA ^b	-	-	-	-	478	478	478	478	478	
PH-3	NMP ^a	-	468	468	468	468	468	466	467	468	468
	PMMA ^b	-	498	499	499	498	499	499	499	499	500
PH-4	NMP	1·10⁻⁵	nb	nb	nb	412	442	451	457	461	468
		1·10 ⁻⁶	465	466	466	466	465	466	466	466	466
	PMMA ^b	-	457	457	457	457	466	466	465	466	467
		-	nb	nb	nb	432	432	433	433	434	438

^apomiar jakościowy, ^bblendy z PMMA, c = 1%, *nie badano
Pogrubioną czcionką oznaczono najwyższą intensywność emisji



Rys. 3.2.7. Widma emisyjne **DH-9** i **PH-4** w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 370$ nm (a), dihydrydów i polihydrydów zawierających pierścienie tiofenowe w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 370$ nm, **DH-5** w CHCl_3 i NMP przy $\lambda_{wzb.} = 400$ nm (c), **DH-9** w NMP i blendzie z PMMA przy $\lambda_{wzb.} = 350$ nm (d), **DH-3** w NMP przy różnych $\lambda_{wzb.}$ (e) oraz widmo absorpcyjne i emisyjne **DH-4** w NMP (f).

Dihydrydy **DH-10-12** i polihydryd **PH-1**, a także związek **DH-6** w CHCl_3 nie wykazują fluorescencji. Pozostałe związki emitują w roztworze światło z maksimum

emisji o najwyższej intensywności w zakresie 420 – 530 nm, co odpowiada barwie niebieskiej lub zielonej. Najwyższą intensywnością emisji charakteryzują się związki zawierające trifenyloaminę (**DH-9** oraz **PH-4**), natomiast niską intensywność fluorescencji wykazują słabo rozpuszczalne dihydrazydy **DH-1** i **DH-2**, zawierające łańcuchy alkoksylowe, jak również związek **DH-4**, otrzymany z aldehydu nikotynowego, oraz zawierający tiofen dihydrazyd **DH-6** i odpowiadający mu polimer **PH-2**. Dihydrazyd **DH-7** oraz polihydrazyd **PH-3**, zawierające w strukturze bitiofen, wykazują wyższą intensywność emisji w porównaniu ze związkami zawierającymi jeden pierścień tiofenowy. W przypadku polimerów obserwuje się również batochromowe przesunięcie maksimum emisji związku **PH-3** w stosunku do **PH-2**. Dla polihydrazydu **PH-3** zauważyć można także batochromowe przesunięcie λ_{em} oraz wyższą intensywność fluorescencji względem małowcząsteczkowego związku **DH-7**, natomiast w przypadku polimeru **PH-4**, zawierającego trifenyloaminę, obserwuje się wygaszenie emisji w porównaniu z odpowiadającym mu dihydrazydem **DH-9**. Na rys. 3.2.7 (a) przedstawiono widma emisyjne dihydrazydu i polihydrazydu zawierającego TPA, natomiast na rys. 3.2.7 (b) widma dihydrazydów zawierających pierścienie tiofenowe i odpowiadających im polimerów. Dihydrazydy i polihydrazydy wykazują przeważnie najwyższą intensywność fluorescencji przy λ_{wzb} w zakresie 350 – 380 nm. Dla związków **DH-1-4** oraz **DH-6** obserwuje się batochromowe przesunięcie maksimum emisji wraz ze wzrostem długości fali wzbudzenia, natomiast pozostałe związki wykazują zbliżone wartości maksimum emisji przy różnych λ_{wzb} . Na rys. 3.2.7 (e) przedstawiono widma emisyjne **DH-3** w zależności od długości fali wzbudzenia. Analizując wpływ rozpuszczalnika na widma emisyjne dihydrazydów, można stwierdzić batochromowe przesunięcie λ_{em} w NMP w stosunku do chloroformu, za wyjątkiem związku **DH-9**. Większość dihydrazydów wykazuje zbliżoną intensywność emisji w obydwu rozpuszczalnikach. W przypadku związków **DH-1**, **DH-4** oraz **DH-8** obserwuje się wyższą intensywność fluorescencji w NMP, wynika to jednak z ich lepszej rozpuszczalności w tym rozpuszczalniku. Widma emisyjne związku **DH-5** w obydwu rozpuszczalnikach przedstawia rys. 3.2.7 (c). Związki, dla których wykonano pomiary fluorescencji w roztworach o różnych stężeniach, wykazują wyższą intensywność emisji przy wyższym stężeniu, tj. 10^{-4} lub 10^{-5} mol/dm³ w przypadku **PH-4**. Dihydrazydy i polihydrazydy emitują w blendach z PMMA światło z maksimum emisji o najwyższej intensywności w zakresie 371 – 455 nm, co odpowiada barwie fioletowej i niebieskiej. Dla większości związków obserwuje się hipsochromowe przesunięcie λ_{em} w blendzie

w stosunku do roztworu w NMP. Porównanie widm emisyjnych dihydrazynu **DH-9** w NMP oraz w blendzie z PMMA przedstawiono na rys. 3.2.7 (d). W tabeli 3.2.6 przedstawiono przesunięcia Stokesa w roztworach i blendach z PMMA policzone dla λ_{em} o najwyższej intensywności emisji.

Tabela 3.2.6. Przesunięcia Stokesa dihydrazynów i polihydrazynów.

Związek	Przesunięcie Stokesa $\Delta\nu$ [cm^{-1}]		
	CHCl_3	NMP	Blenda z PMMA ^a
DH-1	8240	9220	-
DH-2	7890	8550	-
DH-3	11030	10280 ^b	-
DH-4	11760	11370 ^b	-
DH-5	7040 ^b	8780 ^b	5060
DH-6	-	8790 ^b	8960
DH-7	-	750 ^b	6430
DH-8	9830	9660 ^b	6790
DH-9	4990 ^c	5690 ^c	4270
DH-13	4230	3830 ^b	4100
PH-2	-	-	3750
PH-4	-	4790 ^d	3290

^ac = 1%
^bc = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³
^cc = $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³
^dc = $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³

Najwyższe wartości przesunięć Stokesa obserwuje się dla związków **DH-3** i **DH-4**, otrzymanych odpowiednio z benzaldehydu lub aldehydu izonikotynowego. Rys. 3.2.7 (f) przedstawia widma absorpcyjne i emisyjne dihydrazynu **DH-4**. Dla dihydrazynu **DH-9** oraz odpowiadającego mu polimeru **PH-4**, charakteryzujących się najwyższą intensywnością emisji, zmierzono wydajność kwantową fluorescencji w roztworach oraz blendach. Pomiary wykonano przy długości fali wzbudzenia i długości fali emisji odpowiadającym najwyższej intensywności emisji w danym rozpuszczalniku. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.2.7. Wydajność kwantowa związku **DH-9** wynosi 12 – 15% w roztworze i ok. 6% w blendzie, natomiast dla polimeru **PH-4** wynosi ok. 16%.

Tabela 3.2.7. Wydajności kwantowe dihydrazynu i polihydrazynu zawierających TPA.

Związek	Medium	$\lambda_{wzb.}$ [nm]	$\lambda_{em.}$ [nm]	Wydajność kwantowa [%]
DH-9	CHCl ₃ ^a	380	469	12,65
	NMP ^a	370	467	15,34
	PMMA ^b	350	431	5,86
PH-4	NMP ^c	380	466	16,32
	PMMA ^b	370	433	16,39

^ac = 1 · 10⁻⁶ mol/dm³
^bc = 1%
^cc = 1 · 10⁻⁵ mol/dm³

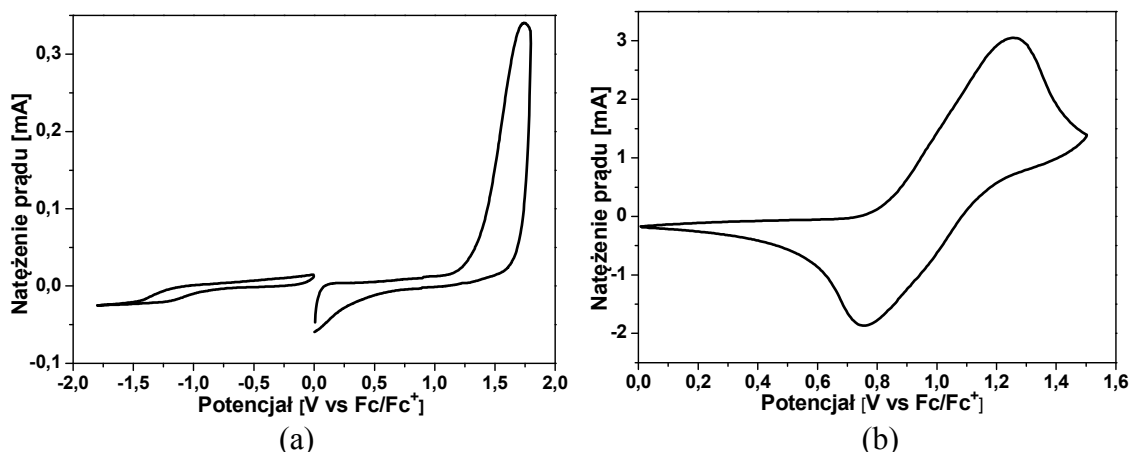
3.2.3. Właściwości elektrochemiczne

Pomiary elektrochemiczne dihydrazynów i polihydrazynów wykonano z zastosowaniem płytki szklanej pokrytej ITO i warstwą badanego związku jako elektrody pracującej. W tabeli 3.2.8 przedstawiono potencjały utleniania i redukcji oraz wyznaczone poziomy HOMO i LUMO, a także przerwy energetyczne. Przykładowe voltamperogramy cykliczne przedstawiono na rys. 3.2.8.

Tabela 3.2.8. Właściwości elektrochemiczne dihydrazynów i polihydrazynów.

Związek	E _{utl.1} [V]	E _{utl.2} [V]	E _{red.} [V]	E _{utl.(onset)} [V]	E _{red.(onset)} [V]	E _{HOMO} [eV]	E _{LUMO} [eV]	E _g [eV]
DH-1	1,06	-	-1,53	0,38	-1,20	-5,48	-3,90	1,58
DH-2	1,02	-	-2,01	0,42	-1,39	-5,52	-3,71	1,81
DH-3	0,83	-	-1,54	0,47	-1,19	-5,57	-3,91	1,65
DH-5	0,54	1,06	-1,48	0,34	-1,18	-5,44	-3,92	1,52
DH-6	0,83	-	-1,76	0,53	-1,23	-5,63	-3,87	1,75
DH-7	0,81	-	-1,39	0,49	-1,27	-5,59	-3,83	1,76
DH-8	1,02	-	-1,42	0,49	-1,05	-5,59	-4,05	1,54
DH-9	0,86	-	-1,58	0,44	-1,22	-5,54	-3,88	1,67
PH-2	1,22	-	-1,90	0,73	-1,34	-5,83	-3,76	2,07
PH-3	0,96	-	-1,86	0,59	-1,23	-5,69	-3,87	1,83
PH-4	0,84	-	-1,75	0,46	-1,44	-5,56	-3,66	1,90

E_{HOMO} = -5,1 - E_{utl.(onset)}
E_{LUMO} = -5,1 - E_{red.(onset)}
E_g = E_{utl.(onset)} - E_{red.(onset)}

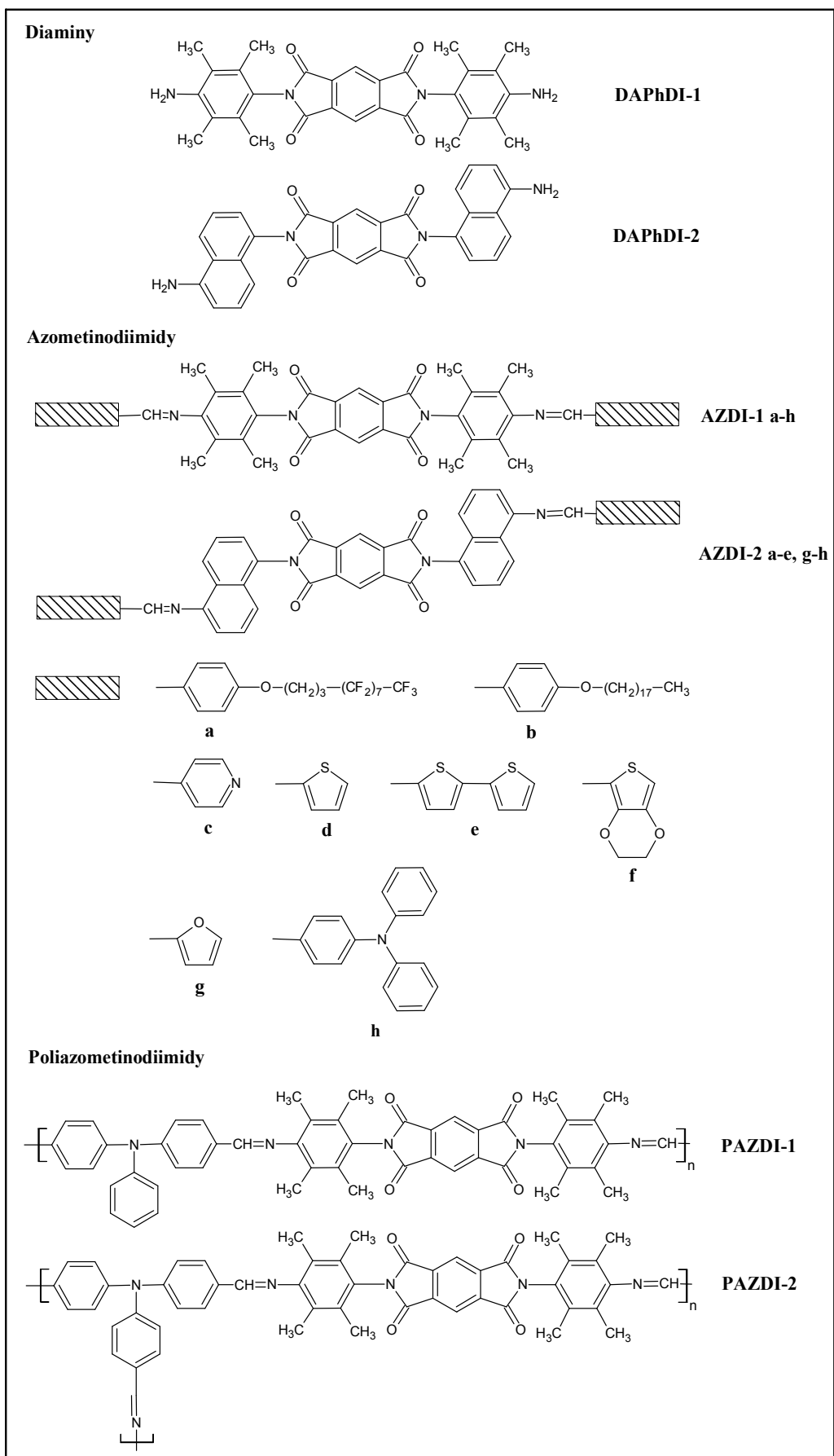


Rys. 3.2.8. Woltamperogramy CV utleniania i redukcji **DH-8** (a) oraz woltamperogram CV utleniania **DH-9** (b) w CH_3CN .

Dihydrazydy i polihydrazydy ulegają zarówno utlenianiu jak i redukcji, jednak dla większości związków procesy te są nieodwracalne. Odwracalną redukcję wykazuje jedynie dihydrazyd **DH-8**, zawierający w strukturze EDOT (rys. 3.2.8 (a)), natomiast odwracalne utlenianie obserwuje się dla związków zawierających trifenyloaminę, tj. **DH-9** oraz **PH-4** (rys. 3.2.8 (b)). Najniższą wartość $E_{\text{utl.}(onset)}$ (0,54 V) wykazuje dihydrazyd **DH-5**, otrzymany z 4-(dimetyloamino)benzaldehydu, związek ten posiada także najmniejszą przerwę energetyczną ($E_g = 1,52$ eV), natomiast dihydrazyd **DH-8** jest związkiem najłatwiej ulegającym redukcji ($E_{\text{red.}(onset)} = -1,05$ V). Porównując właściwości elektrochemiczne polihydrazydów z odpowiadającymi im związkami małowcząsteczkowymi, można stwierdzić, że polimery wykazują wyższe wartości potencjałów początku utleniania, a związki **PH-2** i **PH-4**, zawierające tiofen lub TPA, także niższe wartości potencjałów początku redukcji. Polihydrazydy charakteryzują się zatem również wyższymi wartościami E_g , przy czym największą przerwę energetyczną z tej grupy związków wykazuje **PH-2** ($E_g = 2,07$ eV). Dihydrazydy zawierające w strukturze bitiofen lub EDOT, tj. **DH-7** oraz **DH-8**, wykazują trochę niższą wartość potencjału początku utleniania ($E_{\text{utl.}(onset)} = 0,49$ V) niż **DH-6**, zawierający tiofen ($E_{\text{utl.}(onset)} = 0,53$ V). Dla polimerów **PH-2** i **PH-3** obserwuje się podobną zależność, związkiem ulegającym utlenianiu przy niższym potencjale jest mianowicie zawierający bitiofen **PH-3**. Dihydrazyd **DH-7** posiada niższy potencjał $E_{\text{red.}(onset)}$ niż **DH-6**, natomiast w przypadku polihydrazydów związek **PH-3** charakteryzuje się wyższym potencjałem redukcji. Przerwy energetyczne dihydrazydów **DH-6** i **DH-7** mają zbliżone wartości (odpowiednio $E_g = 1,75$ i $1,76$ eV i są większe niż dla **DH-8** ($E_g = 1,54$ eV)).

3.3. Azometinodiimidy i poliazometinodiimidy

Azometinodiimidy (**AZDI**) otrzymano w reakcji diamin zawierających diimid ftalowy (**DAPhDI-1** i **DAPhDI-2**) z odpowiednimi aldehydami. Poliazometinodiimid liniowy **PAZDI-1** oraz polimer rozgałęziony **PAZDI-2** otrzymano z diaminy **DAPhDI-1** i di- lub trialdehydu zawierającego w strukturze trifenylaminę. Struktury diamin, azometinodiimidów oraz poliazometinodiimidów przedstawiono na rys. 3.3.1. Diaminę **DAPhDI-1** oraz azometinodiimidy **AZDI-1a** i **AZDI-1b** opisano w pracy [134], związki **AZDI-1d-f** w publikacji [68], **AZDI-1h**, **PAZDI-1** i **PAZDI-2** w publikacji [135], natomiast diaminę **DAPhDI-2** oraz związki **AZDI-2a** i **AZDI-2b** w pracy [136].

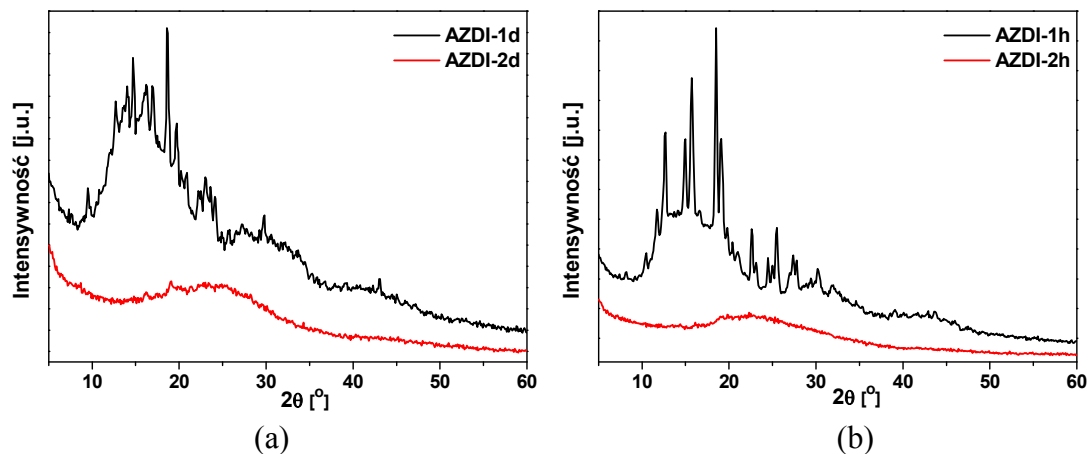


Rys. 3.3.1. Struktury chemiczne diamin, azometinodiimidów i poliazometinodiimidów.

Na widmach protonowego rezonansu magnetycznego diamin otrzymanych z bezwodnika piromelitowego obserwuje się singlet pochodzący od protonów pierścienia aromatycznego diimidu ftalowego, przy 8,41 ppm dla **DAPhDI-1** i 8,48 ppm dla **DAPhDI-2**, jak również sygnał protonów grupy aminowej, przy 4,81 ppm dla **DAPhDI-1** i 5,98 ppm dla **DAPhDI-2**. Na widmach azometinodiimidów widoczny jest singlet pochodzący od protonu grupy iminowej, jedynie dla **AZDI-2d** obserwuje się dublet. Sygnał ten występuje w zakresie 8,07 – 8,26 ppm dla **AZDI-1** otrzymanych z **DAPhDI-1**, natomiast dla **AZDI-2** otrzymanych z **DAPhDI-2** widoczny jest przy wyższych wartościach przesunięć chemicznych tj. w zakresie 8,48 – 8,52 ppm. Podobna zależność występuje w przypadku sygnału protonów diimidu ftalowego, który występuje w zakresie 8,52 – 8,55 ppm dla **AZDI-1** oraz w zakresie 8,62 – 8,94 ppm dla **AZDI-2**. Widm ^1H NMR nie zarejestrowano dla azometinodiimidu **AZDI-2g** zawierającego jako podstawnik furan z powodu słabej rozpuszczalności tego związku. Na widmach poliazometinodiimidów sygnał protonu grupy $-\text{CH}=\text{N}$ obserwuje się przy 8,28 ppm dla **PAZDI-1** oraz przy 8,33 ppm dla **PAZDI-2**, natomiast sygnały protonów diimidu ftalowego przy 8,51 ppm dla **PAZDI-1** oraz przy 8,45 ppm i 8,52 ppm dla **PAZDI-2**. Dla polimerów widoczne są także sygnały pochodzące od grup końcowych $-\text{CH}=\text{O}$ i $-\text{NH}_2$. Na widmach FTIR diamin **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** oraz otrzymanych z nich azometinodiimidów obserwuje się pasma charakterystyczne dla związków zawierających diimid ftalowy. Widoczne są dwa pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy $-\text{C}=\text{O}$ imidu w zakresie $1721 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1773 - 1778 \text{ cm}^{-1}$, pasmo pochodzące od drgań rozciągających wiązania $\text{C}-\text{N}$ w zakresie $1345 - 1377 \text{ cm}^{-1}$, a także pasmo pochodzące od drgań deformacyjnych pierścienia imidowego w zakresie $724 - 740 \text{ cm}^{-1}$. Dla diamin obserwuje się również pasma charakterystyczne dla grup aminowych, tj. pasma odpowiadające drganiom rozciągającym przy ok. 3390 cm^{-1} i ok. 3480 cm^{-1} oraz drganiom deformacyjnym przy 1633 cm^{-1} . Na widmach azometinodiimidów obserwuje się charakterystyczne pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy $-\text{CH}=\text{N}$, które dla związków **AZDI-1** występuje w zakresie $1615 - 1640 \text{ cm}^{-1}$, natomiast dla odpowiadających im **AZDI-2** otrzymanych z tych samych aldehydów przesunięte jest w kierunku wyższych długości fali i występuje w zakresie $1603 - 1630 \text{ cm}^{-1}$.

Strukturę nadcząsteczkową diamin oraz azometinodiimidów określono metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Diaminy i większość azometinodiimidów otrzymanych z **DAPhDI-1**, a także otrzymane z **DAPhDI-2** związki

AZDI-2b oraz **AZDI-2e** mają strukturę krystaliczną. Azometinodiimidy **AZDI-1f**, **AZDI-1g**, **AZDI-2a**, **AZDI-2d**, **AZDI-2g** oraz **AZDI-2h** mają natomiast charakter amorficzny. Przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie przedstawiono na rys. 3.3.2.



Rys 3.3.2. Dyfraktogramy rentgenowskie azometinodiimidów zawierających tiofen (a) oraz azometinodiimidów zawierających TPA (b).

Dla poliazometinodiimidu rozgałęzionego **PAZDI-2** wyznaczono masę molową oraz rozrzut mas metodą chromatografii wykluczania w *N,N*-dimetyloformamidzie z zastosowaniem standardów polistyrenowych. Wagowo średnia masa molowa (M_w) wynosi $1,46 \cdot 10^4$ g/mol, natomiast dyspersyjność jest równa 2,8. Dla liniowego polimeru **PAZDI-1** nie wyznaczono masy molowej ze względu na niewystarczającą rozpuszczalność tego związku.

Rozpuszczalność diamin oraz (poli)azometinodiimidów badano w chloroformie, tetrahydrofuranie, dichlorometanie, acetonie, *N*-metylo-2-pirolidonie, acetonitrylu oraz dimetylosulfotlenku. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.3.1.

Tabela 3.3.1. Rozpuszczalność diamin, azometinodiimidów i poliazometinodiimidów.

Związek	Rozpuszczalnik						
	CHCl ₃	THF	CH ₂ Cl ₂	Aceton	NMP	CH ₃ CN	DMSO
DAPhDI-1	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
DAPhDI-2	+ -	+ -	+ -	+ -	++	+ -	++
AZDI-1a	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
AZDI-1b	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
AZDI-1c	+ -	+ -	+ -	+ -	+	+ -	+
AZDI-1d	++	+ -	+ -	+ -	+	+ -	+
AZDI-1e	+	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+
AZDI-1f	++	+	++	+ -	+	+ -	++
AZDI-1g	++	+ -	++	+ -	+	+ -	+
AZDI-1h	++	+	++	+ -	+	+ -	+
AZDI-2a	+ -	+	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
AZDI-2b	++	++	++	+ -	++	+ -	+ -
AZDI-2c	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
AZDI-2d	+ -	+ -	+ -	+ -	++	+ -	++
AZDI-2e	+ -	+ -	+ -	+ -	++	+ -	++
AZDI-2g	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
AZDI-2h	+ -	+ -	+ -	+ -	+	+ -	+ -
PAZDI-1	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
PAZDI-2	+	+ -	+	+ -	+	+ -	+

Rozpuszczono 2,5 mg związku w 1 ml rozpuszczalnika.
 ++ rozpuszczalny w temp. pokojowej, + rozpuszczalny po ogrzaniu, + - częściowo rozpuszczalny po ogrzaniu

Diamina **DAPhDI-1** wykazuje słabą rozpuszczalność i nawet w podwyższonej temperaturze rozpuszcza się jedynie częściowo w badanych rozpuszczalnikach, natomiast diamina **DAPhDI-2** rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w NMP i DMSO. Porównując otrzymane diaminy z opisanymi w literaturze odpowiednikami zawierającymi diimid naftalenowy, można stwierdzić, że diamina **DANDI** wykazuje lepszą rozpuszczalność niż **DAPhDI-1** [69], jednak **DAPhDI-2** jest lepiej rozpuszczalna niż **DANDI-2** [136]. Spośród azometinodiimidów dobrą rozpuszczalnością charakteryzują się związki zawierające podstawniki tiofenowe (**AZDI-1d-f**, **AZDI-2d-e**), przy czym związki otrzymane z **DAPhDI-1** rozpuszczają się lepiej w rozpuszczalnikach niepolarnych, natomiast azometinodiimidy otrzymane z **DAPhDI-2** w rozpuszczalnikach polarnych. Dobrą rozpuszczalność wykazują także otrzymane z **DAPhDI-1** azometinodiimidy zawierające furan (**AZDI-1g**) oraz trifenyloaminę (**AZDI-1h**), jak również otrzymany z **DAPhDI-2** i 4-oktadecyloksybenzaldehydu związek **AZDI-2b**. Poliazometinodiimid rozgałęziony **PAZDI-2** wykazuje lepszą rozpuszczalność niż polimer liniowy **PAZDI-1**. Odwrotną zależność obserwowano dla opisanych w literaturze poliazometinodiimidów zawierających diimid naftalenowy [72].

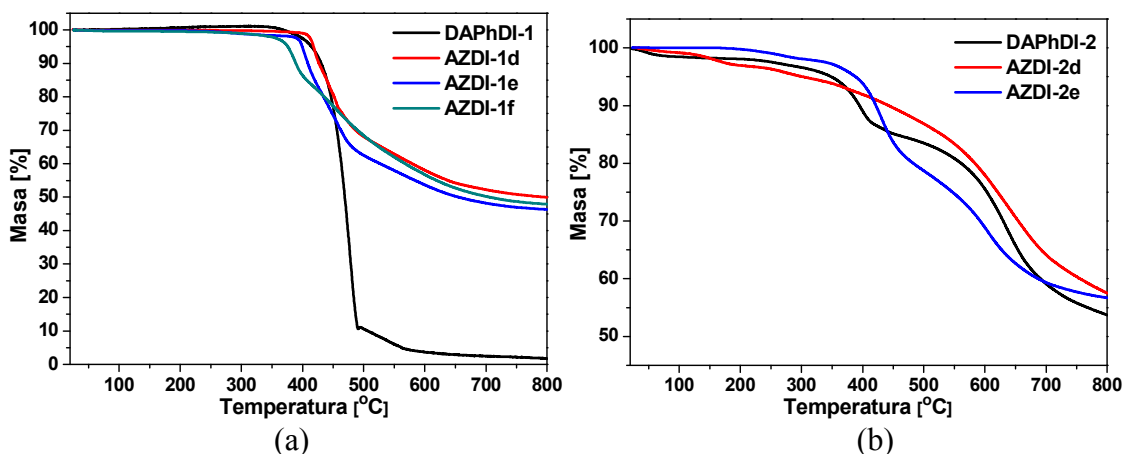
3.3.1. Właściwości termiczne

Właściwości termiczne diaminy **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** oraz otrzymanych z nich (poli)azometinodiimidów przedstawiono w tabeli 3.3.2. Na rys. 3.3.3 przedstawiono termogramy TGA diaminy oraz otrzymanych z nich azometinodiimidów zawierających w strukturze pierścienie tiofenowe, natomiast na rys. 3.3.4 termogramy TGA azometinodiimidów oraz poliazometinodiimidów zawierających w strukturze trifenyloaminę.

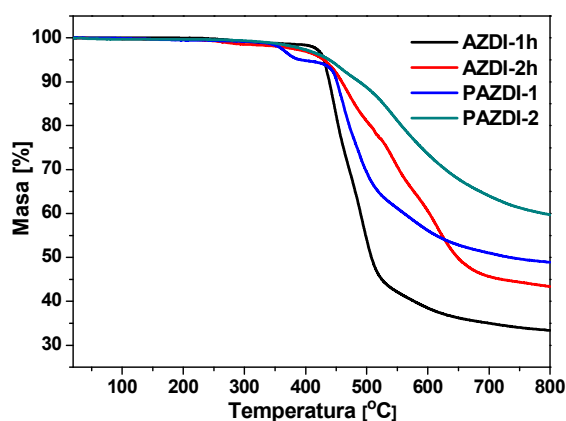
Tabela 3.3.2. Właściwości termiczne diaminy, azometinodiimidów i poliazometinodiimidów.

Związek	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max} [°C]	Pozost. w 800 °C [%]	T _g [°C]	T _t [°C]
DAPhDI-1	416	440	490	5	292	-
DAPhDI-2	349	395	397; 636	54	49	208
AZDI-1a	409	423	458	9	-	-
AZDI-1b	422	429	463	25	-	-
AZDI-1c	415	426	436	43	168	423
AZDI-1d	418	427	419; 453	50	217	403
AZDI-1e	399	409	403; 462	46	176	325
AZDI-1f	376	389	386; 457	48	241	-
AZDI-1g	210	371	408; 503	40	138	-
AZDI-1h	427	436	444; 497	33	216	400,426
AZDI-2a	360	398	450	22	-	-
AZDI-2b	393	414	437; 581	32	-	-
AZDI-2c	436	469	456; 519; 632	46	38	-
AZDI-2d	302	442	371; 626	57	245	-
AZDI-2e	388	422	430; 603	57	196	-
AZDI-2h	430	459	465; 544; 622	43	205	-
PAZDI-1	392	450	360; 460; 567	49	218	-
PAZDI-2	438	486	455; 541	60	-	-

T_{5%}, T_{10%} - temperatury odpowiednio 5% i 10% ubytku masy
T_{max} - temperatura maksymalnej szybkości rozkładu wyznaczona z krzywej DTG
T_g - temperatura zeszklenia
T_t - temperatura topnienia



Rys. 3.3.3. Termogramy TGA azometinodiimidów zawierających podstawniki tiofenowe otrzymanych z **DAPhDI-1** (a) i **DAPhDI-2** (b).



Rys. 3.3.4. Termogramy TGA (poli)azometinodiimidów zawierających TPA.

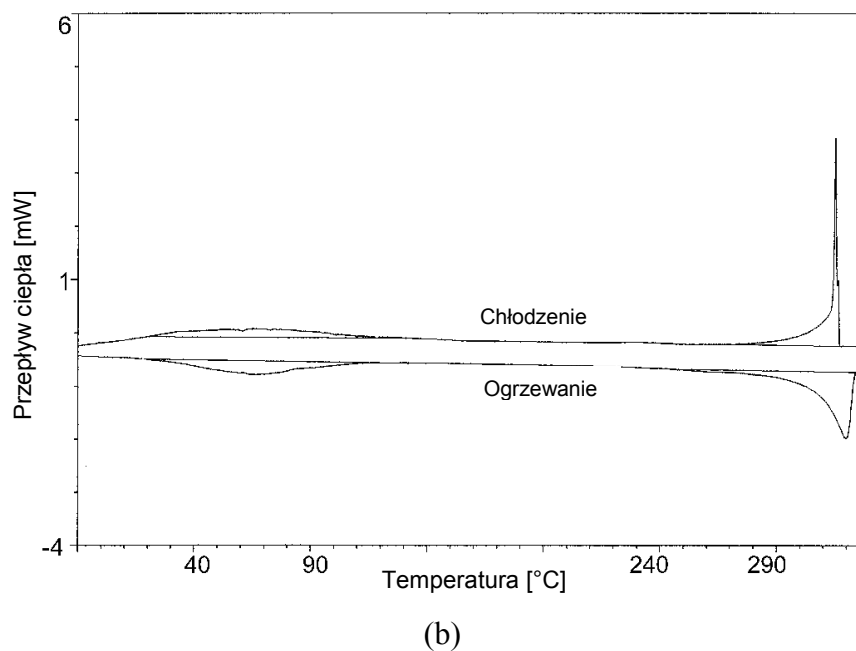
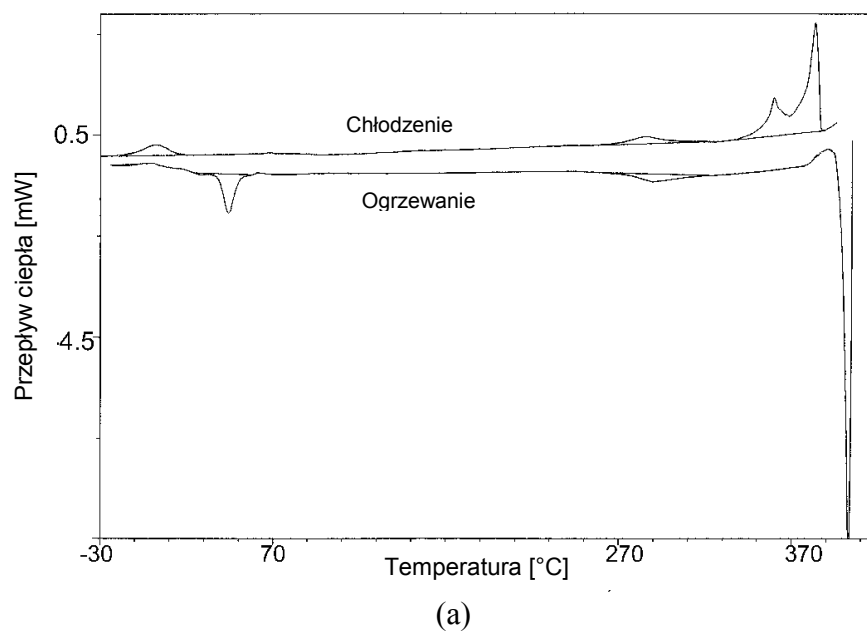
Diamina **DAPhDI-1** charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną niż **DAPhDI-2**, natomiast dla opisanych w literaturze diaminy otrzymanych z dibenzwodnika naftalenowego obserwuje się odwrotną zależność, tj. diamina **DANDI-2**, otrzymana z 1,5-naftalenodiaminy, posiada wyższą temperaturę 5% ubytku masy niż **DANDI**, otrzymana z 2,3,5,6-tetrametylofenylenodiaminy [72,136]. Niezależnie od rodzaju diimidu, diaminy zawierające podstawnik naftalenowy (**DAPhDI-2** i **DANDI-2**) wykazują wyższą procentową pozostałość w temperaturze 800 °C niż ich odpowiedniki z podstawnikiem tetrametylofenylowym [72,136]. Wartości temperatur 5% ubytku masy badanych azometinodiimidów mieszczą się w zakresie 210 – 436 °C, przy czym najwyższą stabilność termiczną wykazuje związek **AZDI-2c**, otrzymany z **DAPhDI-2** i 4-pirydynokarbonylowym, natomiast najniższą stabilność termiczną obserwuje się dla związku **AZDI-1g**, otrzymanego z **DAPhDI-1** i furfuralu. Azometinodiimidy wykazują

w większości wysokie wartości pozostałości w 800 °C, za wyjątkiem **AZDI-1a**, zawierającego podstawnik alkoksylowy z atomami fluoru. Dla **AZDI-1a** wartość ta wynosi 9%, natomiast dla pozostałych azometinodiimidów mieści się w zakresie 22 – 57% i jest najwyższa dla związków **AZDI-2d** i **AZDI-2e**, zawierających podstawniki tiofenowe. Porównując związki otrzymane z **DAPhDI-1** lub **DAPhDI-2** i tych samych aldehydów, nie można określić jednoznacznego wpływu diaminy na stabilność termiczną azometinodiimidów, wartości pozostałości w 800 °C są natomiast wyższe dla związków otrzymanych z **DAPhDI-2**. Opisane w literaturze azometinodiimidy naftalenowe otrzymane z **DANDI-2** również wykazują wyższe pozostałości w 800 °C niż związki otrzymane z **DANDI** [67,68,72,134-136]. Porównując wpływ diimidu na stabilność termiczną, można stwierdzić, że azometinodiimidy otrzymane z **DAPhDI-1** posiadają wyższe wartości $T_{5\%}$ niż ich odpowiedniki otrzymane z **DANDI**, jednak zależności tej nie obserwuje się dla związków otrzymanych z diamin **DAPhDI-2** i **DANDI-2** [67,68,72,76,134-136]. Azometinodiimidy zawierające diimid ftalowy i podstawnik tetrametylofenylowy (**AZDI-1**) wykazują wyższe wartości pozostałości w 800 °C niż ich odpowiedniki zawierające diimid naftalenowy, za wyjątkiem związków otrzymanych z **DAPhDI-1** lub **DANDI** i 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu. W przypadku związków zawierających podstawnik naftalenowy, wartość pozostałości w 800 °C jest niższa dla **AZDI-2** niż dla azometinodiimidów zawierających diimid naftalenowy, otrzymanych z **DANDI-2**, za wyjątkiem związków otrzymanych z 2-tiofenokarboaldehydu, dla których jednak wartości te są bardzo zbliżone. Poliazometinodiimidy **PAZDI-1** i **PAZDI-2** zawierające trifenyloaminę charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną i wykazują wyższe $T_{5\%}$ oraz wyższe wartości pozostałości w 800 °C niż opisane w literaturze odpowiadające im polimery otrzymane z diaminy **DANDI** [72].

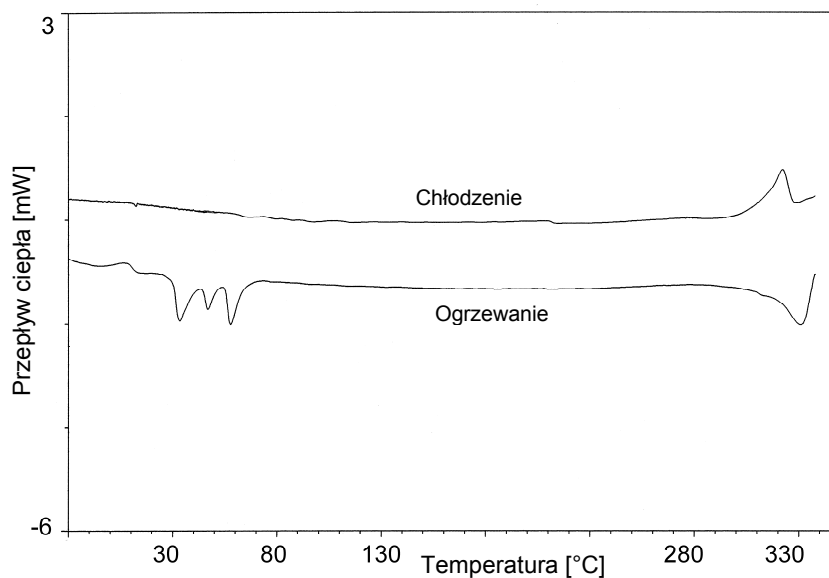
Niektóre azometinodiimidy wykazują właściwości szkieł molekularnych, są to związki otrzymane z następujących aldehydów: 4-pirydynokarboaldehydu (**AZDI-1c** i **AZDI-2c**), 2-tiofenokarboaldehydu (**AZDI-1d** i **AZDI-2d**), 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu (**AZDI-1e** i **AZDI-2e**), 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu (**AZDI-1f**), furfuralu (**AZDI-1g**) oraz 4-(difenylamino)benzaldehydu (**AZDI-1h** i **AZDI-2h**). Temperatury zeszklenia azometinodiimidów mieszczą się w zakresie 38 – 245 °C. Diaminy **DAPhDI-1** oraz **DAPhDI-2** również wykazują temperatury zeszklenia, wynoszące odpowiednio 292 i 49 °C. W przypadku polimerów, temperaturę

zeszklenia obserwuje się na termogramie DSC jedynie dla poliazometinodiimidu liniowego (**PAZDI-1**) i wynosi ona 218 °C.

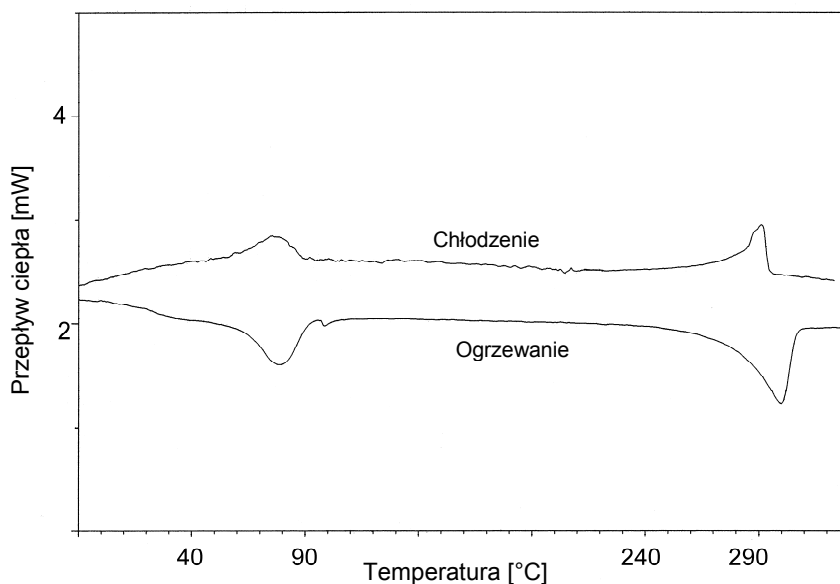
Azometinodiimidy zawierające łańcuchy alkoksyłowe (**AZDI-1a**, **AZDI-1b**, **AZDI-2a**, **AZDI-2b**) wykazują właściwości ciekłokrystaliczne. Na rys. 3.3.5 oraz rys. 3.3.6 przedstawiono termogramy DSC tych związków, natomiast w tabeli 3.3.3 temperatury i entalpie przejść fazowych.



Rys. 3.3.5. Termogramy DSC zarejestrowane podczas ogrzewania i chłodzenia **AZDI-1a** (a) oraz **AZDI-1b** (b).



(a)



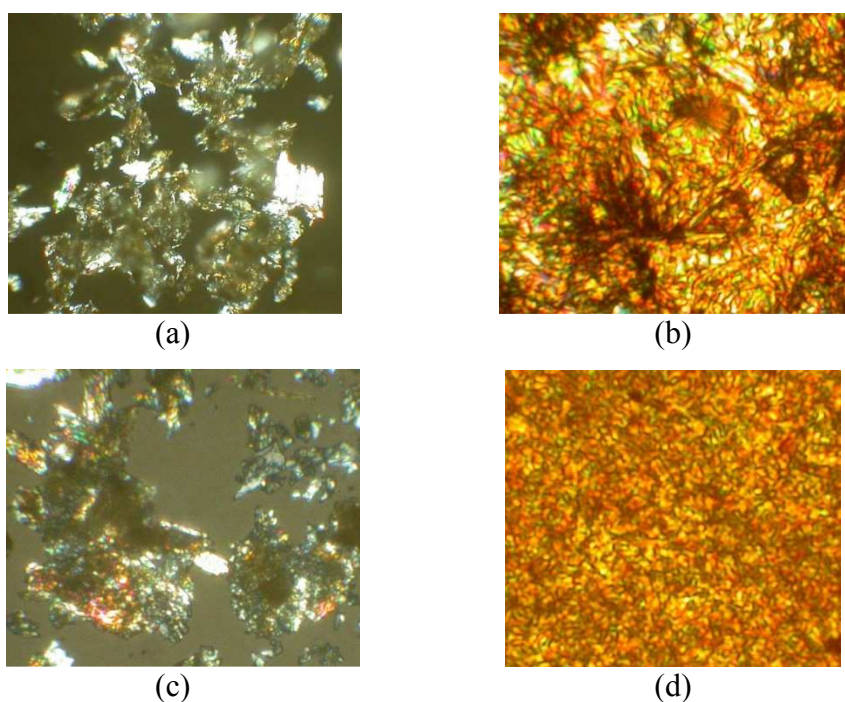
(b)

Rys. 3.3.6. Termogramy DSC zarejestrowane podczas ogrzewania i chłodzenia AZDI-2a (a) oraz AZDI-2b (b).

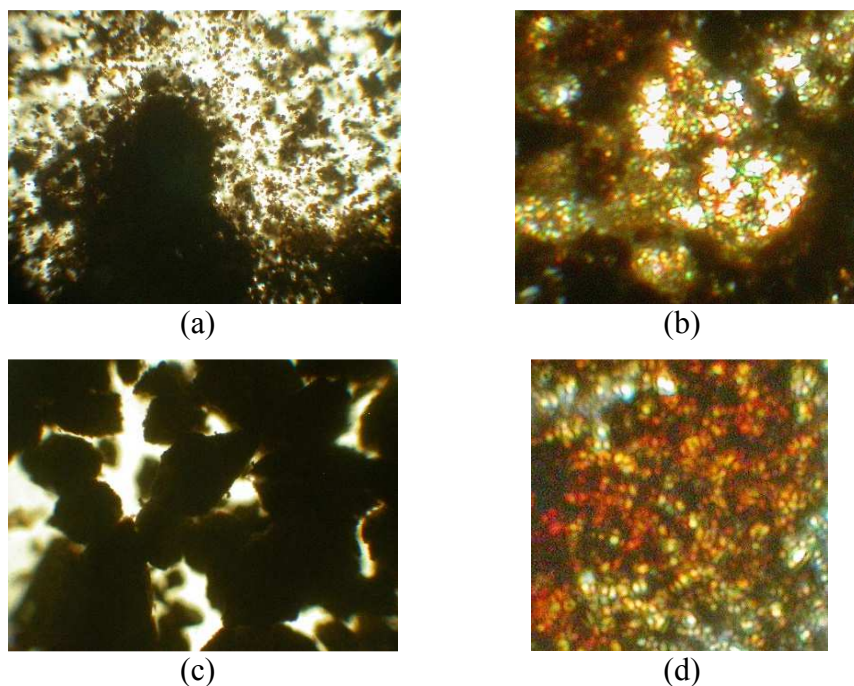
Tabela 3.3.3. Temperatury oraz entalpie przejść fazowych azometinodiimidów.

Związek	Szybkość ogrzewania / chłodzenia [°C/min]	T [°C] (ΔH [J/g])	
		Ogrzewanie	Chłodzenie
AZDI-1a	10/10	43,8 (5,2), 288,9 (3,7), 402,8 (34,9)	383,4 (-21,3), 285,7 (-3,1), 1,5 (-4,2)
AZDI-1b	5/5	70 (23,3), 319,6 (37)	314,9 (-28,2), 65,3 (-22,5)
AZDI-2a	10/2	57 (7,2), 330 (7,4)	322 (-4,7)
AZDI-2b	10/5	77,8 (8,2), 300 (14,4)	291 (-12,6), 75,3 (-8,2)

Związek **AZDI-1a** posiada dwie mezofazy, natomiast pozostałe ciekłokrystaliczne azometinodiimidy jedną mezofazę, w szerokim zakresie temperatur wynoszącym: 44 – 403 °C ($\Delta T = 359$ °C) dla **AZDI-1a**, 70 – 320 °C ($\Delta T = 250$ °C) dla **AZDI-1b**, 57 – 330 °C ($\Delta T = 273$ °C) dla **AZDI-2a** oraz 78 – 300 °C ($\Delta T = 222$ °C) dla **AZDI-2b**. Opisane w literaturze analogiczne azometinodiimidy otrzymane z diaminy **DANDI** również są ciekłokrystaliczne, natomiast związki otrzymane z **DANDI-2** nie wykazują takich właściwości [69,136]. Azometinodiimidy zawierające fluor w łańcuchu alkoksylowym posiadają wyższe temperatury izotropizacji niż ich odpowiedniki zawierające podstawnik oktadecylofenylowy. Podobną zależność obserwuje się dla związków otrzymanych z **DANDI** [69]. Porównując wpływ rodzaju diaminy na właściwości ciekłokrystaliczne związków zawierających ten sam podstawnik alkoksylowy, można stwierdzić, że najwyższe temperatury izotropizacji wykazują związki otrzymane z **DAPhDI-1**, natomiast najniższe – azometinodiimidy otrzymane z **DANDI** [69]. W celu potwierdzenia obecności faz ciekłokrystalicznych wykonano również zdjęcia tekstur LC za pomocą optycznego mikroskopu polaryzacyjnego. Na rys. 3.3.7 i 3.3.8 przedstawiono przykładowe zdjęcia POM.



Rys. 3.3.7. Zdjęcia tekstur LC **AZDI-1a** w 27 °C (a) i w 300 °C (b), **AZDI-1b** w 25 °C (c) i w 300 °C (d) wykonane za pomocą POM.



Rys. 3.3.8. Zdjęcia tekstur LC **AZDI-2a** w 25 °C (a) i w 290 °C (b), **AZDI-2b** w 25 °C (c) i w 280 °C (d) wykonane za pomocą POM.

3.3.2. Właściwości optyczne

Absorpcję w zakresie UV-Vis oraz fotoluminescencję otrzymanych diaminy, azometinodiimidów oraz poliazometinodiimidów badano w roztworze z zastosowaniem chloroformu i *N*-metylo-2-pirolidonu jako rozpuszczalników oraz w postaci blend z PMMA. Dla wybranych związków, wykazujących wysoką intensywność fluorescencji, zmierzono wydajność kwantową fluorescencji w roztworach oraz blendach. Dla związków **AZDI-2a** i **AZDI-2b** zmierzono czasy zaniku fluorescencji w blendach z PMMA.

3.3.2.1. Absorpcja w zakresie UV-Vis

W tabeli 3.3.4 przedstawiono właściwości absorpcyjne diaminy oraz otrzymanych z niej poli(azometinodiimidów), natomiast w tabeli 3.3.5 właściwości absorpcyjne diaminy **DAPhDI-2** oraz azometinodiimidów **AZDI-2**. Widma absorpcyjne diaminy przedstawiono na rys. 3.3.9, natomiast przykładowe widma azometinodiimidów na rys. 3.3.10.

Tabela 3.3.4. Właściwości absorpcyjne UV-Vis diaminy **DAPhDI-1** oraz otrzymanych z niej azometinodiimidów i poliazometinodiimidów.

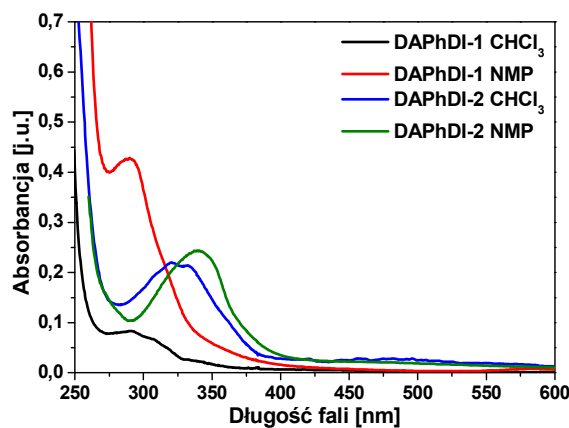
Związek	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Blenda ^b
	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]
DAPhDI-1	290	-	290	-	-
AZDI-1a	273 319	61630 12020	275 326	- -	351
AZDI-1b	277 320	56290 12710	279 326	- -	346
AZDI-1c	319 352	- -	324 351	- -	-
AZDI-1d	264 289 350	31610 32950 -	267 290 350	31870 37640 -	350
AZDI-1e	355	44090	354	48680	343
AZDI-1f	298 350	28450 -	301 350	23600 -	335
AZDI-1g	276	34530	278	-	-
AZDI-1h	295 362	27610 56230	293 359	31940 70400	354
PAZDI-1	338 382	- -	338 380	- -	332
PAZDI-2	377	-	376	-	337

^ac = 1·10⁻⁵ mol/dm³
^bc = 1% w PMMA

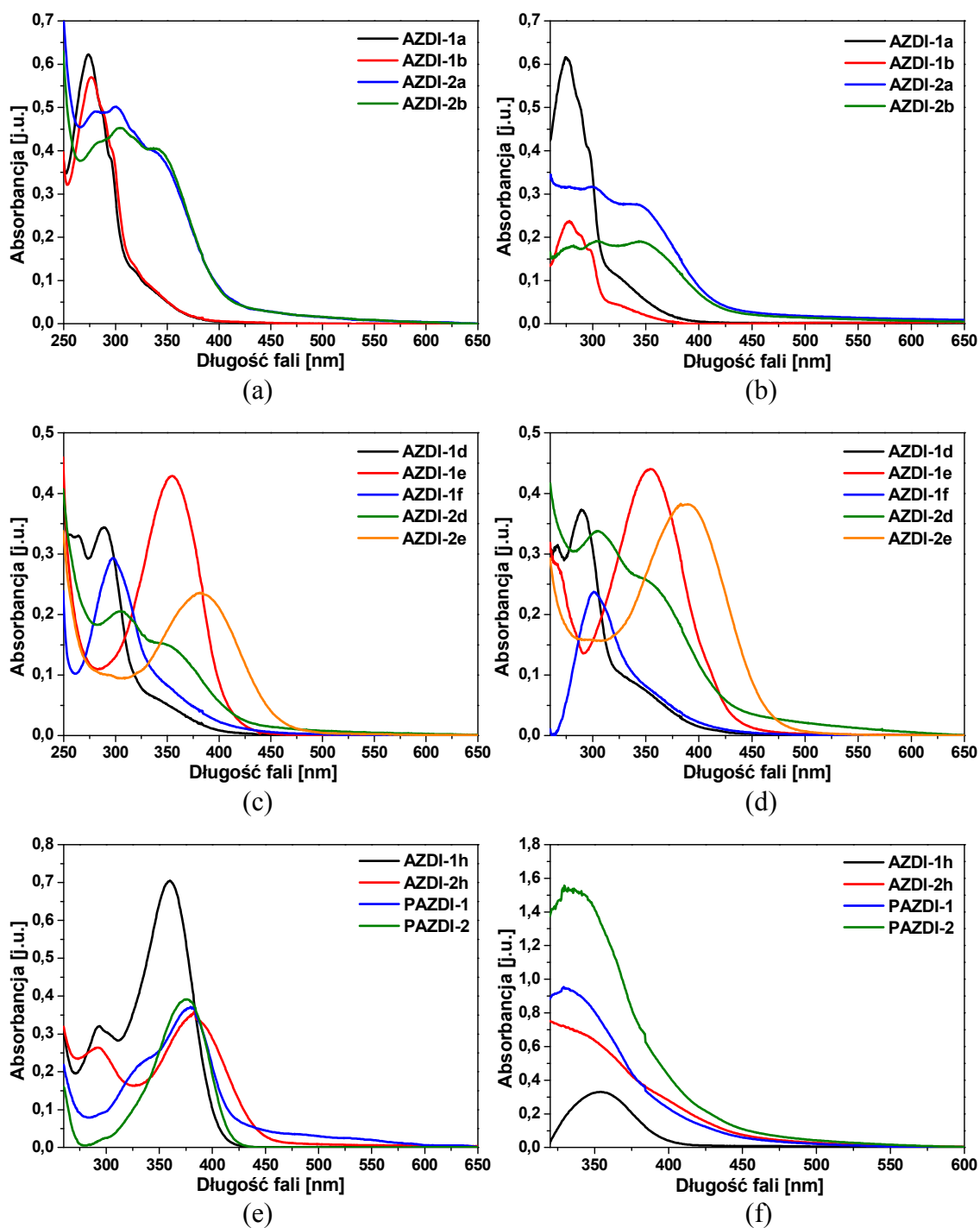
Tabela 3.3.5. Właściwości absorpcyjne UV-Vis diaminy **DAPhDI-2** oraz otrzymanych z niej azometinodiimidów.

Związek	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Blenda ^b
	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ _{maks.} [nm]
DAPhDI-2	320 332	- -	340	24920	-
AZDI-2a	280 300 319 340	- - - -	279 300 342	- - -	-
AZDI-2b	282 305 319 341	43480 46790 44200 41850	281 304 345	- - -	-
AZDI-2c	298 354	- -	296 351	- -	319
AZDI-2d	305 351	- -	305 358	35360 26260	340 356 377
AZDI-2e	384	-	389	39840	368
AZDI-2g	274	-	-	-	342
AZDI-2h	296 385	24840 36750	293 383	26100 35450	348

^ac = 1·10⁻⁵ mol/dm³
^bc = 1% w PMMA



Rys. 3.3.9. Widma absorpcyjne UV-Vis diamin **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** w różnych rozpuszczalnikach.



Rys. 3.3.10. Widma absorpcyjne UV-Vis azometinodiimidów zawierających łańcuchy alkoksyłowe w CHCl_3 (a) i NMP (b), azometinodiimidów zawierających pierścienie tiofenowe w CHCl_3 (c) i NMP (d) oraz azometinodiimidów zawierających TPA w NMP (e) i blendach z PMMA (f).

Dla diaminy **DAPhDI-1** widoczne jest jedno pasmo absorpcji z maksimum absorpcji λ_{maks} przy ok. 290 nm, natomiast w przypadku diaminy **DAPhDI-2** obserwuje się pasmo absorpcji z λ_{maks} przy 340 nm w NMP i dwoma maksimumami absorpcji przy 320 i 332 nm

w CHCl_3 . Azometinodiimidy otrzymane z **DAPhDI-1** wykazują w roztworze w większości jedno główne pasmo absorpcji z λ_{maks} w zakresie 264 – 355 nm, jedynie związek **AZDI-1h** zawierający w strukturze trifenyloaminę wykazuje dwa pasma absorpcji z λ_{maks} przy ok. 295 nm i ok. 360 nm. Dla azometinodiimidów otrzymanych z **DAPhDI-2** obserwuje się jedno lub dwa pasma absorpcji z λ_{maks} w zakresie 274 – 389 nm. Zauważyć można batochromowe przesunięcie pasm absorpcji związków **AZDI-1e** oraz **AZDI-2e**, zawierających bitiofen, w stosunku do **AZDI-1d**, **AZDI-2d** oraz **AZDI-1f**, zawierających w strukturze tiofen lub EDOT (rys. 3.3.10 (c) i (d)). Na widmach absorpcyjnych poliazometinodiimidów, zawierających w strukturze trifenyloaminę, widoczne jest jedno pasmo absorpcji z dwoma maksimumami absorpcji przy 338 nm i ok. 380 nm dla **PAZDI-1** lub jednym maksimum absorpcji przy ok. 375 nm dla **PAZDI-2**. Pasma te przesunięte jest batochromowo w stosunku do zawierającego TPA azometinodiimidu **AZDI-1h** (rys. 3.3.10 (e)). Niezależnie od polarności rozpuszczalnika maksima absorpcji badanych związków mają zbliżone wartości, nie obserwuje się więc efektu solwatochromowego. Na widmach absorpcyjnych otrzymanych (poli)azometinodiimidów w blendach z PMMA widoczne jest jedno pasmo absorpcji z λ_{maks} w zakresie 308 – 377 nm. W odróżnieniu od roztworu, w blendach obserwuje się hipsokromowe przesunięcie maksimum absorpcji polimerów **PAZDI-1** i **PAZDI-2** w stosunku do małocząsteczkowego związku **AZDI-1h** (rys. 3.3.10 (f)).

3.3.2.2. Fotoluminescencja

Właściwości fotoluminescencyjne diamin **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** oraz otrzymanych z nich (poli)azometinodiimidów badano, stosując różne długości fali wzbudzenia (λ_{wzb}) oraz, dla związków dobrze rozpuszczalnych, dwa stężenia roztworu, tj. 10^{-4} i 10^{-5} mol/dm³. Właściwości emisyjne **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** oraz otrzymanych z nich azometinodiimidów i poliazometinodiimidów przedstawiono w tabeli 3.3.6. Na rys. 3.3.11 przedstawiono przykładowe widma emisyjne.

Tabela 3.3.6. Właściwości fluorescencyjne diamin oraz otrzymanych z nich (poli)azometinodiimidów.

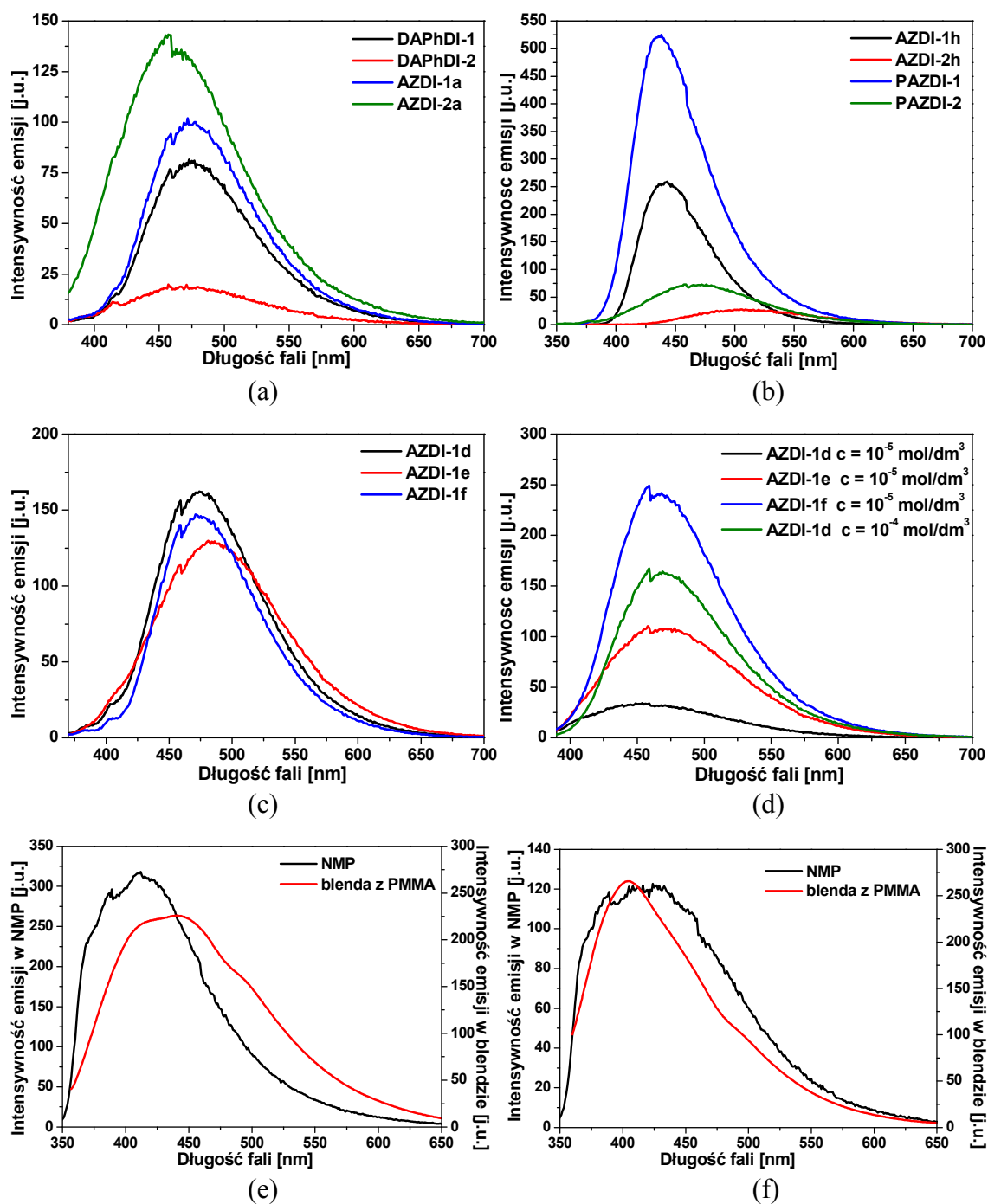
Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			290	320	340	350	360	370	380	410	450
DAPhDI-1	CHCl ₃ ^a	-	-	-	482	482	482	482	482	532	-
	NMP	1·10 ⁻⁴	440	464	471	474	474	474	474	552	565
		1·10 ⁻⁵	433	464	470	474	474	474	475	482	-
	PMMA ^b	-	nb [*]	nb	456	nb	463	nb	nb	nb	nb
AZDI-1a	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	-	-	465	465	465	465	465	-	-
	NMP ^a	-	-	472	473	473	474	474	476	480	-
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	461	467	nb	nb	nb
AZDI-1b	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	-	514	514	514	514	514	514	524	532
	NMP ^a	-	-	467	473	474	476	476	475	488	-
	PMMA ^b	-	nb	nb	nb	nb	458	463	nb	nb	nb
AZDI-1c	NMP ^a	-	-	405	448	468	468	475	482	504	542
AZDI-1d	CHCl ₃	1·10 ⁻⁵	-	-	-	452	450	450	459	468	-
	NMP	1·10 ⁻⁴	-	470	475	475	475	475	477	480	518
		1·10 ⁻⁵	-	468	471	474	474	474	477	482	-
	PMMA ^b	-	nb	nb	435	nb	458	nb	465	495	nb
AZDI-1e	CHCl ₃	1·10 ⁻⁵	-	460	468	473	472	473	473	472	-
	NMP	1·10 ⁻⁴	456	471	478	478	478	478	476	479	-
		1·10 ⁻⁵	455	464	479	481	484	485	485	488	518
	PMMA ^b	-	nb	nb	420	nb	438	nb	461	493	nb
AZDI-1f	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	-	470	474	476	475	472	469	474	532
		1·10 ⁻⁵	-	467	468	468	469	469	467	478	519
	NMP	1·10 ⁻⁴	-	473	474	474	476	477	477	481	-
		1·10 ⁻⁵	-	472	473	472	473	474	475	478	-
	PMMA ^b	-	nb	nb	435	nb	458	nb	467	493	nb
AZDI-1g	NMP ^a	-	-	-	453	470	470	470	481	507	547
	PMMA ^b	-	nb	nb	435	435	438	447	460	468	nb

Tabela 3.3.6. cd.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]								
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]								
			290	320	340	350	360	370	380	410	450
AZDI-1h	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	500	500	500	500	500	502	500	498	519
		1·10⁻⁵	505	503	503	505	504	504	505	503	-
	NMP	1·10 ⁻⁴	440	440	442	442	442	441	445	483	-
		1·10⁻⁵	438	440	440	440	440	443	455	478	-
PMMA ^b	-	nb	nb	445	nb	450	nb	457	nb	nb	
PAZDI-1	CHCl ₃ ^a	-	471	466	471	470	473	469	470	460	-
	NMP ^a	-	436	437	437	437	436	434	436	488	-
	PMMA ^b	-	nb	nb	442	nb	446	nb	453	nb	nb
PAZDI-2	CHCl ₃ ^a	-	457	459	462	462	462	463	462	475	-
	NMP ^a	-	435	456	471	472	472	472	477	488	-
	PMMA ^b	-	nb	nb	440	nb	450	nb	453	nb	nb
DAPhDI-2	CHCl ₃ ^a	-	509	507	507	506	506	506	506	507	525
	NMP	1·10 ⁻⁴	-	431	431	431	431	453	496	515	532
		1·10⁻⁵	-	-	448	456	465	471	480	497	519
PMMA ^b	-	nb	nb	396	nb	438	445	451	nb	502	
AZDI-2a	CHCl ₃ ^a	-	527	527	527	527	527	527	527	523	522
		-	554	554	554	554	554	562	562	561	560
	NMP ^a	-	-	454	466	473	478	478	478	500	516
PMMA ^b	-	nb	nb	403	nb	435	448	458	nb	507	
AZDI-2b	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	528	528	523	524
									562	565	
	NMP ^a	-	-	-	459	472	473	473	481	503	518
PMMA ^b	-	nb	nb	402	nb	412	438	455	nb	506	
AZDI-2c	CHCl ₃ ^a	-	422	430	429	430	430	430	430	-	-
	NMP ^a	-	450	450	450	450	450	450	450	-	-
	PMMA ^b	-	nb	nb	408	415	446	452	457	470	nb

Tabela 3.3.6. cd.

Związek	Medium	Stężenie [mol/dm ³]	$\lambda_{em.}$ [nm]									
			$\lambda_{wzb.}$ [nm]									
			290	320	340	350	360	370	380	410	450	
AZDI-2d	CHCl ₃ ^a	-	521	521	521	521	521	521	521	521	521	521
	NMP	1·10 ⁻⁴	562	562	562	562	562	562	562	562	562	563
AZDI-2e	NMP	1·10 ⁻⁴	-	413	415	439	455	460	493	532	548	
AZDI-2g	NMP	1·10 ⁻⁴	-	-	456	456	470	478	478	516	545	
AZDI-2g	CHCl ₃ ^a	-	458	458	458	458	458	458	458	458	-	-
	NMP ^a	-	-	427	427	426	433	446	467	504	536	
AZDI-2h	CHCl ₃	1·10 ⁻⁴	512	512	512	513	512	518	518	-	564	
		1·10 ⁻⁵	511	511	509	510	510	509	514	-	-	
	NMP	1·10 ⁻⁴	511	503	506	506	510	512	516	-	560	
		1·10 ⁻⁵	-	500	505	505	505	502	505	-	-	
	PMMA ^b	-	nb	nb	434	440	445	451	456	494	nb	
^a pomiar jakościowy, ^b blenda z PMMA, c = 1%, *nie badano Pogrubioną czcionką oznaczono najwyższą intensywność emisji												



Rys. 3.3.11. Widma emisyjne diamin oraz azometinodiimidów zawierających łańcuchy alkoksyłowe w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 370$ nm (a), azometinodiimidów oraz poliazometinodiimidów zawierających TPA w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm (b), azometinodiimidów zawierających pierścienie tiofenowe w NMP przy $\lambda_{wzb.} = 360$ nm (c) i w CHCl₃ przy $\lambda_{wzb.} = 380$ nm (d), AZDI-2a w NMP i blendzie z PMMA przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm (e) oraz AZDI-2b w NMP i blendzie z PMMA przy $\lambda_{wzb.} = 340$ nm (f).

Diamina **DAPhDI-1** oraz związki **AZDI-1** i **PAZDI** wykazują w roztworze fluorescencję z maksimum emisji ($\lambda_{em.}$) o najwyższej intensywności w zakresie 437 – 514 nm, co odpowiada światłu o barwie niebieskiej lub zielonej. **DAPhDI-2** i azometinodiimidy **AZDI-2** emitują w roztworze światło z $\lambda_{em.}$ o najwyższej intensywności w zakresie 413 – 565 nm (barwa fioletowa, niebieska lub zielona). Najwyższą intensywność fluorescencji wykazuje otrzymany z **DAPhDI-1** azometinodiimid zawierający w strukturze trifenyloaminę (**AZDI-1h**) oraz odpowiadający mu polimer liniowy **PAZDI-1**. Otrzymane z diaminy **DAPhDI-2** azometinodiimidy zawierające łańcuchy alkoksylowe **AZDI-2a** i **AZDI-2b**, a także związek **AZDI-2g**, zawierający furan, wykazują wyższą intensywność fluorescencji niż ich odpowiedniki otrzymane z **DAPhDI-1**, natomiast w przypadku związków zawierających tiofen, bitiofen lub TPA, wyższą intensywność emisji obserwuje się dla **AZDI-1d**, **AZDI-1e** oraz **AZDI-1h** niż dla pochodnych diaminy **DAPhDI-2**. Rys. 3.3.11 (a) przedstawia widma emisyjne diamin **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** oraz azometinodiimidów **AZDI-1a** i **AZDI-2a**, natomiast na rys. 3.3.11 (b) przedstawiono widma (poli)azometinodiimidów zawierających TPA. Dla większości (poli)azometinodiimidów najwyższą intensywność fluorescencji obserwuje się przy długości fali wzbudzenia w zakresie 340 – 380 nm. Diaminy oraz azometinodiimidy i poliazometinodiimidy wykazują w większości wyższą intensywność fluorescencji w roztworze w NMP niż w chloroformie, za wyjątkiem związku **AZDI-1f**, zawierającego EDOT, oraz **AZDI-2c**, zawierającego furan (rys. 3.3.11 (c) i (d)). Azometinodiimidy **AZDI-1g** oraz **AZDI-2e** nie wykazują emisji w $CHCl_3$. Diaminy **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** charakteryzują się wyższą intensywnością emisji w roztworze w NMP o niższym stężeniu (10^{-5} mol/dm³). Zjawisko stężeniowego wygaszania fluorescencji obserwuje się również dla otrzymanych z **DAPhDI-1** azometinodiimidów zawierających tiofen (**AZDI-1d**), (rys. 3.3.11 (d)) bitiofen (**AZDI-1e**), EDOT (**AZDI-1f**) lub TPA (**AZDI-1h**) w obydwu rozpuszczalnikach, natomiast azometinodiimidy **AZDI-1a** i **AZDI-1b**, zawierające łańcuchy alkoksylowe, wykazują w $CHCl_3$ fluorescencję jedynie w roztworze o stężeniu 10^{-4} mol/dm³. W przypadku azometinodiimidów otrzymanych z **DAPhDI-2**, dla których badano właściwości fotoluminescencyjne w zależności od stężenia roztworu, tj. **AZDI-2b** w $CHCl_3$, **AZDI-2d** i **AZDI-2e** w NMP oraz **AZDI-2h** w obydwu rozpuszczalnikach wyższa intensywność emisji występuje dla roztworów o wyższym stężeniu. W blendach z PMMA diaminę oraz (poli)azometinodiimidy emitują światło o barwie fioletowej lub niebieskiej. **DAPhDI-1** oraz azometinodiimidy **AZDI-1**

i polimery **PAZDI** wykazują fluorescencję z maksimum emisji o najwyższej intensywności w zakresie 420 – 463 nm. Dla diaminy **DAPhDI-2** i otrzymanych z niej azometinodiimidów λ_{em} mieści się w zakresie 396 – 434 nm i jest hipsochromowe przesunięcie w porównaniu z **DAPhDI-1** i **AZDI-1**. Związki **AZDI-1c**, **AZDI-2d**, **AZDI-2e** i **AZDI-2g** nie wykazują fluorescencji w blendach z PMMA. Większość (poli)azometinodiimidów, za wyjątkiem **AZDI-1h** i **PAZDI-1**, zawierających TPA, wykazuje hipsochromowe przesunięcie λ_{em} w blendach w stosunku do roztworów w NMP. Na rys. 3.3.11 (e) i (f) przedstawiono odpowiednio widma emisyjne **AZDI-2a** i **AZDI-2b** w roztworze w NMP oraz w blendach z PMMA. W tabeli 3.3.7 przedstawiono przesunięcia Stokesa, obliczone dla λ_{em} o największej intensywności emisji.

Tabela 3.3.7. Przesunięcia Stokesa diamin, azometinodiimidów oraz poliazometinodiimidów.

Związek	Przesunięcie Stokesa $\Delta\nu$ [cm ⁻¹]		
	CHCl ₃	NMP	Blenda z PMMA ^a
DAPhDI-1	13740	13390 ^b	-
AZDI-1a	9840 ^c	9580	6800
AZDI-1b	11790 ^c	9670	7300
AZDI-1c	-	7740	-
AZDI-1d	6780 ^b	7470 ^b	5580
AZDI-1e	7030 ^b	7590 ^b	5340
AZDI-1f	7160 ^b	7430 ^b	6860
AZDI-1g	-	14690	-
AZDI-1h	7820 ^b	5130 ^b	6030
PAZDI-1	4900	3430	7500
PAZDI-2	4880	5410	7600
DAPhDI-2	10740	7910 ^b	-
AZDI-2a	10250	8320	-
AZDI-2b	10240 ^c	7840	-
AZDI-2c	4550	6270	6840
AZDI-2d	9300	3720 ^c	-
AZDI-2e	-	3780 ^c	-
AZDI-2g	14660	-	-
AZDI-2h	6440 ^c	6350 ^c	5690

^ac = 1%
^bc = 1 · 10⁻⁵ mol/dm³
^cc = 1 · 10⁻⁴ mol/dm³

Najwyższe wartości przesunięć Stokesa wykazują w roztworze związki otrzymane z furfuralu (**AZDI-1g** i **AZDI-2g**), natomiast natomiast w blendach polimery **PAZDI-1** i **PAZDI-2**. Dla dobrze rozpuszczalnych azometinodiimidów charakteryzujących się wysoką intensywnością fotoluminescencji zmierzono wydajność kwantową fluorescencji

przy długości fali wzbudzenia i emisji odpowiadającym najwyższej intensywności fluorescencji. W tabeli 3.3.8 przedstawiono wartości wydajności kwantowych fluorescencji w roztworach i blendach z PMMA.

Tabela 3.3.8. Wydajności kwantowe azometinodiimidów.

Związek	Medium	$\lambda_{\text{wzb.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em.}}$ [nm]	Wydajność kwantowa [%]
AZDI-1d	CHCl ₃ ^a	380	459	5,53
	NMP ^b	380	477	0,35
	PMMA ^c	340	435	3,17
AZDI-1e	CHCl ₃ ^a	380	473	0,58
	NMP ^b	410	479	0,75
	PMMA ^c	340	420	3,00
AZDI-1f	CHCl ₃ ^a	380	467	0,88
	NMP ^b	380	477	0,58
	PMMA ^c	340	435	2,20
AZDI-1h	CHCl ₃ ^a	350	505	0,90
	NMP ^b	320	440	1,03
	PMMA ^c	360	450	4,03
^a c = 1 · 10 ⁻⁵ mol/dm ³ ^b c = 1 · 10 ⁻⁴ mol/dm ³ ^c c = 1%				

Badane związki wykazują niskie wydajności kwantowe, w zakresie 0,35 – 5,53%. Dla azometinodiimidów **AZDI-2a** i **AZDI-2b** zmierzono czasy zaniku fluorescencji w blendach z PMMA przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{\text{wzb.}} = 405$ nm. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.3.9.

Tabela 3.3.9. Czasy zaniku fluorescencji azometinodiimidów w blendach z PMMA.

Związek	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
AZDI-2a	0,31	2,51
AZDI-2b	0,58	4,64

3.3.3. Właściwości elektrochemiczne

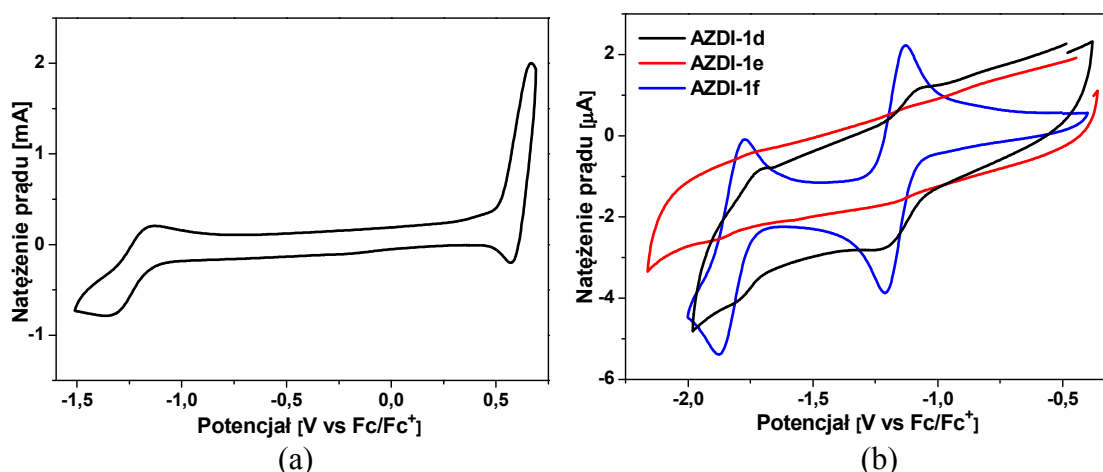
Właściwości elektrochemiczne azometinodiimidów **AZDI-1a** i **AZDI-1b** badano z zastosowaniem elektrody platynowej jako elektrody pracującej, dla azometinodiimidów **AZDI-1d-f** i **AZDI-1h** oraz polimerów **PAZDI-1** i **PAZDI-2** stosowano elektrodę z węgla szklatego, natomiast w przypadku związków **AZDI-1c** oraz **AZDI-1g** elektrodą pracującą była płytka szklana pokryta ITO i warstwą badanego związku. Właściwości elektrochemiczne azometinodiimidów otrzymanych z **DAPhDI-2** badano również w postaci cienkich warstw związków naniesionych na ITO, jedynie dla związków

AZDI-2a i AZDI-2b stosowano elektrodę z węgla szklanego. Tabela 3.3.10 przedstawia potencjały utleniania i redukcji oraz wyznaczone poziomy energetyczne HOMO i LUMO oraz przerwy energetyczne, natomiast przykładowe woltamperogramy cykliczne przedstawiono na rys. 3.3.12.

Tabela 3.3.10. Właściwości elektrochemiczne azometinodiimidów i poliazometinodiimidów.

Związek	$E_{\text{utl.1}}$ [V]	$E_{\text{utl.2}}$ [V]	$E_{\text{red.1}}$ [V]	$E_{\text{red.2}}$ [V]	$E_{\text{utl.(onset)}}$ [V]	$E_{\text{red.(onset)}}$ [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	E_{g} [eV]
AZDI-1a	0,71	-	-1,24	-	0,62	-1,05	-5,72	-4,05	1,67
AZDI-1b	0,69	-	-1,28	-	0,58	-1,08	-5,68	-4,02	1,66
AZDI-1c	0,53	1,08	-1,29	-1,86	0,30	-0,97	-5,40	-4,13	1,26
AZDI-1d	-	-	-1,21	-1,78	0,45	-1,10	-5,55	-4,00	1,55
AZDI-1e	-	-	-1,18	-1,87	0,30	-1,08	-5,40	-4,02	1,38
AZDI-1f	-	-	-1,21	-1,87	0,53	-1,05	-5,63	-4,05	1,58
AZDI-1g	0,71	-	-1,27	-1,91	0,36	-1,08	-5,46	-4,02	1,44
AZDI-1h	0,66	-	-1,32	-	0,50	-1,05	-5,60	-4,05	1,55
PAZDI-1	0,82	-	-1,30	-	0,58	-1,12	-5,68	-3,98	1,70
PAZDI-2	0,74	-	-1,19	-	0,56	-1,07	-5,66	-4,03	1,63
AZDI-2a	0,52	-	-1,35	-1,94	0,46	-1,23	-5,56	-3,87	1,69
AZDI-2b	-	-	-1,52	-2,19	0,86	-1,23	-5,96	-3,87	2,09
AZDI-2d	0,56	1,05	-1,34	-2,03	0,32	-1,06	-5,42	-4,04	1,38
AZDI-2e	1,01	1,40	-1,33	-1,85	0,34	-1,05	-5,44	-4,05	1,39
AZDI-2g	1,22	-	-1,34	-1,82	0,84	-1,08	-5,94	-4,02	1,92
AZDI-2h	0,60	-	-1,23	-1,83	0,33	-1,12	-5,43	-3,98	1,45

$E_{\text{HOMO}} = -5,1 - E_{\text{utl.(onset)}}$
 $E_{\text{LUMO}} = -5,1 - E_{\text{red.(onset)}}$
 $E_{\text{g}} = E_{\text{utl.(onset)}} - E_{\text{red.(onset)}}$



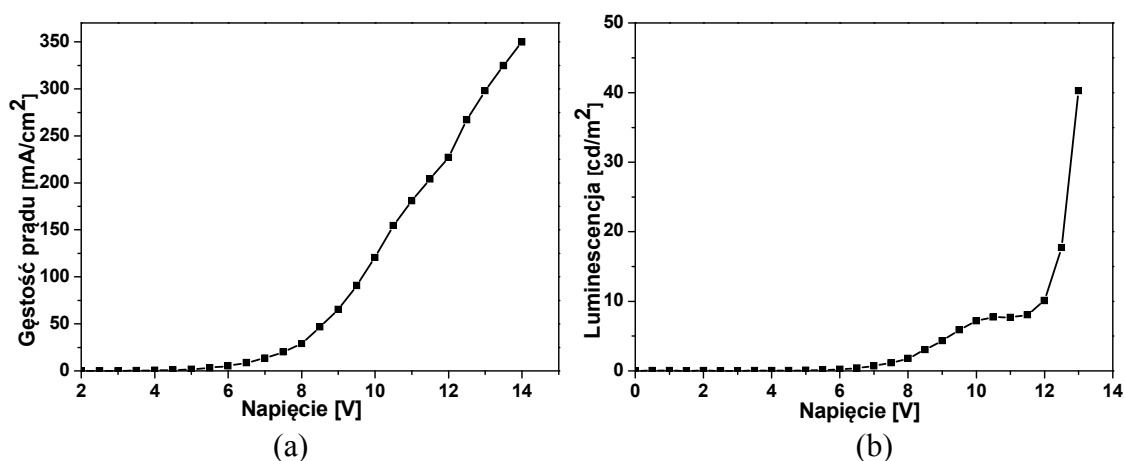
Rys. 3.3.12. Woltamperogram CV AZDI-1h w CH_2Cl_2 (a) oraz woltamperogramy CV azometinodiimidów zawierających podstawniki tiofenowe w CH_3CN (b).

Azometinodiimid i poliazometinodiimid ulegają odwracalnej redukcji z utworzeniem anionorodnika zlokalizowanego na pierścieniu ftalowym według mechanizmu zaproponowanego przez Hsiao i in. [138]. Potencjały redukcji mają zbliżone wartości ($E_{\text{red.}(onset)}$) w zakresie od -1,23 do -0,97 V), można więc zauważyć, że rodzaj podstawnika ma niewielki wpływ na energię poziomu LUMO. (Poli)azometinodiimidy otrzymane z diamin **DAPhDI-1** i **DAPhDI-2** ulegają redukcji trudniej niż ich odpowiedniki zawierające diimid naftalenowy opisane w literaturze [67-70,72,135]. Badane (poli)azometinodiimidy ulegają także utlenianiu ($E_{\text{utl.}(onset)}$) w zakresie od 0,30 do 0,86 V), jednak jedynie w przypadku **AZDI-1h** i **AZDI-2h**, zawierających trifenyloaminę, proces ten jest częściowo odwracalny (rys. 3.3.12 (a)). Najmniejszą przerwę energetyczną obserwuje się dla **AZDI-1c**, otrzymanego z 4-pirydynokarboaldehydu ($E_g = 1,26$ eV), natomiast **AZDI-2b**, otrzymany z 4-oktadecyloksybenzaldehydu, posiada największą przerwę energetyczną ($E_g = 2,09$ eV). Przerwy energetyczne (poli)azometinodiimidów zawierających diimid ftalowy są w większości przypadków większe niż ich odpowiedników naftalenowych [67-70,72,135]. Odwrotną zależność obserwuje się jednak dla związków zawierających pirydynę (**AZDI-1c**) [67] oraz otrzymanych z **DAPhDI-2** lub **DANDI-2** azometinodiimidów zawierających tiofen (**AZDI-2d**) [68]. Porównując właściwości elektrochemiczne poliazometinodiimidów **PAZDI-1** i **PAZDI-2** oraz odpowiadającego im azometinodiimidu **AZDI-1h**, można stwierdzić, że polimery trudniej ulegają zarówno redukcji jak i utlenianiu, a w związku z tym wykazują wyższe wartości E_g . Spośród azometinodiimidów z pierścieniami tiofenowymi największe przerwy energetyczne posiadają otrzymane z **DAPhDI-1** związki zawierające tiofen lub EDOT, tj. **AZDI-1d** oraz **AZDI-1f** (E_g ok. 1,55 eV), natomiast dla obydwu azometinodiimidów z bitiofenem (**AZDI-1e** i **AZDI-2e**), a także otrzymanego z **DAPhDI-2** azometinodiimidu z podstawnikiem tiofenowym (**AZDI-2d**) E_g wynosi ok. 1,38 eV. Na rys. 3.3.12 (b) przedstawiono woltamperogramy redukcji azometinodiimidów otrzymanych z **DAPhDI-1** zawierających pierścienie tiofenowe.

3.4. Zastosowanie wybranych związków w urządzeniach optoelektronicznych

3.4.1. Organiczne diody elektroluminescencyjne

Wybrane związki zawierające w strukturze trifenyloaminę, charakteryzujące się wysoką intensywnością luminescencji, zastosowano w warstwach aktywnych organicznych diod elektroluminescencyjnych. Azometinodiimid **AZDI-1h** wykorzystano w diodach OLED o budowie ITO/PEDOT:PSS/**AZDI-1h**+FIrpic/TPBi/LiF/Al, w których **AZDI-1h** służył jako ambipolarny gospodarz dla niebieskiego emitera FIrpic (iryd(III)[bis(4,6-difluorofenyl)-pirydino-*N*,C2']pikolina). Katodą była elektroda aluminiowa, natomiast ITO zastosowano jako anodę. Mieszaninę PEDOT:PSS zastosowano jako warstwę wstrzykującą dziury, LiF jako warstwę wstrzykującą elektrony, a warstwa TPBi (1,3,5-tris(2-*N*-fenylobenzimidazolyl)benzen) stanowiła warstwę transportującą elektrony. Przeprowadzono badania warstw emitujących z różnymi zawartościami FIrpic, wynoszącymi od 5 do 20% wagowych. Przedstawiono wyniki jedynie dla urządzeń zawierających 15% FIrpic, dla których uzyskano najlepsze parametry. Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz elektroluminescencyjno-napięciowe przedstawiono na rys. 3.4.1.



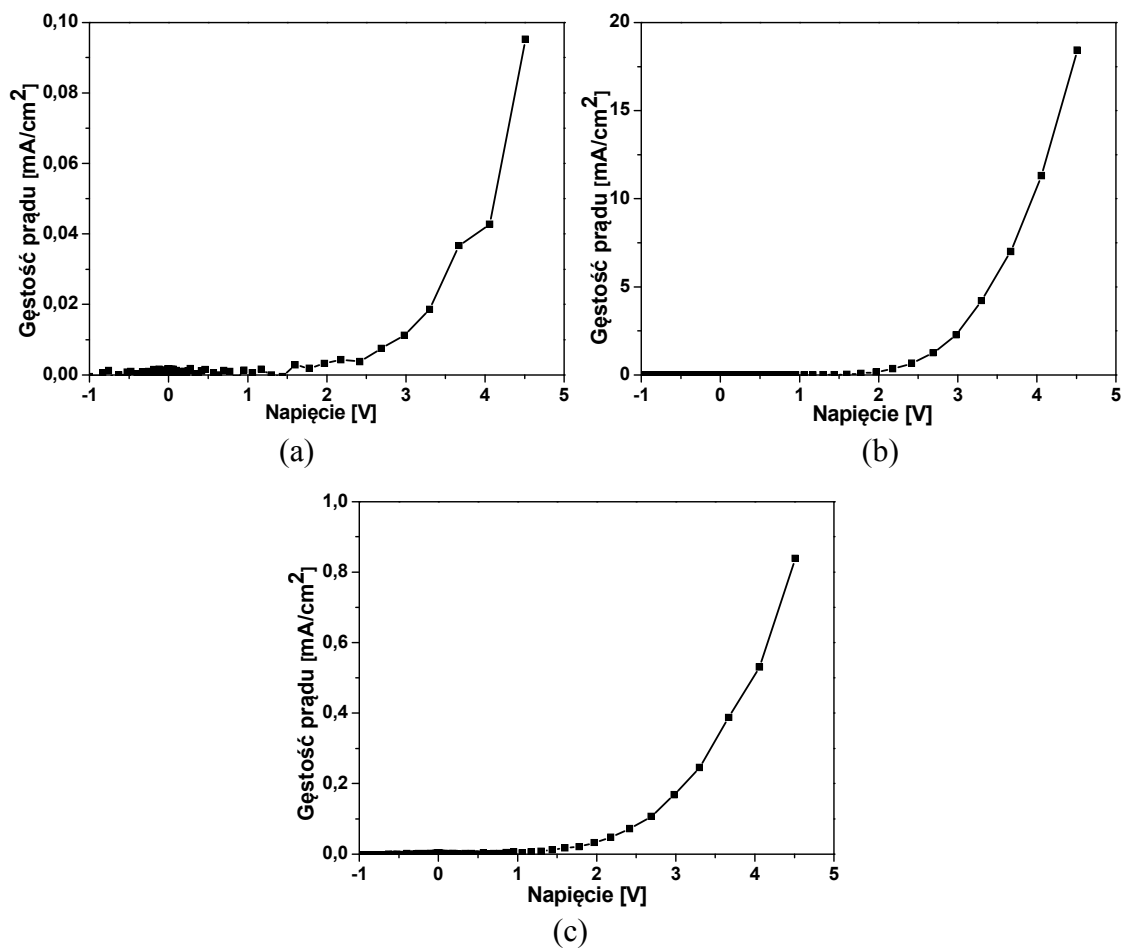
Rys. 3.4.1. Charakterystyki prądowo-napięciowe (a) oraz elektroluminescencyjno-napięciowe (b) diody elektroluminescencyjnej zawierającej **AZDI-1h**.

W skonstruowanych diodach elektroluminescencja pochodzi jedynie od FIrpic, co wskazuje na wydajne przeniesienie energii od gospodarza do emitera. Napięcie włączenia wynosi około 5,5 V, natomiast maksymalna luminescencja 40 cd/m².

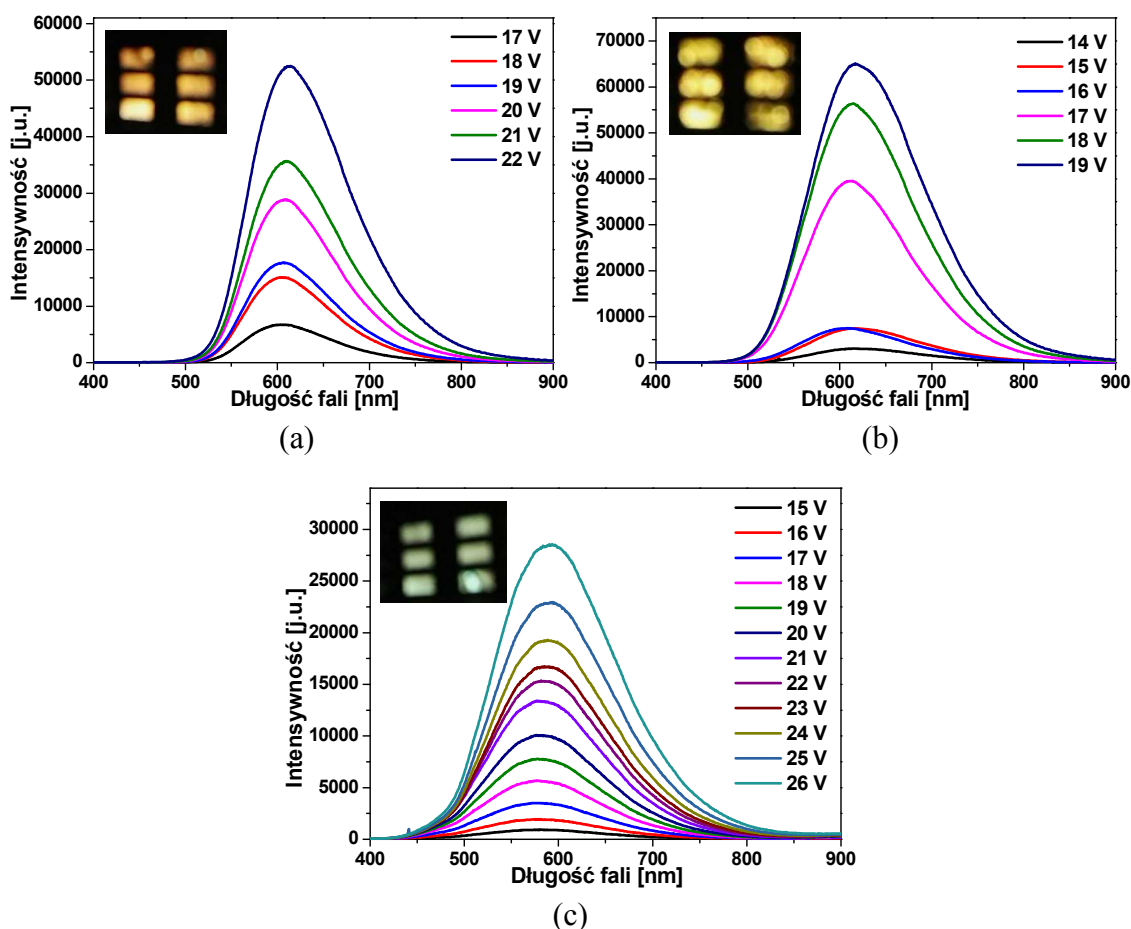
Azynę **AZ-7** oraz odpowiadający jej polimer **PAZ-4**, a także dihydrazyd **DH-9** wykorzystano w diodach OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**związek**:PVK:PBD/Al, w których warstwą emisyjną była mieszanina luminoforu z poli(*N*-winylokarbazolem) (PVK) oraz 2-(4-*tert*-butylofenylo)-5-(4-bifenyle)-1,3,4-oksydiazolem (PBD) o zawartości 15% wagowych badanego związku. Stosunek wagowy PVK do PBD w matrycy wynosił 1:1. Elektroda aluminiowa stanowiła katodę, warstwa ITO - anodę, a mieszanina PEDOT:PSS była warstwą przewodzącą dziury. W tabeli 3.4.1 przedstawiono napięcia włączenia, intensywności emisji oraz maksima elektroluminescencji. Rys. 3.4.2 przedstawia charakterystyki prądowo-napięciowe, natomiast rys. 3.4.3 widma elektroluminescencji przy różnych napięciach oraz zdjęcia przygotowanych urządzeń.

Tabela 3.4.1. Parametry otrzymanych diod OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**warstwa aktywna**/Al.

Warstwa aktywna	Napięcie włączenia [V]	Intensywność emisji [j.u.]	Maksimum emisji [nm]
AZ-7:PVK:PBD	2,5	52470	611
PAZ-4:PVK:PBD	2,1	65100	615
DH-9:PVK:PBD	1,2	28550	594



Rys. 3.4.2. Charakterystyki prądowo-napięciowe otrzymanych diod OLED zawierających AZ-7 (a), PAZ-4 (b) oraz DH-9 (c).



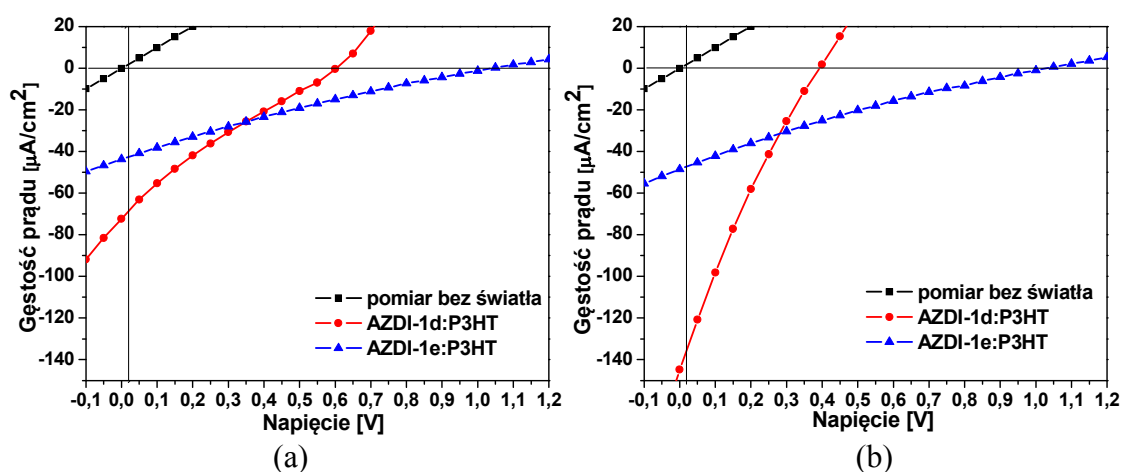
Rys. 3.4.3. Widma elektroluminescencji oraz zdjęcia otrzymanych diod OLED zawierających **AZ-7** (a), **PAZ-4** (b) oraz **DH-9** (c).

Otrzymane diody charakteryzują się niskim napięciem włączenia w zakresie 1,2 – 2,5 V. Dioda zawierająca dihydrazyd **DH-9** emituje światło o barwie zielonej, natomiast diody zawierające azynę lub poliazynę emitują światło żółte. Dla urządzeń zawierających związki **AZ-7** i **PAZ-4** obserwuje się wyższą intensywność emisji niż w przypadku diody zawierającej **DH-9**.

3.4.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne

Azometinodiimidy **AZDI-1d** i **AZDI-1e**, zawierające odpowiednio tiofen i bitiofen, zastosowano w warstwach aktywnych objętościowych ogniw fotowoltaicznych jako akceptory w mieszaninie z poli-3-heksylofiofenem (P3HT) jako donorem. Przygotowano ogniwa o architekturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**AZDI**/Al o różnych grubościach warstwy aktywnej. Elektroda aluminiowa stanowiła katodę,

ITO zastosowano jako anodę, a warstwę PEDOT:PSS jako warstwę buforującą. Stosunek wagowy azometinodiimidów do P3HT w warstwach aktywnych wynosił 1:1, natomiast grubość warstw 208 lub 150 nm. Dla otrzymanych ogniw wyznaczono charakterystyki prądowo-napięciowe (I-U) oraz obliczono parametry takie jak gęstość prądu zwarcia (J_{sc}), napięcie obwodu otwartego (V_{oc}), współczynnik wypełnienia (FF) oraz wydajność (η). Charakterystyki prądowo-napięciowe przedstawiono na rys. 3.4.4, natomiast parametry ogniw fotowoltaicznych w tabeli 3.4.2.



Rys. 3.4.4. Charakterystyki prądowo-napięciowe otrzymanych ogniw fotowoltaicznych o grubości warstwy aktywnej 208 nm (a) oraz 150 nm (b).

Tabela 3.4.2. Parametry otrzymanych ogniw fotowoltaicznych przy oświetleniu $1,3 \text{ mW/cm}^2$.

Warstwa aktywna	J_{sc} [$\mu\text{A/cm}^2$]	V_{oc} [V]	FF	η [%]
AZDI-1d:P3HT 208 nm	67,12	0,60	0,23	0,69
AZDI-1e:P3HT 208 nm	43,24	1,04	0,21	0,73
AZDI-1d:P3HT 150 nm	144,45	0,39	0,21	0,90
AZDI-1e:P3HT 150 nm	48,60	1,03	0,20	0,78

Wydajność ogniw wynosi 0,69 – 0,90%. Wyższą wydajność obserwuje się w przypadku warstw o mniejszej grubości. Ogniwia otrzymane z azometinodiimidu **AZDI-1e**, zawierającego bitiofen, wykazują znacznie wyższe wartości V_{oc} , wynoszące powyżej 1 V.

4. Część doświadczalna

4.1. Odczynniki i metody analityczne

Odczynniki: hydrazon benzofenonu, monohydrat hydrazyny r-r 78-82%, dibezwodnik kwasu benzeno-1,2,4,5-tetrakarboksylowego, 2,3,5,6-tetrametylofenylenodiamina, 2-tiofenokarboaldehyd, 2,5-tiofenodikarboaldehyd, 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehyd, 2-hydroksybenzaldehyd, 4-pirydynokarboaldehyd, 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehyd, furfural, 4-(dimetyloamino)benzaldehyd, aldehyd cynamonowy, 3-fenoksybenzaldehyd, 2-fluorenokarboaldehyd, trietyloamina, kwas trifluorooctowy, kwas solny roztwór 37% (Sigma), 4-(difenylamino)benzaldehyd, 4,4'-diformylotrifenyloamina, tris(4-formylofenylo)amina, kwas trichlorooctowy (Aldrich), benzaldehyd, aldehyd tereftalowy, kwas 4-toluenosulfonowy, chlorek żelaza (III) (POCh), 1,4-fenylenodiamina, 1,5-naftalenodiamina (Fluka), dihydrazyd izoftalowy, 4-oktadecyloksybenzaldehyd (TCI), kwas octowy lodowaty 99,5% (Chempur). 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehyd, 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehyd oraz 3-(tiofen-2-ylo)propenal syntezował pan dr Sławomir Kula z Zakładu Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Instytutu Chemii UŚ.

2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehyd: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 9,92 (s, 2H), 7,74 (d, 2H), 7,43 (d, 2H).

3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehyd: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 9,91 (s, CHO, 1H), 6,79 (s, Ar-H, 1H), 4,34-4,36 (t, 2H), 4,25-4,27 (t, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 178,9, 128,3, 128,0, 127,7, 109,9, 64,7, 63,9.

3-(tiofen-2-ylo)propenal: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 9,65 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 7,51 (d, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,12 (dd, 1H), 6,51 (dd, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 193,0, 144,6, 139,3, 132,3, 130,5, 128,6, 127,3.

Rozpuszczalniki: *N,N*-dimetyloacetamid (Acros Organics), *N*-metylo-2-pirolidon, chloroform (Sigma-Aldrich), *N,N*-dimetyloformamid, alkohol etylowy, alkohol metylowy, dichlorometan, aceton, tetrahydrofuran (POCh), acetonitryl, dimetylosulfotlenek, cykloheksanon (Chempur).

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR oraz ^{13}C NMR) zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance Ultrashield 400 MHz lub Bruker

Avance II Ultrashield Plus 600 MHz (CMPW PAN w Zabrze), stosując jako rozpuszczalnik CDCl_3 lub DMSO-d_6 i tetrametylosilan (TMS) jako wzorzec wewnętrzny.

Widma absorpcyjne w podczerwieni (FTIR) zarejestrowano na spektrometrze Perkin Elmer SpectrumOne, stosując metodę pastylki z KBr.

Analizę elementarną przeprowadzono za pomocą analizatora elementarnego Elementar VARIO EL II (CMPW PAN w Zabrze).

Analizę termograwimetryczną wykonano przy użyciu termograwimetru Perkin Elmer TG-Pyris 1 (Instytut Chemii UŚ) lub termograwimetru Mettler-Toledo TGA/DSC1 (CMPW PAN w Zabrze) w atmosferze azotu z szybkością ogrzewania $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. W celu określenia stabilności termicznej wyznaczono temperatury 5 i 10% ubytku masy, pozostałość w $800\text{ }^\circ\text{C}$ oraz temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu.

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego TA Instruments DSC 2010 w atmosferze azotu (CMPW PAN w Zabrze). Technika DSC wyznaczono temperatury topnienia i/lub zeszklenia badanych związków, a także badano je pod kątem właściwości ciekłokrystalicznych, wyznaczając temperatury oraz entalpie przejść fazowych.

Teksturę optyczną faz ciekłokrystalicznych obserwowano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego (POM) Zeiss Opton-Axioplan wyposażonego w aparat fotograficzny Nikon Coolpix 4500 oraz stolik grzejny Mettler FP82.

Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis zarejestrowano na spektrofotometrze Perkin Elmer Lambda Bio 40. Właściwości absorpcyjne badano w roztworze z zastosowaniem CHCl_3 lub NMP jako rozpuszczalnika oraz w ciele stałym w postaci blend z PMMA.

Widma emisyjne zarejestrowano za pomocą spektrofotometru fluorescencyjnego Varian Cary Eclipse dla roztworów w CHCl_3 lub NMP oraz za pomocą spektrofotometru Hitachi F-2500 (CMPW PAN w Zabrze) dla blend z PMMA.

Wydajność kwantową wyznaczono przy użyciu sfery całkującej za pomocą spektrofluorymetru Edinburgh Instruments FLS980.

Pomiary czasu życia fluorescencji próbek w postaci blend z PMMA wykonano techniką czasowo skorelowanego zliczania fotonów (Becker & Hickl SPC-150) w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu. Próbkę wzbudzano za pomocą pikosekundowego lasera Becker & Hickl BDL-405SMC, natomiast jako detektor stosowano fotodiode ławinową id-Quantique id100-50.

Rentgenowską analizę dyfrakcyjną (XRD) wykonano przy użyciu dyfraktometru Carl Zeiss Jena HZG-4 z zastosowaniem lampy CuK_α jako źródła promieniowania.

Metodą chromatografii wykluczania (SEC) wyznaczono masę molową (M_w) oraz dyspersyjność (DI) dla polimeru **PAZDI-2**. Pomiary prowadzono w układzie zawierającym pompę izokratyczną Agilent Technologies 1200, detektor wielokątowego rozpraszania światła ($\lambda = 658 \text{ nm}$) Wyatt Technologies Dawn Heleos, detektor refraktometryczny WGE Dr. Bures Δn -2010 RI i zestaw kolumn: PL gel guard, PL gel MIXED-C x 2, PSS GRAM 100 Å (CMPW PAN w Zabrze). Pomiary wykonano w DMF z dodatkiem 5 mmol/l LiBr w 45 °C, stosując przepływ eluentu 1 ml/min. Masę molową i rozrzut mas obliczono w oparciu o kalibrację wykonaną standardami polistyrenowymi.

Pomiary elektrochemiczne wykonano techniką woltamperometrii cyklicznej (CV). Pomiary w roztworze przeprowadzono za pomocą potencjostatu Eco Chemie Autolab PGSTAT128n w standardowym układzie trzelektrodowym z zastosowaniem elektrody platynowej lub elektrody z węgla szklistego jako elektrody pracującej, cewki platynowej jako przeciwelektrody oraz elektrody srebrnej jako elektrody odniesienia. Pomiary cienkich warstw na ITO przeprowadzono w LIOS (Linz, Austria) przy użyciu potencjostatu Jaissle IMP 83 PC T-BC. Elektrode pracującą stanowiła płytka szklana pokryta ITO oraz warstwą badanego związku, jako przeciwelektrode stosowano drut platynowy, natomiast jako pseudoelektrode odniesienia użyto elektrody Ag/AgCl. Pomiary wykonano w acetonitrylu lub chlorku metylenu o wysokiej czystości, stosując jako elektrolit pomocniczy heksafluorofosforan tetrabutylamonowy (Bu_4NPF_6 , Aldrich, 99%) o stężeniu 0,1 M lub 0,2 M lub tetrafluoroboran tetrabutylamonowy (Bu_4BF_4 , Aldrich, 99%) o stężeniu 0,1 M. Zmierzone potencjały odniesiono względem ferrocenu (Fc/Fc^+) dodanego jako wzorzec wewnętrzny.

4.2. Synteza azyn, poliazyn oraz azometin

4.2.1. Synteza azyn (AZ)

Synteza azyn z benzaldehydu lub 4-pirydynokarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono benzaldehyd (1,0612 g, 10 mmol) lub 4-pirydynokarboaldehyd (1,0711 g, 10 mmol) rozpuszczone w 5 ml etanolu, po czym wkroplono roztwór hydrazyny (0,2043 g, 4 mmol) w 3 ml etanolu oraz dodano 2 ml etanolu. Reakcję prowadzono przez

2 godziny w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano etanolem i suszono w próżni w temperaturze 50 °C przez 2 dni. W wyniku reakcji hydrazyny z benzaldehydem lub 4-pirydynokarboaldehydem otrzymano odpowiednio **AZ-1** i **AZ-2**.

AZ-1 Wydajność: 48%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,67 (s, CH=N, 2H), 7,85 (d, 4H), 7,45 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 162,05 (CH=N), 134,13, 131,21, 128,80. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3000 (C-H aromatyczne), 1624 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₄H₁₂N₂] (208,26 g/mol): C 80,74; H 5,81; N 13,45; otrzymana: C 80,90; H 6,08; N 13,28.

AZ-2 Wydajność: 76%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,76 (d, 4H), 8,57 (s, CH=N, 2H) 7,70 (d, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 160,43 (CH=N), 150,58, 122,10. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3028 (C-H aromatyczne), 1628 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₂H₁₀N₄] (210,23 g/mol): C 68,56; H 4,79; N 26,64; otrzymana: C 68,66; H 4,88; N 26,82.

Synteza azyny z 2-hydroksybenzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 2-hydroksybenzaldehyd (1,2212 g, 10 mmol) rozpuszczony w 5 ml etanolu, po czym wkroplono roztwór hydrazyny (0,3037 g, 5 mmol) w 4 ml etanolu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano etanolem i suszono w próżni w temperaturze 50 °C przez 2 dni. W wyniku reakcji otrzymano azynę **AZ-3**.

AZ-3 Wydajność: 75%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 11,12 (s, OH, 2H), 9,01 (s, CH=N, 2H), 7,70 (d, 2H), 7,40 (t, 2H), 6,98 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 162,78 (CH=N), 159,82, 133,44, 132,55, 119,72, 117,16. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3043 (C-H aromatyczne), 1624 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₄H₁₂N₂O₂] (240,26 g/mol): C 69,99; H 5,03; N 11,66; otrzymana: C 69,61; H 5,08; N 11,43.

Synteza azyn z 2-tiofenokarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 2-tiofenokarboaldehyd (0,6168 g, 5,5 mmol) lub 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehyd (1,0685 g, 5,5 mmol) rozpuszczone w 3 ml etanolu, po czym wkroplono roztwór hydrazyny (0,1277 g, 2,5 mmol) w 2 ml etanolu oraz dodano

2 krople kwasu octowego. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano etanolem i suszono w próżni w temperaturze 50 °C przez 2 dni. W wyniku reakcji hydrazyny z 2-tiofenokarboaldehydem lub 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydem otrzymano odpowiednio **AZ-4** i **AZ-5**.

AZ-4 Wydajność: 83%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,78 (s, CH=N, 2H), 7,48 (dt, 2H), 7,42 (dd, 2H), 7,12 (dd, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 155,91 (CH=N), 139,15, 132,51, 130,15, 127,95. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 1608 (C=N rozciągające), 1420 (C=C w pierścieniu tiofenowym), 1040 (N-N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₀H₈N₂S₂] (220,92 g/mol): C 54,51; H 3,66; N 12,71; otrzymana: C 54,50; H 3,47; N 12,70.

AZ-5 Wydajność: 75%. Izomer *E,E*: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,70 (s, CH=N, 2H), 7,31 (d, 2H), 7,29 (d, 4H), 7,18 (d, 2H), 7,08-7,03 (m, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 155,39 (CH=N), 141,84, 137,50, 136,90, 133,29, 128,14, 125,76, 124,99, 124,09. Izomer *E,Z*: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,64 (s, 1H), 8,09 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,37-7,33 (m, 4H), 7,31 (d, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,17 (d, 1H), 7,10 (dd, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 153,75 (CH=N), 150,96 (CH=N), 142,85, 141,88, 137,94, 137,20, 134,65, 133,76, 133,32, 132,30, 128,19, 128,16, 125,87, 125,80, 125,09, 124,69, 124,24, 122,81. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 1610 (C=N rozciągające), 1451 (C=C w pierścieniu tiofenowym), 1059 (N-N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₈H₁₂N₂S₄] (384,57 g/mol): C 56,22; H 3,14; N 7,28; otrzymana: C 56,44; H 3,27; N 7,40.

Synteza azyny z 3,4-etylenodiotiofeno-2-karboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 3,4-etylenodiotiofeno-2-karboaldehyd (0,3395 g, 2 mmol) rozpuszczony w 6 ml etanolu, po czym wkroplono roztwór hydrazyny (0,0510 g, 1 mmol) w 2 ml etanolu oraz dodano 2 krople kwasu octowego. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 80 °C, po czym ochłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym etanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azynę **AZ-6**.

AZ-6 Wydajność: 33%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,72 (s, CH=N, 2H), 6,47 (s, 2H), 4,27 (m, 8H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 152,04 (CH=N), 144,61, 141,90, 113,69, 104,25, 65,18, 64,73. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 2928, 2882 (C-H alifatyczne),

1605 (C=N rozciągające), 1437 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₄H₁₂N₂O₄S₂] (336,39 g/mol): C 49,99; H 3,59; N 8,33; otrzymana: C 50,05; H 3,95; N 8,23.

Synteza azyny z 4-(difenylamino)benzaldehydu

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną rozpuszczono 4-(difenylamino)benzaldehyd (0,5467 g, 2 mmol) w 10 ml etanolu w temperaturze 60 °C, po czym wdroplono roztwór hydrazyny (0,0511 g, 1 mmol) w 1 ml etanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do 80 °C. Reakcję prowadzono przez 4 godziny, po czym ochłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano etanolem i suszono w próżni w temperaturze 50 °C przez 24 godziny. W wyniku reakcji otrzymano azynę **AZ-7**.

AZ-7 Wydajność: 81%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,57 (s, CH=N, 2H), 7,65 (d, 4H), 7,29 (t, 8H), 7,14 (d, 8H), 7,08 (t, 4H), 7,05 (d, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 160,88 (CH=N), 150,43, 147,00, 129,46, 125,39, 123,94, 122,70. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3034 (C-H aromatyczne), 1616 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₃₈H₃₀N₄] (542,67 g/mol): C 84,10; H 5,57; N 10,32; otrzymana: C 83,01; H 5,72; N 10,09.

Synteza azyn z hydrazonu benzofenonu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono aldehyd: 4-(difenylamino)benzaldehyd (0,1367 g, 0,5 mmol), 4,4'-diformylotrifenyloaminę (0,1506 g, 0,5 mmol) lub tris(4-formylofenylo)aminę (0,1647 g, 0,5 mmol) oraz hydrazonu benzofenonu, odpowiednio: 0,0981 g (0,5 mmol), 0,1962 g (1 mmol) lub 0,2943 g (1,5 mmol). Dodano 5 ml etanolu oraz 2 krople kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 80 °C. Mieszaninę po reakcji ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym etanolem i wysuszono. W reakcji hydrazonu benzofenonu z 4-(difenylamino)benzaldehydem, 4,4'-diformylotrifenyloaminą lub tris(4-formylofenylo)aminą otrzymano odpowiednio **AZ-8**, **AZ-9** i **AZ-10**.

AZ-8 Wydajność: 29%. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,57-8,52 (d, CH=N, 1H), 7,68 (d, 2H), 7,34-7,28 (m, 8H), 7,17-7,06 (m, 14H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 161,09 (CH=N), 150,46, 147,13, 129,61, 127,49, 125,55, 124,10, 121,84. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3061, 3035 (C-H aromatyczne), 1617 (C=N rozciągające), 1591 (C=C

deformacyjne w pierścieniu fenylowym). Analiza elementarna obliczona dla $[C_{32}H_{25}N_3]$ (451,56 g/mol): C 85,11; H 5,58; N 9,31; otrzymana: C 84,62; H 5,50; N 9,67.

AZ-9 Wydajność: 45%. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 8,61-8,52 (m, CH=N, 2H), 7,75-7,72 (m, 5H), 7,56 (m, 3H), 7,46-7,31 (m, 16H), 7,19-7,05 (m, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 161,12 (CH=N), 159,20 (CH=N), 149,50, 146,49, 138,58, 135,69, 130,56, 130,30, 129,80, 129,25, 128,99, 128,36, 127,65, 126,23, 124,90, 123,31. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3055, 3026 (C-H aromatyczne), 1620 (C=N rozciągające), 1594 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenylowym). Analiza elementarna obliczona dla $[C_{46}H_{35}N_5]$ (657,80 g/mol): C 83,99; H 5,36; N 10,65; otrzymana: C 83,08; H 5,22; N 11,02.

AZ-10 Wydajność: 52%. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 8,63-8,51 (m, CH=N, 3H), 7,75-7,71 (m, 6H), 7,56 (m, 4H), 4,48-7,28 (m, 24H), 7,22-7,05 (m, 8H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 160,67 (CH=N), 158,99 (CH=N), 138,33, 135,52, 130,55, 129,73, 129,47, 129,29, 128,81, 128,39, 128,16, 128,01, 127,68, 124,38. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3049, 3022 (C-H aromatyczne), 1619 (C=N rozciągające), 1594 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenylowym). Analiza elementarna obliczona dla $[C_{60}H_{45}N_7]$ (864,05 g/mol): C 83,40; H 5,25; N 11,35; otrzymana: C 83,61; H 5,18; N 11,36.

4.2.2. Synteza poliazyn (PAZ)

Synteza poliazyn z aldehydu tereftalowego lub 4,4'-diformylotrifenyloaminy

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszałko magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono aldehyd tereftalowy (0,1342 g, 1 mmol) lub 4,4'-diformylotrifenyloaminę (0,3013 g, 1 mmol) rozpuszczone w 6 ml NMP, po czym wdroplono roztwór hydrazyny (0,0510 g, 1 mmol) w 4 ml NMP i dodano kilka kropli kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 80 °C, po czym ochłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji hydrazyny z aldehydem tereftalowym lub 4,4'-diformylotrifenyloaminą otrzymano odpowiednio **PAZ-1** i **PAZ-4**.

PAZ-1 Wydajność: 79%. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 1698 (CH=O grupy końcowe), 1621 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[C_8H_6N_2]_n$ (130,15 g/mol): C 73,83; H 4,65; N 21,52; otrzymana: C 71,28; H 5,00; N 17,65.

PAZ-4 Wydajność: 76%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 8,63 (s, CH=N, 2H), 7,74 (d, 4H), 7,36 (t, 2H), 7,18 (q, 7H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 161,15 (CH=N), 149,79, 146,54, 131,46, 130,09, 129,87, 129,83, 128,79, 126,83, 126,27, 125,82, 125,02,

124,81, 123,47, 121,35. FTIR (KBr, cm^{-1}) v: 3065, 3021 (C-H aromatyczne), 1618 (C=N rozciągające), 1590 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenylowym). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3]_n$ (297,35 g/mol): C 80,78; H 5,08; N 14,13; otrzymana: C 76,03; H 5,34; N 12,66.

Synteza poliazyn z 2,5-tiofenodikarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 2,5-tiofenodikarboaldehyd (0,1402 g, 1 mmol) lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehyd (0,2223 g, 1 mmol) rozpuszczone w 2 ml NMP, po czym wkroplono roztwór hydrazyny (0,0510 g, 1 mmol) w 2 ml NMP, dodano kilka kropli kwasu octowego oraz 4 ml NMP. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 60 °C, a następnie przez 20 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną przelano do 40 ml metanolu. Wytrącony osad przesączono, przemywano metanolem i suszono w próżni w temperaturze 50 °C. W reakcji hydrazyny z 2,5-tiofenodikarboaldehyd lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydem otrzymano odpowiednio **PAZ-2** i **PAZ-3**.

PAZ-2 Wydajność: 78%. FTIR (KBr, cm^{-1}) v: 1667 (CH=O grupy końcowe), 1603 (C=N rozciągające), 1453 (C=C w pierścieniu tiofenowym), 1049 (N-N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}]_n$ (136,12 g/mol): C 52,94; H 2,94; N 20,58; otrzymana: C 55,26; H 3,46; N 19,50.

PAZ-3 Wydajność: 80%. FTIR (KBr, cm^{-1}) v: 1684 (CH=O grupy końcowe), 1602 (C=N rozciągające), 1431 (C=C w pierścieniu tiofenowym), 1062 (N-N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2]_n$ (218,18 g/mol): C 55,05; H 2,77; N 12,84; otrzymana: C 50,59; H 3,09; N 12,30.

4.2.3. Synteza azometin z 1,4-fenylendiaminy (AM)

Synteza azometiny z benzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 1,4-fenylendiaminę (0,5405 g, 5 mmol) rozpuszczoną w 4 ml etanolu, po czym dodano roztwór benzaldehydu (1,0612 g, 10 mmol) w 6 ml etanolu. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 80 °C, po czym ochłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano etanolem i suszono w próżni w temperaturze 50 °C przez 2 dni. W wyniku reakcji otrzymano azometinę **AM-1**.

AM-1 Wydajność: 63%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8,52 (s, CH=N, 2H), 7,92 (dd, 4H), 7,49 (d, 6H), 7,29 (s, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 159,79 (CH=N), 149,95, 136,22, 131,35, 128,78, 121,82. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3027 (C-H aromatyczne), 1615 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2]$ (284,35 g/mol): C 84,48; H 5,67; N 10,21; otrzymana: C 85,16; H 5,86; N 9,89.

Synteza azometiny z 4-pirydynokarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 4-pirydynokarboaldehyd (1,0711 g, 10 mmol) rozpuszczony w 2,5 ml etanolu, po czym dodano roztwór 1,4-fenylendiaminy (0,5405 g, 5 mmol) w 5,5 ml etanolu. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 80 °C. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie chłodzono w lodówce przez 22 godziny. Wytrącony osad przesączono, przemywano etanolem i suszono w próżni w temperaturze 50 °C przez 2 dni. W wyniku reakcji otrzymano azometinę **AM-2**.

AM-2 Wydajność: 30%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8,77 (d, 4H), 8,52 (s, CH=N, 2H) 7,77 (d, 4H), 7,34 (s, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 157,64 (CH=N), 150,62, 149,66, 142,67, 122,15. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3031 (C-H aromatyczne), 1633 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4]$ (286,33 g/mol): C 75,50; H 4,93; N 19,57; otrzymana: C 75,18; H 5,14; N 19,19.

Synteza azometiny z 2-hydroksybenzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 2-hydroksybenzaldehyd (0,2442 g, 2 mmol), 1,4-fenylendiaminę (0,1081 g, 1 mmol) oraz 5 ml DMA. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do 160 °C i dodano szczyptę kwasu trichlorooctowego. Reakcję prowadzono przez 17 godzin w atmosferze argonu, po czym ochłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej. Wytrącony osad przesączono, przemywano metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azometinę **AM-3**.

AM-3 Wydajność: 33%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm) δ : 13,07 (s, OH, 2H), 9,03 (s, CH=N, 2H), 7,68 (d, 2H), 7,55 (s, 4H), 7,42 (t, 2H), 6,99 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , ppm) δ : 163,16 (CH=N), 161,18, 147,17, 133,30, 132,33, 122,26, 119,16, 117,31. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3053 (C-H aromatyczne), 1615

(C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₀H₁₆N₂O₂] (316,35 g/mol): C 75,93; H 5,10; N 8,85; otrzymana: C 75,07; H 5,09; N 8,76.

Synteza azometin z 2-tiofenokarboaldehydu lub 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w miesządko magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono aldehyd: 2-tiofenokarboaldehyd (1,1215 g, 10 mmol) rozpuszczony w 3 ml etanolu lub 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehyd (1,7020 g, 10 mmol) rozpuszczony na gorąco w 20 ml etanolu, po czym wkroplono roztwór 1,4-fenylendiaminy (0,5405 g, 5 mmol) w 7 ml etanolu i dodano 2 krople kwasu octowego. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 80 °C. Wytrącony osad przesączono, przemywano etanolem i wysuszono. W wyniku reakcji 1,4-fenylendiaminy z 2-tiofenokarboaldehydem lub 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydem otrzymano odpowiednio **AM-4** i **AM-6**.

AM-4 Wydajność: 84%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,61 (s, CH=N, 2H), 7,51 (d, 2H), 7,49 (d, 2H), 7,27 (s, 4H), 7,14 (t, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 152,31 (CH=N), 149,30, 142,88, 132,12, 130,28, 127,74, 121,89. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3068 (C-H aromatyczne), 1608 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₆H₁₂N₂S₂] (296,41 g/mol): C 65,28; H 3,42; N 9,51; otrzymana: C 65,27; H 4,01; N 9,61.

AM-6 Wydajność: 76%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 8,62 (s, CH=N, 2H), 7,25 (s, Ar-H, 4H), 6,93 (s, 2H), 4,33 (m, 8H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 149,17 (CH=N), 148,30, 141,71, 122,16, 121,98, 117,29, 111,19, 65,43, 64,21. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 2923, 2875 (C-H alifatyczne), 1599 (C=N rozciągające), 1435 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₀H₁₆N₂O₄S₂] (412,48 g/mol): C 58,24; H 3,91; N 6,79; otrzymana: C 58,42; H 4,25; N 6,82.

Synteza azometiny z 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w miesządko magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehyd (0,1943 g, 1 mmol), 1,4-fenylendiaminę (0,0544 g, 0,5 mmol) oraz 4 ml DMA. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do 160 °C i dodano 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 18 godzin w atmosferze argonu, po czym ochłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej. Wytrącony osad

przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azometinę **AM-5**.

AM-5 Wydajność: 21%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 8,84 (s, CH=N, 2H), 7,64 (m, 4H), 7,51 (m, 2H), 7,42 (d, 2H), 7,36 (s, Ar-H, 4H), 7,16 (m, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 152,75 (CH=N), 148,43, 145,62, 141,20, 139,14, 134,69, 128,85, 128,34, 126,91, 125,12, 122,20. FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3065 (C-H aromatyczne), 1595 (C=N rozciągające), 1455 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₄H₁₆N₂S₄] (460,66 g/mol): C 62,57; H 3,50; N 6,08; otrzymana: C 61,86; H 3,78; N 5,98.

4.3. Synteza dihydrazydów i polihydrazydów

4.3.1. Synteza dihydrazydów (DH)

Synteza dihydrazydów z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu lub 4-oktadecyloksybenzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyd izoftalowy (0,0971 g, 0,5 mmol) oraz aldehyd: 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehyd (0,5822 g, 1 mmol) lub 4-oktadecyloksybenzaldehyd (0,3746 g, 1 mmol). Dodano 7 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 44 godziny w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji dihydrazydu izoftalowego z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydem lub 4-oktadecyloksybenzaldehydem otrzymano odpowiednio **DH-1** i **DH-2**.

DH-1 Wydajność: 12%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 11,87 (s, N-H, 2H), 8,74 (s, CH=N, 2H), 8,38 (m, Ar-H, 3H), 8,22 (m, Ar-H, 1H), 7,96 (m, Ar-H, 4H), 7,33 (m, Ar-H, 4H), 4,46 (t, CH₂-O, 4H), 2,34 (m, CH₂, 8H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3077 (C-H aromatyczne), 2959, 2869 (C-H alifatyczne), 1649 (C=O rozciągające), 1610 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₄₄H₂₈F₃₄N₄O₄] (1322,66 g/mol): C 39,96; H 2,13; N 4,24; otrzymana: C 39,55; H 2,49; N 4,27.

DH-2 Wydajność: 36%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,60 (s, N-H), 8,30 (s, CH=N), 8,06 (m, Ar-H), 7,76 (d, Ar-H), 7,52 (s, Ar-H), 7,00 (s, Ar-H), 6,94 (d, Ar-H),

4,01 (t, CH₂-O), 1,80 (m, CH₂), 1,45 (m, CH₂), 1,26 (m, CH₂), 0,88 (t, CH₃). FTIR (KBr, cm⁻¹) v: 3070 (C-H aromatyczne), 2919, 2851 (C-H alifatyczne), 1648 (C=O rozciągające), 1609 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₅₈H₉₀N₂O₄] (907,36 g/mol): C 76,77; H 10,00; N 6,17; otrzymana: C 82,80; H 9,32; N 6,52.

Synteza dihydrazydów z benzaldehydu, 4-(dimetyloamino)benzaldehydu, 2-tiofenokarboaldehydu, 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu lub 4-(difenyloamino)benzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyd izoftalowy (0,1942 g, 1 mmol) oraz aldehyd: benzaldehyd (0,2123 g, 2 mmol) lub 4-(dimetyloamino)benzaldehyd (0,2984 g, 2 mmol), 2-tiofenokarboaldehyd (0,2244 g, 2 mmol), 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehyd (0,3395 g, 2 mmol), 4-(difenyloamino)benzaldehyd (0,5460 g, 2 mmol). Dodano 6 ml DMA i 100 µl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 48 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 50 ml wody. Wytrącony osad przesączono, przemywano metanolem i wysuszono. W reakcji dihydrazydu izoftalowego z benzaldehydem, 4-(dimetyloamino)benzaldehydem, 2-tiofenokarboaldehydem, 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydem lub 4-(difenyloamino)benzaldehydem otrzymano odpowiednio **DH-3**, **DH-5**, **DH-6**, **DH-8** i **DH-9**.

DH-3 Wydajność: 34%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 12,00 (s, N-H, 2H), 8,45 (s, CH=N, 2H), 8,43 (s, Ar-H, 1H), 8,09 (d, Ar-H, 2H), 7,72 (d, Ar-H, 4H), 7,67 (t, Ar-H, 1H), 7,43 (m, Ar-H, 6H). FTIR (KBr, cm⁻¹) v: 3061, 3031 (C-H aromatyczne), 1653 (C=O rozciągające), 1607 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₂H₁₈N₄O₂] (370,40 g/mol): C 71,34; H 4,90; N 15,13; otrzymana: C 73,81; H 4,94; N 14,25.

DH-5 Wydajność: 57%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 11,70 (s, N-H, 2H), 8,40 (s, Ar-H, 1H), 8,32 (s, CH=N, 2H), 8,07 (d, Ar-H, 2H), 7,63 (t, Ar-H, 1H), 7,54 (d, Ar-H, 4H), 6,73 (d, Ar-H, 4H), 2,96 (s, CH₃, 12H). FTIR (KBr, cm⁻¹) v: 3064 (C-H aromatyczne), 2894-2807 (C-H alifatyczne), 1652 (C=O rozciągające), 1607 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₆H₂₈N₆O₂] (456,54 g/mol): C 68,40; H 6,18; N 18,41; otrzymana: C 65,96; H 5,96; N 17,65.

DH-6 Wydajność: 24%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 11,66 (s, N-H, 2H), 8,67 (s, CH=N, 2H), 8,39 (s, Ar-H, 1H), 8,08 (d, Ar-H, 2H), 7,68 (m, 3H), 7,48 (m, 2H), 7,15 (m, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3034 (C-H aromatyczne), 1646 (C=O rozciągające), 1599 (C=N rozciągające), 1430 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla [C₁₈H₁₄N₂O₂S₂] (382,46 g/mol): C 56,53; H 3,69; N 14,56; otrzymana: C 52,33; H 4,04; N 14,51.

DH-8 Wydajność: 40%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 11,80 (s, N-H, 2H), 8,62 (s, CH=N, 2H), 8,34 (s, Ar-H, 1H), 8,04 (d, Ar-H, 2H), 7,65 (t, Ar-H, 1H), 6,76 (s, 2H), 4,26 (m, 8H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3061 (C-H aromatyczne), 2984, 2928, 2872 (C-H alifatyczne), 1652 (C=O rozciągające), 1602 (C=N rozciągające), 1440 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₂H₁₈N₄O₆S₂] (498,53 g/mol): C 53,00; H 3,64; N 11,24; otrzymana: C 48,94; H 4,18; N 11,27.

DH-9 Wydajność: 6%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 11,31 (s, N-H, 2H), 8,25 (s, CH=N, 2H), 8,08 (s, Ar-H, 1H), 7,70 (d, Ar-H, 2H), 7,53 (m, Ar-H, 1H), 7,31 (m, Ar-H, 4H), 7,20 (m, Ar-H, 8H), 7,02 (m, Ar-H, 12H), 6,85 (d, Ar-H, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3033 (C-H aromatyczne), 1649 (C=O rozciągające), 1606 (C=N rozciągające), 1590 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenyłowym). Analiza elementarna obliczona dla [C₄₆H₃₆N₆O₂] (704,82 g/mol): C 78,39; H 5,15; N 11,92; otrzymana: C 80,42; H 5,69; N 12,97.

Synteza dihydrazynu z 4-pirydynokarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszałko magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyn izoftalowy (0,1942 g, 1 mmol) oraz 4-pirydynokarboaldehyd (0,2142 g, 2 mmol). Dodano 6 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 48 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 50 ml wody. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącą wodą i acetonem, po czym wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano dihydrazyn **DH-4**.

DH-4 Wydajność: 15%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 12,29 (s, N-H, 2H), 8,66 (m, Ar-H, 4H), 8,47 (s, Ar-H, 1H), 8,46 (s, CH=N, 2H), 8,14 (d, Ar-H, 2H), 7,71 (t, Ar-H, 1H), 7,68 (d, Ar-H, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3049 (C-H aromatyczne), 1663 (C=O rozciągające), 1620 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₀H₁₆N₆O₂] (372,38 g/mol): C 64,51; H 4,33; N 22,57; otrzymana: C 66,77; H 4,51; N 21,97.

Synteza dihydrazynu z 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyn izoftalowy (0,0971 g, 0,5 mmol) oraz 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehyd (0,1941 g, 1 mmol). Dodano 4 ml DMA i 100 μ l kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 22 godziny w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano dihydrazyn **DH-7**.

DH-7 Wydajność: 26%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 12,03 (s, N-H, 2H), 8,64 (s, CH=N, 2H), 8,42 (s, Ar-H, 1H), 8,11 (d, Ar-H, 2H), 7,70 (t, Ar-H, 1H), 7,60 (d, 2H), 7,46 (m, 4H), 7,35 (d, 2H), 7,15 (m, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3064 (C-H aromatyczne), 1641 (C=O rozciągające), 1599 (C=N rozciągające), 1420 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4]$ (546,71 g/mol): C 57,12; H 3,32; N 10,25; otrzymana: C 54,59; H 3,45; N 10,13.

Synteza dihydrazynu z 3-(tiofen-2-yl)propenal

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyn izoftalowy (0,0971 g, 0,5 mmol) oraz 3-(tiofen-2-yl)propenal (0,1382 g, 1 mmol). Dodano 2 ml DMA i 100 μ l kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 10 ml metanolu. Wytrącony osad przesączono, przemywano metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano dihydrazyn **DH-10**.

DH-10 Wydajność: 33%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 11,90 (s, N-H, 2H), 8,42 (s, Ar-H, 1H), 8,22 (d, CH=N, 2H), 8,09 (d, Ar-H, 2H), 7,68 (t, Ar-H, 1H), 7,61 (d, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,29 (d, 2H), 7,12 (m, C=CH, 2H), 6,75 (dd, C=CH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3065 (C-H aromatyczne), 1646 (C=O rozciągające), 1615 (C=N rozciągające), 1423 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2]$ (434,53 g/mol): C 60,81; H 4,18; N 12,89; otrzymana: C 60,09; H 4,06; N 12,20.

Synteza dihydrazydów z aldehydu cynamonowego, 3-fenoksybenzaldehydu lub 2-fluorenokarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyd izoftalowy (0,0971 g, 0,5 mmol) oraz aldehyd: aldehyd cynamonowy (0,1322 g, 1 mmol), 3-fenoksybenzaldehyd (0,1982 g, 1 mmol) lub 2-fluorenokarboaldehyd (0,1942 g, 1 mmol). Dodano 2 ml DMA i 100 μ l kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 10 ml metanolu. Wytrącony osad przesączono, przemywano metanolem i wysuszono. W reakcji dihydrazydu izoftalowego z aldehydem cynamonowym, 3-fenoksybenzaldehydem lub 2-fluorenokarboaldehydem otrzymano odpowiednio **DH-11**, **DH-12** i **DH-13**.

DH-11 Wydajność: 74%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 11,90 (s, N-H, 2H), 8,42 (s, Ar-H, 1H), 8,26 (d, CH=N, 2H), 8,09 (d, Ar-H, 2H), 7,67 (t, Ar-H, 1H), 7,63 (d, Ar-H, 4H), 7,40 (m, Ar-H, 4H), 7,32 (m, Ar-H, 2H), 7,07 (m, C=CH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3028 (C-H aromatyczne), 1650 (C=O rozciągające), 1600 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2]$ (422,47 g/mol): C 73,92; H 5,25; N 13,26; otrzymana: C 71,49; H 5,24; N 13,24.

DH-12 Wydajność: 63%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 12,06 (s, N-H, 2H), 8,47 (s, CH=N, 2H), 8,43 (s, Ar-H, 1H), 8,11 (d, Ar-H, 2H), 7,70 (t, Ar-H, 1H), 7,50 (m, Ar-H, 4H), 7,45 (m, Ar-H, 4H), 7,38 (m, Ar-H, 2H), 7,20 (t, Ar-H, 2H), 7,10 (m, Ar-H, 6H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3064, 3033 (C-H aromatyczne), 1650 (C=O rozciągające), 1604 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4]$ (554,59 g/mol): C 73,63; H 4,73; N 10,10; otrzymana: C 73,58; H 4,85; N 10,09.

DH-13 Wydajność: 78%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 12,06 (s, N-H, 2H), 8,58 (s, CH=N, 2H), 8,51 (s, Ar-H, 1H), 8,16 (d, Ar-H, 2H), 8,01 (m, Ar-H, 4H), 7,97 (d, Ar-H, 2H), 7,79 (d, Ar-H, 2H), 7,73 (t, Ar-H, 1H), 7,64 (d, Ar-H, 2H), 7,40 (dt, Ar-H, 4H), 4,02 (s, 4H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3018 (C-H aromatyczne), 1651 (C=O rozciągające), 1600 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2]$ (546,62 g/mol): C 79,10; H 4,79; N 10,25; otrzymana: C 75,00; H 4,79; N 9,94.

4.3.2. Synteza polihydrazydów (PH)

Synteza polihydrazydów z aldehydu tereftalowego, 2,5-tiofenodikarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyd izoftalowy (0,1942 g, 1 mmol) oraz dialdehyd: aldehyd tereftalowy (0,1342 g, 1 mmol), 2,5-tiofenodikarboaldehyd (0,1404 g, 1 mmol) lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehyd (0,2223 g, 1 mmol). Dodano 10 ml DMA i 100 μ l kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W reakcji dihydrazynu izoftalowego z aldehydem tereftalowym, 2,5-tiofenodikarboaldehydem lub 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydem otrzymano odpowiednio **PH-1**, **PH-2** i **PH-3**.

PH-1 Wydajność: 80%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 12,11 (s, N-H, 2H), 8,50 (s, CH=N, 2H), 8,46 (s, Ar-H, 1H), 8,09 (m, Ar-H, 2H), 7,83 (m, Ar-H, 4H), 7,66 (m, Ar-H, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3065 (C-H aromatyczne), 1651 (C=O rozciągające), 1605 (C=N rozciągające). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2]_n$ (292,29 g/mol): C 65,75; H 4,14; N 19,17; otrzymana: C 63,14; H 4,49; N 17,26.

PH-2 Wydajność: 75%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 12,09 (s, N-H, 2H), 8,97 (s, CH=N, 2H), 8,70 (s, Ar-H, 1H), 8,39 (m, Ar-H, 2H), 7,95 (m, Ar-H, 1H), 7,70 (d, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3040 (C-H aromatyczne), 1653 (C=O rozciągające), 1603 (C=N rozciągające), 1455 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}]_n$ (298,32 g/mol): C 56,36; H 3,38; N 18,78; otrzymana: C 52,06; H 3,99; N 17,50.

PH-3 Wydajność: 60%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 12,06 (s, N-H, 2H), 8,95 (s, CH=N, 2H), 8,71 (s, Ar-H, 1H), 8,36 (m, Ar-H, 2H), 7,95 (m, 2H), 7,85 (m, Ar-H, 1H), 7,70 (m, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3068, 3043 (C-H aromatyczne), 1644 (C=O rozciągające), 1605 (C=N rozciągające), 1438 (C=C w pierścieniu tiofenowym). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2]_n$ (380,44 g/mol): C 56,83; H 3,18; N 14,73; otrzymana: C 56,23; H 3,50; N 13,68.

Synteza polihydrazynu z 4,4'-diformylotrifenyloaminy

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dihydrazyd izoftalowy (0,1942 g, 1 mmol) oraz 4,4'-diformylotrifenyloaminę (0,3013 g, 1 mmol). Dodano 5 ml DMA i 100 μ l

kwasy trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 72 godziny w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 25 ml metanolu. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano polihydrazyd **PH-4**.

PH-4 Wydajność: 46%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 11,95 (s, N-H, 2H), 8,45 (m, 3H), 8,11 (m, Ar-H, 2H), 7,74 (m, Ar-H, 1H), 7,69 (m, Ar-H, 4H), 7,42 (m, Ar-H, 2H), 7,21 (m, Ar-H, 1H), 7,16 (m, Ar-H, 2H), 7,10 (m, Ar-H, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3067, 3033 (C-H aromatyczne), 1658 (C=O rozciągające), 1610 (C=N rozciągające), 1592 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenylovym). Analiza elementarna obliczona dla [C₂₈H₂₁N₅O₂]_n (459,50 g/mol): C 73,19; H 4,61; N 15,24; otrzymana: C 70,28; H 4,99; N 13,88.

4.4. Synteza azometinodiimidów oraz poliazometinodiimidów

W celu otrzymania azometinodiimidów i poliazometinodiimidów syntezowano dwie diaminy zawierające diimid ftalowy, tj. *N,N'*-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametylofenylo)benzeno-1,2,4,5-dikarboksyimid (**DAPhDI-1**) oraz *N,N'*-bis(5-aminonaftaleno)benzeno-1,2,4,5-dikarboksyimid (**DAPhDI-2**), które następnie poddano reakcji (poli)kondensacji z odpowiednimi aldehydami.

4.4.1. Synteza diamin zawierających diimid ftalowy (**DAPhDI**)

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dibezwodnik kwasu benzeno-1,2,4,5-tetrakarboksylowego (PMDA) (0,6544 g, 3 mmol) oraz aminę: 2,3,5,6-tetrametylofenylenodiaminę (2,4637 g, 15 mmol) lub 1,5-naftalenodiaminę (2,3730 g, 15 mmol) i 30 ml DMF. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i przelano do około 150 ml wody. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W reakcji PMDA z 2,3,5,6-tetrametylofenylenodiaminą lub 1,5-naftalenodiaminą otrzymano odpowiednio **DAPhDI-1** oraz **DAPhDI-2**.

DAPhDI-1 Wydajność: 60%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 8,41 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 4,81 (s, NH₂, 4H), 2,06 (s, CH₃-Ar, 12H), 1,90 (s, CH₃-Ar, 12H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3481, 3391 (NH₂ rozciągające), 2986-2859 (C-H alifatyczne), 1774,

1721 (C=O rozciągające imidu), 1633 (NH₂ deformacyjne), 1371 (C-N rozciągające), 732 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla [C₃₀H₃₀N₄O₄] (510,58 g/mol): C 70,57; H 5,92; N 10,97; otrzymana: C 70,23; H 6,03; N 10,08.

DPhDI-2 Wydajność: 35%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 8,48 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,31 (d, Ar-H, 2H), 7,63 (t, Ar-H, 2H), 7,54 (dd, Ar-H, 2H), 7,24 (t, Ar-H, 2H), 6,93 (dd, Ar-H, 2H), 6,77 (d, Ar-H, 2H), 5,98 (s, NH₂, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3478, 3392 (NH₂ rozciągające), 1773, 1721 (C=O rozciągające imidu), 1633 (NH₂ deformacyjne), 1375 (C-N rozciągające), 726 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla [C₃₀H₁₈N₄O₄] (498,49 g/mol): C 72,28; H 3,64; N 11,24; otrzymana: C 72,98; H 3,64; N 10,22.

4.4.2. Synteza azometinodiiimidów z diaminy DPhDI-1 (AZDI-1)

Synteza azometinodiiimidów z DPhDI-1 oraz 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu lub 4-oktadecyloksybenzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszałko magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DPhDI-1 (0,1276 g, 0,25 mmol) oraz aldehyd: 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehyd (0,2910 g, 0,5 mmol) lub 4-oktadecyloksybenzaldehyd (0,1875 g, 0,5 mmol). Dodano 5 ml DMA i kilka kropli kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 16 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W reakcji DPhDI-1 z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydem lub 4-oktadecyloksybenzaldehydem otrzymano odpowiednio **AZDI-1a** i **AZDI-1b**.

AZDI-1a Wydajność: 37%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,55 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,10 (s, CH=N, 2H), 7,89 (d, Ar-H, 4H), 7,02 (d, Ar-H, 4H), 4,14 (t, CH₂-O, 4H), 2,35 (m, CH₂, 4H), 2,16 (m, CH₂, 4H), 2,08 (d, CH₃-Ar, 24H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 2950-2868 (C-H alifatyczne), 1778, 1726 (C=O rozciągające imidu), 1638 (C=N rozciągające), 1606 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenyłowym), 1350 (C-N rozciągające), 732 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla [C₆₆H₄₈N₄O₆F₃₄] (1639,06 g/mol): C 48,36; H 2,95; N 3,42; otrzymana: C 49,13; H 2,43; N 3,67.

AZDI-1b Wydajność: 61%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,54 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,09 (s, CH=N, 2H), 7,87 (d, Ar-H, 4H), 7,01 (d, Ar-H, 4H), 4,04 (t, CH₂-O, 4H), 2,07 (d, CH₃-Ar, 24H), 1,83 (q, CH₂, 4H), 1,48 (m, CH₂, 8H), 1,26 (m, CH₂, 52H), 0,87 (t, CH₃, 6H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 2921, 2852 (C-H alifatyczne), 1778, 1723 (C=O rozciągające imidu), 1638 (C=N rozciągające), 1605 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenylowym), 1352 (C-N rozciągające), 732 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla [C₈₀H₁₁₀N₄O₆] (1223,75 g/mol): C 78,52; H 9,06; N 4,58; otrzymana: C 78,36; H 9,01; N 5,22.

Synteza azometinodiimidu z DAPhDI-1 oraz 4-pirydynokarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-1 (0,2553 g, 0,5 mmol) oraz 4-pirydynokarboaldehyd (0,1071 g, 1 mmol). Dodano 4 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azometinodiimid **AZDI-1c**.

AZDI-1c Wydajność: 58%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,82 (dd, Ar-H, 4H), 8,55 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,20 (s, CH=N, 2H), 7,80 (dd, Ar-H, 4H), 2,09 (s, CH₃-Ar, 24H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 2991-2922 (C-H alifatyczne), 1774, 1727 (C=O rozciągające imidu), 1640 (C=N rozciągające), 1372 (C-N rozciągające), 730 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla [C₄₂H₃₆N₆O₄] (688,77 g/mol): C 73,24; H 5,27; N 12,20; otrzymana: C 73,31; H 5,45; N 12,03.

Synteza azometinodiimidów z DAPhDI-1 oraz 2-tiofenokarboaldehydu, 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu lub 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-1 (0,2553 g, 0,5 mmol) oraz aldehyd: 2-tiofenokarboaldehyd (0,1120 g, 1 mmol), 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehyd (0,1973 g, 1 mmol) lub 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehyd (0,1700 g, 1 mmol). Dodano 3 ml DMA i 200 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 20 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano metanolem i suszono w próżni. W reakcji DAPhDI-1 z 2-tiofenokarboaldehydem, 2,2'-bitiofeno-5-

karboaldehydem lub 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydem otrzymano odpowiednio **AZDI-1d**, **AZDI-1e** i **AZDI-1f**.

AZDI-1d Wydajność: 72%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8,54 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,26 (s, $\text{CH}=\text{N}$, 2H), 7,56 (dt, 2H), 7,48 (dd, 2H), 7,17 (dd, 2H), 2,11 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H), 2,06 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 1778, 1727 ($\text{C}=\text{O}$ rozciągające imidu), 1626 ($\text{C}=\text{N}$ rozciągające), 1372 (C-N rozciągające), 731 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2]$ (698,85 g/mol): C 68,74; H 4,90; N 8,02; otrzymana: C 68,29; H 4,96; N 7,71.

AZDI-1e Wydajność: 80%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8,55 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,19 (s, $\text{CH}=\text{N}$, 2H), 7,36 (d, 2H), 7,34 (dd, 2H), 7,32 (dd, 2H), 7,23 (d, 2H), 7,08 (dd, 2H), 2,11 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H), 2,07 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 1774, 1727 ($\text{C}=\text{O}$ rozciągające imidu), 1615 ($\text{C}=\text{N}$ rozciągające), 1371 (C-N rozciągające), 732 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4]$ (863,10 g/mol): C 66,79; H 4,44; N 6,49; otrzymana: C 65,36; H 4,66; N 6,80.

AZDI-1f Wydajność: 19%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8,53 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,24 (s, $\text{CH}=\text{N}$, 2H), 6,57 (s, 2H), 4,29 (m, 8H), 2,11 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H), 2,05 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 2923, 2872 (C-H alifatyczne), 1776, 1724 ($\text{C}=\text{O}$ rozciągające imidu), 1618 ($\text{C}=\text{N}$ rozciągające), 1371 (C-N rozciągające), 732 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2]$ (814,92 g/mol): C 64,85; H 4,70; N 6,87; otrzymana: C 58,38; H 4,97; N 6,19.

Synteza azometinodiimidu z DAPhDI-1 oraz furfuralu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-1 (0,2339 g, 0,46 mmol) oraz furfural (0,0961 g, 1 mmol). Dodano 4 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 160 $^\circ\text{C}$ w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 20 ml metanolu. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azometinodiimid **AZDI-1g**.

AZDI-1g Wydajność: 22%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm) δ : 8,52 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,15 (s, $\text{CH}=\text{N}$, 2H), 8,02 (m, 2H), 7,20 (m, 2H), 6,76 (m, 2H), 2,06 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H), 2,02 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 12H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 2923 (C-H alifatyczne), 1777, 1723 ($\text{C}=\text{O}$ rozciągające imidu), 1635 ($\text{C}=\text{N}$ rozciągające), 1372 (C-N rozciągające), 732 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona

dla $[C_{40}H_{34}N_4O_6]$ (666,72 g/mol): C 72,06; H 5,14; N 8,40; otrzymana: C 72,80; H 5,36; N 7,69.

Synteza azometinodiimidu z DAPhDI-1 oraz 4-(difenylamino)benzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-1 (0,2553 g, 0,5 mmol) oraz 4-(difenylamino)benzaldehyd (0,2730 g, 1 mmol). Dodano 4 ml DMA i 200 μ l kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 16 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i suszono w próżni w temperaturze 100 °C. W wyniku reakcji otrzymano azometinodiimid **AZDI-1h**.

AZDI-1h Wydajność: 60%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 8,54 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,07 (s, CH=N, 2H), 7,77 (d, Ar-H, 4H), 7,32 (dd, Ar-H, 8H), 7,18 (dd, Ar-H, 8H), 7,12 (m, Ar-H, 8H), 2,10 (s, CH_3 -Ar, 12H), 2,07 (s, CH_3 -Ar, 12H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 1776, 1730 (C=O rozciągające imidu), 1636 (C=N rozciągające), 1346 (C-N rozciągające), 733 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[C_{68}H_{56}N_6O_4]$ (1021,21 g/mol): C 79,98; H 5,53; N 8,23; otrzymana: C 77,37; H 5,85; N 8,10.

4.4.3. Synteza poliazometinodiimidów z diaminy DAPhDI-1 (PAZDI)

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-1 (0,2553 g, 0,5 mmol) oraz 4,4'-diformylotrifenyloaminę (0,1506 g, 0,5 mmol) lub tris(4-formylofenylo)aminę (0,1050 g, 0,32 mmol). Dodano 4 ml DMA i 100 μ l kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 16 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i suszono w próżni. W wyniku reakcji DAPhDI-1 z 4,4'-diformylotrifenyloaminą lub tris(4-formylofenylo)aminą otrzymano odpowiednio **PAZDI-1** i **PAZDI-2**.

PAZDI-1 Wydajność: 75%. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, ppm) δ : 9,85 (s, CHO), 8,51 (s, Ar-H (fenylen)), 8,28 (s, CH=N), 7,97 (s, Ar-H), 7,81 (d, Ar-H), 7,47 (m, Ar-H), 7,25 (m, Ar-H), 7,11 (d, Ar-H), 2,05 (s, CH_3 -Ar), 2,02 (s, CH_3 -Ar). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 1776, 1727 (C=O rozciągające imidu), 1636 (C=N rozciągające), 1345 (C-N rozciągające), 732

(deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[C_{50}H_{41}N_5O_4]_n$ (775,89 g/mol): C 77,74; H 5,24; N 8,89; otrzymana: C 75,52; H 5,41; N 8,39.

PAZDI-2 Wydajność: 35%. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 9,92 (m, CHO), 8,52 (s, Ar-H (fenylen)), 8,45 (s, Ar-H (fenylen)), 8,33 (m, CH=N), 8,01 (m, Ar-H), 7,89 (m, Ar-H), 7,35 (m, Ar-H), 7,28 (m, Ar-H), 4,81 (s, NH₂), 2,03-2,08 (m, CH₃-Ar). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 1777, 1726 (C=O rozciągające imidu), 1632 (C=N rozciągające), 1348 (C-N rozciągające), 732 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[C_{82}H_{68}N_9O_8]_n$ (1307,47 g/mol): C 75,33; H 5,24; N 9,64; otrzymana: C 73,54; H 5,48; N 8,88.

4.4.4. Synteza azometinodiimidów z diaminy DAPhDI-2 (AZDI-2)

Synteza azometinodiimidów z DAPhDI-2 oraz 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu lub 4-oktadecyloksybenzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-2 (0,1246 g, 0,25 mmol) oraz aldehyd: 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehyd (0,2910 g, 0,5 mmol) lub 4-oktadecyloksybenzaldehyd (0,1875 g, 0,5 mmol). Dodano 4 ml DMA i kilka kropli kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 19 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 20 ml wody. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji DAPhDI-2 z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydem lub 4-oktadecyloksybenzaldehydem otrzymano odpowiednio **AZDI-2a** i **AZDI-2b**.

AZDI-2a Wydajność: 27%. 1H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 8,62 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,56 (m, Ar-H, 2H), 8,48 (s, CH=N, 2H), 7,98 (m, Ar-H, 4H), 7,63 (m, Ar-H, 2H), 7,51 (m, Ar-H, 4H), 7,43 (m, Ar-H, 2H), 7,11 (m, Ar-H, 2H), 7,03 (m, Ar-H, 4H), 4,15 (m, CH₂-O, 4H), 2,37 (m, CH₂, 4H), 2,17 (m, CH₂, 4H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3070 (C-H aromatyczne), 2962, 2924, 2868 (C-H alifatyczne), 1774, 1729 (C=O rozciągające imidu), 1624 (C=N rozciągające), 1374 (C-N rozciągające), 729 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[C_{66}H_{36}F_{34}N_4O_6]$ (1626,96 g/mol): C 48,72; H 2,23; N 3,44; otrzymana: C 49,10; H 2,35; N 3,67.

AZDI-2b Wydajność: 17%. 1H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 8,62 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,59 (d, Ar-H, 2H), 8,48 (s, CH=N, 2H), 7,97 (d, Ar-H, 4H), 7,63 (t, Ar-H, 2H), 7,55

(dd, Ar-H, 2H), 7,51 (t, Ar-H, 2H), 7,43 (dd, Ar-H, 2H), 7,11 (d, Ar-H, 2H), 7,02 (d, Ar-H, 4H), 4,06 (t, CH₂-O, 4H), 1,83 (q, CH₂, 4H), 1,50 (q, CH₂, 4H), 1,38 (m, CH₂, 4H), 1,31 (m, CH₂, 52H), 0,89 (t, CH₃, 6H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3069 (C-H aromatyczne), 2921, 2851 (C-H alifatyczne), 1778, 1727 (C=O rozciągające imidu), 1623 (C=N rozciągające), 1375 (C-N rozciągające), 726 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla [C₈₀H₉₈N₄O₆] (1211,66 g/mol): C 79,30; H 8,15; N 4,62; otrzymana: C 81,76; H 7,43; N 5,56.

Synteza azometinodiimidu z DAPhDI-2 oraz 4-pirydynokarboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-2 (0,2490 g, 0,5 mmol) oraz 4-pirydynokarboaldehyd (0,1071 g, 1 mmol). Dodano 8 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 20 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azometinodiimid **AZDI-2c**.

AZDI-2c Wydajność: 9%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ: 8,88 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,85 (d, Ar-H, 4H), 8,57 (s, CH=N, 2H), 8,55 (d, Ar-H, 2H), 8,05 (d, Ar-H, 4H), 7,87 (m, Ar-H, 4H), 7,79 (t, Ar-H, 2H), 7,65 (m, Ar-H, 2H), 7,46 (d, Ar-H, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3072, 3027 (C-H aromatyczne), 1777, 1723 (C=O rozciągające imidu), 1630 (C=N rozciągające), 1377 (C-N rozciągające), 726 (deformacyjne imidu).

Synteza azometinodiimidów z DAPhDI-2 oraz 2-tiofenokarboaldehydu lub 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-2 (0,2490 g, 0,5 mmol) oraz 2-tiofenokarboaldehyd (0,1120 g, 1 mmol) lub 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehyd (0,1973 g, 1 mmol). Dodano 6 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 20 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i przelano do około 50 ml metanolu. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji DAPhDI-2 z 2-tiofenokarboaldehydem lub 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydem otrzymano odpowiednio **AZDI-2d** i **AZDI-2e**.

AZDI-2d Wydajność: 34%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 8,94 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,54 (d, 2H), 8,49 (d, CH=N, 2H), 7,94 (m, 2H), 7,82 (m, 4H), 7,77 (m, 4H), 7,61 (m, 2H), 7,38 (d, 2H), 7,31 (m, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3068 (C-H aromatyczne), 1778, 1726 (C=O rozciągające imidu), 1610 (C=N rozciągające), 1373 (C-N rozciągające), 725 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2]$ (686,76 g/mol): C 69,95; H 3,23; N 8,16; otrzymana: C 69,43; H 3,29; N 7,97.

AZDI-2e Wydajność: 61%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 8,92 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,54 (m, 2H), 8,52 (s, CH=N, 2H), 7,82 (m, 2H), 7,80 (m, 2H), 7,77 (d, 4H), 7,68 (d, 2H), 7,61 (m, 4H), 7,49 (d, 2H), 7,41 (d, 2H), 7,19 (m, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 3065 (C-H aromatyczne), 1776, 1724 (C=O rozciągające imidu), 1603 (C=N rozciągające), 1373 (C-N rozciągające), 724 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4]$ (851,00 g/mol): C 67,74; H 3,08; N 6,58; otrzymana: C 67,61; H 3,41; N 6,85.

Synteza azometinodiimidu z DAPhDI-2 oraz furfuralu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-2 (0,1843 g, 0,37 mmol) oraz furfural (0,0711 g, 0,74 mmol). Dodano 4 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 19 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azometinodiimid **AZDI-2g**.

AZDI-2g Wydajność: 82%. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν : 1778, 1723 (C=O rozciągające imidu), 1622 (C=N rozciągające), 1372 (C-N rozciągające), 726 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla $[\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6]$ (654,62 g/mol): C 73,39; H 3,39; N 8,56; otrzymana: C 73,79; H 3,98; N 8,08.

Synteza azometinodiimidu z DAPhDI-2 oraz 4-(difenylamino)benzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono diaminę DAPhDI-2 (0,2490 g, 0,5 mmol) oraz 4-(difenylamino)benzaldehyd (0,2730 g, 1 mmol). Dodano 6 ml DMA i 100 μl kwasu trifluorooctowego. Reakcję prowadzono przez 20 godzin w temperaturze 160 °C w atmosferze argonu. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej

i przelano do około 50 ml metanolu. Wytrącony osad przesączono, przemywano gorącym metanolem i wysuszono. W wyniku reakcji otrzymano azometinodiimid **AZDI-2h**.

AZDI-2h Wydajność: 46%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 8,62 (s, Ar-H (fenylen), 2H), 8,60 (d, Ar-H, 2H), 8,46 (s, CH=N, 2H), 7,88 (d, Ar-H, 4H), 7,63 (t, Ar-H, 2H), 7,52 (dd, Ar-H, 4H), 7,41 (m, Ar-H, 2H), 7,33 (m, Ar-H, 8H), 7,19 (m, Ar-H, 8H), 7,12 (m, Ar-H, 10H). FTIR (KBr, cm⁻¹) ν: 3061, 3033 (C-H aromatyczne), 1778, 1727 (C=O rozciągające imidu), 1619 (C=N rozciągające), 1589 (C=C deformacyjne w pierścieniu fenylowym), 1373 (C-N rozciągające), 726 (deformacyjne imidu). Analiza elementarna obliczona dla [C₆₈H₄₄N₆O₄] (1009,11 g/mol): C 80,93; H 4,39; N 8,33; otrzymana: C 78,11; H 4,28; N 8,44.

4.5. Urządzenia optoelektroniczne

4.5.1. Organiczne diody elektroluminescencyjne

Diody OLED o architekturze ITO/PEDOT:PSS/**związek**:PVK:PBD/Al przygotowano w CMPW PAN w Zabrze. Warstwa aktywna zawierała 15% wagowych badanego związku w matrycy będącej mieszaniną poli(*N*-winylokarbazolu) (PVK) oraz 2-(4-*tert*-butylofenylo)-5-(4-bifenylylo)-1,3,4-oksydiazolu (PBD) w stosunku wagowym PVK do PBD 1:1. Na podłoża szklane z ITO, oczyszczone kolejno w detergencie, wodzie dejonizowanej, 10% roztworze NaOH, ponownie w wodzie i izopropanolu, naniesiono metodą rozwirowania warstwę PEDOT:PSS z roztworu wodnego i wygrzewano przez 30 min w temperaturze 130 °C. Następnie naniesiono warstwę aktywną z roztworu w chloroformie (stężenie 10 mg/ml) i wygrzewano przez 10 min w temperaturze 100 °C. Na otrzymane warstwy naporowano elektrody aluminiowe i wygrzewano urządzenia w atmosferze obojętnej przez 10 min w temperaturze 130 °C. Charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowano za pomocą miernika Keithley 6517A w atmosferze obojętnej. Widma elektroluminescencji zarejestrowano za pomocą spektrometru Shamrock SR-303i wyposażonego w detektor CCD Andor iDUS 12305.

Diody OLED zawierające związek **AZDI-1h** o budowie ITO/PEDOT:PSS/**AZDI-1h**+FIrpic/TPBi/LiF/Al wykonano w zespole prof. Sauliusa Grigaleviciusa na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki w Kownie na Litwie. Na oczyszczone podłoża szklane z ITO naniesiono metodą rozwirowania kolejno

warstwy: PEDOT:PSS, mieszaninę **AZDI-1h** z Flrpic (iryd(III)[bis(4,6-difluorofenylo)pirydyno-*N,C2'*]pikolina) i TPBi (1,3,5-tris(2-*N*-fenylobenzimidazolyl)benzen). Warstwę LiF oraz elektrodę aluminiową naniesiono metodą naparowania próżniowego. Charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowano za pomocą miernika Keithley 2400 w atmosferze powietrza. Elektroluminescencję zmierzono za pomocą spektrometru Minolta CS-100.

4.5.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne

Ogniwa fotowoltaiczne zawierające związki **AZDI-1d** oraz **AZDI-1e** w mieszaninie z poli(3-heksylofiofenem) jako warstwy aktywne wykonano w zespole prof. Jerzego Sanetry na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej. Przygotowano urządzenia o budowie ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**AZDI**/Al i różnych grubościach warstwy aktywnej (208 nm i 150 nm). Na podłoża szklane z naniesionym tlenkiem indowo-cynowym (ITO), oczyszczone w rozpuszczalnikach organicznych w łaźni ultradźwiękowej, naniesiono metodą rozwirowania warstwę PEDOT:PSS i wygrzewano w próżni przez 30 min w temperaturze 70 °C. Następnie naniesiono warstwę aktywną z roztworu w chloroformie i wygrzewano przez 30 min w temperaturze 60 °C. Na otrzymane warstwy naparowano elektrody aluminiowe. Charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowano za pomocą miernika Keithley 2400 w ciemności oraz przy oświetleniu 1,3 mW/cm².

5. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy otrzymano 46 związków małowcząsteczkowych i 10 polimerów zawierających wiązania iminowe, oraz badano ich właściwości termiczne, optyczne i elektrochemiczne. Wybrane związki badano również w warstwach aktywnych organicznych diod elektroluminescencyjnych oraz ogniw fotowoltaicznych. Analiza właściwości syntezowanych związków umożliwia prześledzenie wpływu budowy chemicznej zarówno jednostek przyłączonych do rdzenia cząsteczki jak i samego rdzenia molekuly oraz faktu czy związek jest mało- czy wielkocząsteczkowy na wybrane właściwości.

Spośród otrzymanych związków małowcząsteczkowych najlepszą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych charakteryzują się azyny i azometiny, z których słabo rozpuszczalna jest jedynie azyna otrzymana z tris(4-formylofenylo)aminy i hydrazonu benzofenonu (**AZ-10**) oraz azometina zawierająca bitiofen (**AM-5**). Dobrą rozpuszczalność wykazują także niektóre azometinodiimidy, tj. związki zawierające w strukturze tiofen, bitiofen lub EDOT (**AZDI-1d-f**, **AZDI-2d-e**), otrzymane z diaminy **DAPhDI-1** azometinodiimidy zawierające furan (**AZDI-1g**) lub trifenyloaminę (**AZDI-1h**) oraz związek otrzymany z diaminy **DAPhDI-2** i 4-oktadecyloksybenzaldehydu (**AZDI-2b**). Dihydrazydy na ogół rozpuszczalne są jedynie w NMP lub DMSO w temperaturze pokojowej lub po ogrzaniu, a w pozostałych rozpuszczalnikach rozpuszczalne są jedynie związki otrzymane z benzaldehydu (**DH-3**) lub 4-(difenylamino)benzaldehydu (**DH-9**). Polimery charakteryzują się słabszą rozpuszczalnością niż odpowiadające im związki małowcząsteczkowe, dobrze rozpuszczalna jest jedynie poliazyna zawierająca trifenyloaminę (**PAZ-4**).

Otrzymane związki wykazują w większości dobrą stabilność termiczną. Temperatury 5% ubytku masy związków małowcząsteczkowych wynoszą 166 – 340 °C dla azyn, 231 – 353 °C dla azometin, 282 – 360 °C dla dihydrazydów oraz 210 – 436 °C dla azometinodiimidów, przy czym najniższą wartość $T_{5\%}$ obserwuje się dla azyny otrzymanej z benzaldehydu (**AZ-1**), a najwyższą – dla azometinodiimidu **AZDI-2c**, otrzymanego z diaminy **DAPhDI-2** i 4-pirydynokarboaldehydu. Spośród związków otrzymanych z tych samych aldehydów, najwyższą stabilnością termiczną charakteryzują się azometinodiimidy, a azometiny wykazują wyższą stabilność termiczną niż odpowiadające im azyny. Dihydrazydy posiadają na ogół wyższe $T_{5\%}$ niż azometiny, za

wyjątkiem związków zawierających EDOT (**DH-8** i **AM-6**). Azyny wykazują najniższe temperatury maksymalnej szybkości rozkładu, natomiast najwyższe wartości T_{\max} obserwuje się w większości dla azometinodiimidów, za wyjątkiem związków zawierających bitiofen, w przypadku których najwyższą T_{\max} posiada azometina **AM-5**. Azometinodiimidy wykazują także najwyższe wartości pozostałości w 800 °C. Związki otrzymane z 2-tiofenokarboaldehydu posiadają niższe $T_{5\%}$ niż odpowiadające im związki zawierające bitiofen lub EDOT, za wyjątkiem azometinodiimidu **AZDI-1d**, dla którego $T_{5\%}$ jest wyższa niż dla azometinodiimidów **AZDI-1e** i **AZDI-1f**. Temperatury 5% ubytku masy poliazyn otrzymanych z aldehydu tereftalowego (**PAZ-1**) lub 4,4'-diformylotrifenyloaminy (**PAZ-4**) wynoszą ok. 340 °C, dla poliazometinodiimidów zawierających trifenyloaminę wartości te wynoszą 392 °C (**PAZDI-1**) i 438 °C (**PAZDI-2**), natomiast polihydrazydy posiadają $T_{5\%}$ w zakresie 351 – 365 °C. Polimery wykazują wyższe wartości pozostałości w 800 °C niż odpowiadające im związki małowczątkowe.

Azyna i azometina zawierające EDOT (**AZ-6**, **AM-6**) oraz azyny z trifenyloaminą (**AZ-7-10**) są szklami molekularnymi i posiadają temperatury zeszklenia w zakresie 60 – 98 °C. Właściwości szkieł molekularnych wykazują także azometinodiimidy otrzymane z 4-pirydynokarboaldehydu (**AZDI-1c**, **AZDI-2c**), 2-tiofenokarboaldehydu (**AZDI-1d**, **AZDI-2d**), 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu (**AZDI-1e**, **AZDI-2e**), 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehyd (**AZDI-1f**), furfuralu (**AZDI-1g**) oraz 4-(difenyloamino)benzaldehydu (**AZDI-1h**, **AZDI-2h**), dla których T_g wynoszą 38 – 241 °C. Szklami molekularnymi jest również większość dihydrazydów, oprócz związków **DH-1**, **DH-2** i **DH-12**, otrzymanych odpowiednio z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundecyloksy)benzaldehydu, 4-oktadecyloksybenzaldehydu i 3-fenoksybenzaldehydu, a T_g dihydrazydów mieszczą się w zakresie 84 – 244 °C.

Związki zawierające długie łańcuchy alkoksylowe (**DH-1-2**, **AZDI-1a-b**, **AZDI-2a-b**) wykazują właściwości ciekłokrystaliczne. Azometinodiimidy posiadają mezofazę w szerokim zakresie temperatur ($\Delta T = 222 - 359$ °C), natomiast dihydrazyd **DH-2** posiada fazę ciekłokrystaliczną w zakresie temperatur ok. 60 °C. Temperatury izotropizacji związków zawierających atomy fluoru są wyższe niż związków otrzymanych z 4-oktadecyloksybenzaldehydu.

Właściwości optyczne badano w dwóch rozpuszczalnikach o różnej polarności (CHCl_3 , NMP) oraz w postaci blend z PMMA. Na widmach absorpcji azometin zauważyć

można batochromowe przesunięcie pasm absorpcji w rozpuszczalniku o większej polarności, związki te wykazują więc solwatochromizm dodatni. Polimery wykazują w roztworze pasma absorpcji z maksimum przy wyższych długościach fali niż odpowiadające im związki małowcząsteczkowe. Zależność tą obserwuje się także w blendach z PMMA dla większości polimerów, za wyjątkiem poliazometinodiimidów **PAZDI-1** i **PAZDI-2**, dla których pasmo absorpcji w blendzie jest hipsochromowo przesunięte w porównaniu z pasmem absorpcji azometinodiimidu **AZDI-1h**. Pasma absorpcji azometin **AM-1-4**, otrzymanych z benzaldehydu, 4-pirydynokarboaldehydu, 2-hydroksybenzaldehydu i 2-tiofenokarboaldehydu, są w roztworze batochromowo przesunięte w stosunku do odpowiadających im azyn **AZ-1-4**. Azometiny w większości absorbują światło z maksimum przy wyższych długościach fali niż dihydrazydy i azometinodiimidy otrzymane z tych samych aldehydów. Poliazyna zawierająca trifenyloaminę (**PAZ-4**) wykazuje pasmo absorpcji w roztworze i blendzie z $\lambda_{maks.}$ przy wyższych długościach fali niż zawierające TPA polihydrazyd **PH-4** oraz poliazometinodiimidy **PAZDI-1** i **PAZDI-2**, natomiast polihydrazydy **PH-1-3** otrzymane z aldehydu tereftalowego, 2,5-tiofenodikarboaldehydu i 2,2'-bitiofeno-5,5'-dikarboaldehydu wykazują w NMP $\lambda_{maks.}$ przesunięte batochromowo w porównaniu z odpowiadającymi im poliazynami **PAZ-1-3**. Pasma absorpcji związków małowcząsteczkowych i polimerów zawierających bitiofen są w roztworze batochromowo przesunięte w stosunku do pasm absorpcji związków z tiofenem.

Poliazyny emitują w roztworze światło o barwie fioletowej lub niebieskiej z maksimum emisji w zakresie 424 – 492 nm. Azyny, azometiny oraz azometinodiimidy otrzymane z diaminy **DAPhDI-2** posiadają $\lambda_{em.}$ odpowiednio w zakresie 393 – 554 nm, 426 – 546 nm oraz 413 – 565 nm, co odpowiada światłu o barwie fioletowej, niebieskiej lub zielonej. Dihydrazydy i polihydrazydy wykazują $\lambda_{em.}$ w zakresie 420 – 530 nm, natomiast maksimum emisji (poli)azometinodiimidów otrzymanych z **DAPhDI-1** wynosi 437 – 514 nm, związki te emitują więc światło o barwie niebieskiej lub zielonej. W blendach z PMMA otrzymane związki wykazują emisję światła fioletowego lub niebieskiego z $\lambda_{em.}$ w zakresie 371 – 500 nm. Azometiny emitują w roztworze światło o największej intensywności przy wyższych długościach fali niż odpowiadające im azyny, za wyjątkiem otrzymanych z 2-hydroksybenzaldehydu związków **AZ-3** i **AM-3**, które wykazują podobne wartości $\lambda_{em.}$ w chloroformie. Dla związków zawierających trifenyloaminę, tj. **AZ-7-8**, **DH-9**, **PH-4**, **AZDI-1h** i **PAZDI-1**, obserwuje się wysoką intensywność fluorescencji. Wartości wydajności kwantowych fluorescencji związków

z tryfenyloaminą wynoszą ok. 1% w roztworze i 4% w blendzie dla azometinodiimidu **AZDI-1h**, ok. 2 – 4% w CHCl_3 i ok. 4 – 7% w blendzie dla (poli)azyn **AZ-7-9** i **PAZ-4**, ok. 12 – 15% w roztworze i ok. 6% w blendzie dla dihydrazydu **DH-9** oraz ok. 16% w NMP i blendzie dla polihydrazydu **PH-4**.

(Poli)azyny, za wyjątkiem zawierających tryfenyloaminę związków **AZ-7** i **PAZ-4** otrzymanych z hydrazyny, ulegają procesowi elektrochemicznej redukcji, która ma charakter odwracalny jedynie dla związków zawierających pierścienie tiofenowe. Azyny i poliazyna zawierające tryfenyloaminę oraz polimer zawierający bitiofen (**PAZ-3**) ulegają odwracalnemu utlenianiu, natomiast pozostałe (poli)azyny z pierścieniami tiofenowymi również ulegają utlenianiu, jednak proces ten jest nieodwracalny. Azometyny oraz dihydrazydy i polihydrazydy wykazują zarówno redukcję jak i utlenianie, jednak procesy te są w większości nieodwracalne, jedynie dihydrazyd **DH-8** otrzymany z 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu ulega odwracalnej redukcji, a zawierające tryfenyloaminę związki **DH-9** i **PH-4** ulegają odwracalnemu utlenianiu. (Poli)azometinodiimidy wykazują odwracalną redukcję, a także ulegają nieodwracalnemu utlenianiu, jedynie dla związków zawierających tryfenyloaminę (**AZDI-1h** oraz **AZDI-2h**) proces utleniania jest częściowo odwracalny. Wartości przerw energetycznych wynoszą odpowiednio 1,92 – 3,78 eV dla (poli)azyn, 2,07 – 2,86 eV dla azometin, 1,52 – 2,07 eV dla dihydrazydów i polihydrazydów oraz 1,26 – 2,09 eV dla (poli)azometinodiimidów. Poliazyny wykazują niższe wartości przerw energetycznych niż odpowiadające im azyny, natomiast w przypadku polihydrazydów oraz poliazometinodiimidów można zauważyć odwrotną zależność, a polimery te posiadają wyższe E_g niż odpowiadające im związki małowcząsteczkowe.

Podsumowując wpływ budowy chemicznej podstawników rdzenia cząsteczki można stwierdzić, że w celu otrzymania związków luminescencyjnych najkorzystniejsze jest wprowadzenie tryfenyloaminy, co sprzyja wzrostowi intensywności fotoluminescencji. Z kolei analizując wpływ budowy rdzenia cząsteczek, najwyższą intensywność fotoluminescencji obserwuje się dla azometinodiimidów otrzymanych z diaminy **DAPhDI-1**. Nie bez znaczenia jest również dopasowanie HOMO i LUMO emitera do poziomów energetycznych dla poszczególnych warstw diody, a przypadku urządzeń „gość-gospodarz” do granicznych orbitali molekularnych gospodarza (np. PVK:PBD) i tym aspekcie odpowiednimi wartościami energii HOMO charakteryzuje się większość badanych związków zawierających tryfenyloaminę (**AZ-7-10**, **PAZ-4**, **DH-9**, **PH-4**, **AZDI-1h**, **PAZDI-1-2**) lub bitiofen (**AZ-5**, **AM-5**, **PAZ-3**, **DH-7**, **PH-3**), a także

dihydrazydy i azometinodiimidy otrzymane z **DAPhDI-1** zawierające tiofen (**DH-6**, **AZDI-1d**) lub EDOT (**DH-8**, **AZDI-1f**), czy też niektóre związki otrzymane z benzaldehydu (**AM-1**, **DH-3**) lub 4-oktadecyloksybenzaldehydu (**DH-2**, **AZDI-1b**), jak również azometinodiimidy otrzymane z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu (**AZDI-1a**, **AZDI-2a**).

Natomiast w kierunku zastosowania badanych związków w organicznych ogniwach fotowoltaicznych BHJ istotne znaczenie ma ich energia HOMO i LUMO, która określa typ przewodnictwa dziurowego, elektronowego czy ambipolarnego. Biorąc pod uwagę energie HOMO i LUMO, można stwierdzić, że właściwości półprzewodnikowe typu p (elektronodonorowe) posiadają następujące związki: azyna **AZ-8**, otrzymana z hydrazonu benzofenonu i 4-(difenyloamino)benzaldehydu, azometyny **AM-2**, **AM-3** oraz **AM-6**, otrzymane odpowiednio z 4-pirydynokarboaldehydu, 2-hydroksybenzaldehydu oraz 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu, dihydrazydy **DH-1** oraz **DH-5**, otrzymane z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu oraz 4-(dimetyloamino)benzaldehydu, a także azometinodiimid **AZDI-2h**, otrzymany z diaminy **DAPhDI-2** i 4-(difenyloamino)benzaldehydu. Obecność w strukturze cząsteczki pierścienia imidowego pozwala w większości przypadków na uzyskanie związku o właściwościach półprzewodnikowych typu n lub p-n. Właściwości elektronoakceptorowe posiadają związki **AZDI-1a**, **AZDI-1b**, **AZDI-1d**, **AZDI-1f** oraz **AZDI-1h**, otrzymane z **DAPhDI-1** i odpowiednio 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu, 4-oktadecyloksybenzaldehydu, 2-tiofenokarboaldehydu, 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu oraz 4-(difenyloamino)benzaldehydu, azometinodiimid **AZDI-2g**, otrzymany z **DAPhDI-2** i furfuralu, polimer **PAZDI-2**, a także dihydrazyd **DH-8**, otrzymany z 3,4-etylenodioksytiofeno-2-karboaldehydu. Ambipolarne były natomiast azometinodiimidy **AZDI-1c**, **AZDI-1e** oraz **AZDI-1g**, otrzymane z **DAPhDI-1** i 4-pirydynokarboaldehydu, 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu oraz furfuralu, a także **AZDI-2d** oraz **AZDI-1e**, otrzymane z **DAPhDI-2** i 2-tiofenokarboaldehydu oraz 2,2'-bitiofeno-5-karboaldehydu.

Przeprowadzono wstępne badania wybranych związków w urządzeniach optoelektronicznych. Związki zawierające trifenyloaminę (**AZ-7**, **PAZ-4**, **DH-9** i **AZDI-1h**) zastosowano w warstwach aktywnych OLED. Związki **AZ-7**, **PAZ-4**, **DH-9** wykazują zdolność do elektroluminescencji, którą badano w diodach typu „gość-

gospodarz”. Diody zawierające **AZ-7**, **PAZ-4**, **DH-9** rozproszone molekularnie w matrycy PVK:PBD emitują światło z maksimum pasma emisji w zakresie od 594 nm do 615 nm. Azometinodiimid **AZDI-1h** zastosowano natomiast jako matrycę dla emitera FIrpic. Analizując wpływ zawartości emitera na parametry diody, można stwierdzić, że najkorzystniejsza była 15% jego zawartość. Azometinodiimidy zawierające tiofen lub bitiofen (**AZDI-1d** i **AZDI-1e**) zastosowano jako składniki warstw organicznych ogniw PV, wykazując ich aktywność fotowoltaiczną ze składnikiem donorowym P3HT. Wytworzone urządzenia, zarówno diody OLED jak i ogniwa BHJ, wymagają optymalizacji w celu poprawy ich parametrów.

6. Bibliografia

1. Grimsdale, A. C., Leok Chan, K., Martin, R. E., Jokisz, P. G. i Holmes, A. B. (2009). Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chemical Reviews*, 109, 897-1091.
2. Kalyani, N. T. i Dhoble, S. J. (2012). Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2696-2723.
3. Roncali, J., Leriche, P. i Cravino, A. (2007). From one-to three-dimensional organic semiconductors: in search of the organic silicon?. *Advanced Materials*, 19, 2045-2060.
4. Segura, J. L., i Martin, N. (2000). Functionalized oligoarylenes as building blocks for new organic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 10, 2403-2435.
5. Jung, B. J., Tremblay, N. J., Yeh, M. L. i Katz, H. E. (2011). Molecular design and synthetic approaches to electron-transporting organic transistor semiconductors. *Chemistry of Materials*, 23, 568-582.
6. Heeger, A. J. (2010). Semiconducting polymers: the third generation. *Chemical Society Reviews*, 39, 2354-2371.
7. Proń, A., Gawryś, P., Zagórska, M., Djurado, D. i Demadrille, R. (2010). Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques. *Chemical Society Reviews*, 39, 2577-2632.
8. Sęk, D., Łapkowski, M., Dudek, H., Karoń, K., Janeczek, H. i Jarzabek, B. (2012). Optical and electrochemical properties of three-dimensional conjugated triphenylamine-azomethine molecules. *Synthetic Metals*, 162, 1046-1051.
9. Petrus, M. L., Bouwer, R. K., Lafont, U., Murthy, D. H. K., Kist, R. J., Bohm, M. L., Olivier, Y., Savenije, T. J., Siebbeles, L. D. A., Greenham, N. C. i Dingemans, T. J. (2013). Conjugated poly(azomethine)s via simple one-step polycondensation chemistry: synthesis, thermal and optoelectronic properties. *Polymer Chemistry*, 4, 4182-4191.
10. Iwan, A. i Sęk, D. (2008). Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science*, 33, 289-345.

11. Bolduc, A., Mallet, C. i Skene, W. G. (2013). Survey of recent advances of in the field of π -conjugated heterocyclic azomethines as materials with tuneable properties. *Science China Chemistry*, *56*, 3-23.
12. Safari, J. i Gandomi-Ravandi, S. (2014). Structure, synthesis and application of azines: a historical perspective. *RSC Advances*, *4*, 46224-46249.
13. Chattopadhyay, G. i Ray, P. S. (2011). Facile method for the conversion of semicarbazones/thiosemicarbazones into azines (under microwave irradiation) and oxadiazoles (by grinding). *Synthetic Communications*, *41*, 2607-2614.
14. Nanjundaswamy, H. M. i Pasha, M. A. (2006). Selective protection of carbonyl compounds as azines and their facile regeneration. *Synthetic Communications*, *36*, 3161-3165.
15. Kennedy, A. R., Brown, K. G., Graham, D., Kirkhouse, J. B., Kittner, M., Major, C., McHugh, C. J., Murdoch, P. i Smith, W. E. (2005). Chromophore containing bipyridyl ligands. Part 1: Supramolecular solid-state structure of Ag(I) complexes. *New Journal of Chemistry*, *29*, 826-832.
16. Kim, S. H., Gwon, S. Y., Burkinshaw, S. M. i Son, Y. A. (2010). The synthesis and proton-induced spectral switching of a novel azine dye and its boron complex. *Dyes and Pigments*, *87*, 268-271.
17. Khodair, A. I. i Bertrand, P. (1998). A new approach to the synthesis of substituted 4-imidazolidinones as potential antiviral and antitumor agents. *Tetrahedron*, *54*, 4859-4872.
18. Caballero, A., Martinez, R., Lloveras, V., Ratera, I., Vidal-Gancedo, J., Wurst, K., Tarraga, A., Molina, P. i Veciana, J. (2005). Highly selective chromogenic and redox or fluorescent sensors of Hg²⁺ in aqueous environment based on 1,4-disubstituted azines. *Journal of the American Chemical Society*, *127*, 15666-15667.
19. Martinez, R., Espinosa, A., Tarraga, A. i Molina, P. (2005). New Hg²⁺ and Cu²⁺ selective chromo-and fluoroionophore based on a bichromophoric azine. *Organic Letters*, *7*, 5869-5872.
20. Fu, Y., Li, H. and Hu, W. (2007). Small Molecular Chromogenic Sensors for Hg²⁺: A Strong "Push-Pull" System Exists after Binding. *European Journal of Organic Chemistry*, *2007*, 2459-2463.
21. Roy, R., Rakshit, S., Bhar, S. i Bhattacharya, S. C. (2015). A colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor for selective detection of Hg²⁺: theoretical studies and intracellular applications. *RSC Advances*, *5*, 67833-67840.

22. Tang, W., Xiang, Y. i Tong, A. (2009). Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics. *The Journal of Organic Chemistry*, *74*, 2163-2166.
23. Xia, Y. D., Cheng, Y., Wu, Y. J., Xia, Y. i Yin, X. B. (2023). Driving fluorescence by forming AIEgens in a hollow azine-linked covalent organic framework. *Chemistry of Materials*, *35*, 2579-2587.
24. Iwan, A., Rannou, P., Janeczek, H., Palewicz, M., Hreniak, A., Bilski, P., Oswald, F. i Pocięcha, D. (2010). Liquid-crystalline phases formed by symmetrical azines with different terminal chains: Thermal, optical and electrical study. *Synthetic Metals*, *160*, 859-865.
25. Moreno-Manas, M., Pleixats, R., Andreu, R., Garín, J., Orduna, J., Villacampa, B., Levillain, E. i Salle, M. (2001). The first 1,3-dithiol-2-ylidene donor- π -acceptor chromophores containing an azine spacer: synthesis, electrochemical and nonlinear optical properties. *Journal of Materials Chemistry*, *11*, 374-380.
26. Arulmani, R. i Sankaran, K. R. (2014). Synthesis, spectral, SHG efficiency and computational studies of some newly synthesized unsymmetrical azines of 4-biphenylcarboxaldehyde. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *129*, 491-498.
27. Destri, S., Pasini, M., Pelizzi, C., Porzio, W., Predieri, G. i Vignali, C. (1999). Synthesis and characterization of conjugated polyazines and polyazomethines containing the thienylene moiety and flexible hydrocarbon side chains. *Macromolecules*, *32*, 353-360.
28. Wang, G., Kumar, P., Zhang, Z., Hendsbee, A. D., Liu, H., Li, X., ... i Li, Y. (2020). Facile synthesis of a semiconducting bithiophene-azine polymer and its application for organic thin film transistors and organic photovoltaics. *RSC Advances*, *10*, 12876-12882.
29. Murakami, H., Kobayashi, K., Suzuki, K., Yasuda, T., Kanbara, T. i Kuwabara, J. (2021). Synthesis of Azine-Based Conjugated Polymers by Metal-Free Dehydration Polycondensation and Characterization of Their Physical Properties. *Macromolecules*, *54*, 11281-11288.
30. Hong, W., Sun, B., Aziz, H., Park, W. T., Noh, Y. Y. i Li, Y. (2012). A conjugated polyazine containing diketopyrrolopyrrole for ambipolar organic thin film transistors. *Chemical Communications*, *48*, 8413-8415.

31. Mukherjee, N., Sun, C., Marie, B., Jin, S. i Peetz, R. M. (2008). Soluble and processable conjugated polyazines with oligo(p-phenylene vinylene)s. *Tetrahedron Letters*, *49*, 1037-1040.
32. Ardaraviciene, J., Barvainiene, B., Malinauskas, T., Jankauskas, V., Arlauskas, K. i Getautis, V. (2011). Symmetrical azine-based polymers possessing 1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moieties as materials for optoelectronics. *Reactive and Functional Polymers*, *71*, 1016-1022.
33. Sobarzo, P. A., Jessop, I. A., Perez, Y., Hauyon, R. A., Velazquez-Tundidor, M. V., Medina, J., Gonzalez, A., Garcia, L. E., Gonzalez-Henriquez, C. M., Coll, D., Ortiz, P. A., Tundidor-Camba, A. i Terraza, C. A. (2022). Synthesis of dimethyl- and diphenylsilane-based oligo(azines): Thermal, optical, electronic, and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *139*, e52911.
34. Li, K., Zhang, H., Chang, C., Lin, K., Zhang, B., Ma, Z., Wei, D. i Zhang, Q. (2024). A hydrogen bonded azine as a building block for π -conjugated polymers and their semiconducting properties. *Polymer Chemistry*, *15*, 991-998.
35. Petrus, M. L., Bouwer, R. K. M., Lafont, U., Athanopoulos, S., Greenham, N. C. i Dingemans, T. J. (2014). Small-molecule azomethines: organic photovoltaics via Schiff base condensation chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*, 9474-9477.
36. Moussalem, C., Segut, O., Gohier, F., Allain, M. i Frere, P. (2014). Facile access via green procedures to a material with the benzodifuran moiety for organic photovoltaics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *2*, 1043-1048.
37. Iwan, A., Schab-Balcerzak, E., Korona, K. P., Grankowska, S. i Kamińska, M. (2013). Investigation of optical and electrical properties of new aromatic polyazomethine with thiophene and cardo moieties toward application in organic solar cells. *Synthetic Metals*, *185*, 17-24.
38. Hindson, J. C., Ulgut, B., Friend, R. H., Greenham, N. C., Norder, B., Kotlewski, A. i Dingemans, T. J. (2010). All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications. *Journal of Materials Chemistry*, *20*, 937-944.
39. Iwan, A., Boharewicz, B., Tazbir, I., Filapek, M., Korona, K. P., Wróbel, P., Stefaniuk, T., Ciesielski, A., Wojtkiewicz, J., Wronkowska, A. A., Wronkowski, A., Zboromirska-Wnukiewicz, B., Grankowska-Ciechanowicz, S., Kamińska, M. i Szoplik, T. (2015). How do 10-camphorsulfonic acid, silver or aluminum

- nanoparticles influence optical, electrochemical, electrochromic and photovoltaic properties of air and thermally stable triphenylamine-based polyazomethine with carbazole moieties?. *Electrochimica Acta*, *185*, 198-210.
40. Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Górecki, L., Sikora, A., Mazurek, B. i Paściak, G. (2012). Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, *162*, 143-153.
 41. Iwan, A., Boharewicz, B., Tazbir, I. i Filapek, M. (2015). Enhanced power conversion efficiency in bulk heterojunction solar cell based on new polyazomethine with vinylene moieties and [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester by adding 10-camphorsulfonic acid. *Electrochimica Acta*, *159*, 81-92.
 42. Iwan, A., Boharewicz, B., Tazbir, I., Malinowski, M., Filapek, M., Kłęb, T., Luszczynska, B., Glowacki, I., Korona, K. P., Kaminska M., Wojtkiewicz, J., Lewandowska, M. i Hreniak, A. (2015). New environmentally friendly polyazomethines with thiophene rings for polymer solar cells. *Solar Energy*, *117*, 246-259.
 43. Iwan, A., Boharewicz, B., Parafiniuk, K., Tazbir, I., Górecki, L., Sikora, A., Filapek, M. i Schab-Balcerzak, E. (2014). New air-stable aromatic polyazomethines with triphenylamine or phenylenevinylene moieties towards photovoltaic application. *Synthetic Metals*, *195*, 341-349.
 44. Bogdanowicz, K. A., Jewłoszewicz, B., Iwan, A., Dysz, K., Przybyl, W., Januszko, A., Marzec, M., Cichy, K., Świerczek, K., Kavan, L., Zukalova, M., Nadazdy, V., Subair, R., Majkova, E., Micusik, M., Omastova, M., Ozeren, M. D., Kamaras, K., Heo, D. Y. i Kim, S. Y. (2020). Selected Electrochemical Properties of 4,4'-((1E,1'E)-((1,2,4-thiadiazole-3,5-diyl)bis(azaneylylidene))bis(methaneylylidene)) bis(N,N-di-p-tolylaniline) towards Perovskite Solar Cells with 14.4% Efficiency. *Materials*, *13*, 2440.
 45. Salunke, J., Guo, X., Lin, Z., Vale, J. R., Candeias, N. R., Nyman, M., Dahlstrom, S., Osterbacka, R., Priimagi, A., Chang, J. i Vivo, P. (2019). Phenothiazine-based hole-transporting materials toward eco-friendly perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, *2*, 3021-3027.
 46. Vercelli, B., Pasini, M., Berlin, A., Casado, J., Lopez Navarrete, J. T., Ortiz, R. P. i Zotti, G. (2014). Phenyl-and thienyl-ended symmetric azomethines and azines as

- model compounds for n-channel organic field-effect transistors: an electrochemical and computational study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 3984-3993.
47. Gnida, P., Pająk, A., Kotowicz, S., Malecki, J. G., Siwy, M., Janeczek, H., Maćkowski, S. i Schab-Balcerzak, E. (2019). Symmetrical and unsymmetrical azomethines with thiophene core: Structure–properties investigations. *Journal of Materials Science*, 54, 13491-13508.
 48. Sęk, D., Szłapa-Kula, A., Siwy, M., Fabiańczyk, A., Janeczek, H., Szalkowski, M., Maćkowski, S. i Schab-Balcerzak, E. (2020). Branched azomethines based on tris(2-aminoethyl)amine: Impact of imine core functionalization on thermal, electrochemical and luminescence properties. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122246.
 49. Iwan, A., Bilski, P. i Kłosowski, M. (2010). Thermoluminescence measurements of liquid crystal azomethines and poly(azomethines) with different shapes as thermo-detectors. *Journal of Luminescence*, 130, 2362-2367.
 50. Mulholland, M. E., Navarathne, D., Petrus, M. L., Dingemans, T. J. i Skene, W. G. (2014). Correlating on-substrate prepared electrochromes with their solution processed counterparts–towards validating polyazomethines as electrochromes in functioning devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 9099-9108.
 51. Barik, S., Navarathne, D., LeBorgne, M. i Skene, W. G. (2013). Conjugated thiophenoazomethines: electrochromic materials exhibiting visible-to-near-IR color changes. *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 5508-5519.
 52. Navarathne, D. i Skene, W. G. (2013). Towards electrochromic devices having visible color switching using electronic push–push and push–pull cinnamaldehyde derivatives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 12646-12653.
 53. Sicard, L., Navarathne, D., Skalski, T. i Skene, W. G. (2013). On-substrate preparation of an electroactive conjugated polyazomethine from solution-processable monomers and its application in electrochromic devices. *Advanced Functional Materials*, 23, 3549-3559.
 54. Bolduc, A. i Skene, W. G. (2014). Direct preparation of electroactive polymers on electrodes and their use in electrochromic devices. *Polymer Chemistry*, 5, 1119-1123.
 55. Ali, I., Al-Zahrani, S. M. i Dolui, S. K. (2012). Thermotropic poly(azomethine-urethane)s with non linear optical properties: Synthesis and characterization. *Polymer Science Series B*, 54, 342-348.

56. Suh, S. C. i Shim, S. C. (2000). Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*, 114, 91-95.
57. Rao, D. M., Sharafudeen, K. N., Chandrasekharan, K. i Varghese, S. (2013). Third order nonlinear optical properties of azomethine derivatives. *Optics Communications*, 287, 224-227.
58. Shahzad Munawar, K., Ali, S., Ashfaq, M., Nawaz Tahir, M., Muhammad, S., Alarfaji, S. S., Ahmed, G. i Al-Sehemi, A. G. (2022). Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Computational Study of Third-Order NLO Properties of Schiff bases. *ChemistrySelect*, 7, e202203015.
59. Iwan, A. (2015). An overview of LC polyazomethines with aliphatic–aromatic moieties: Thermal, optical, electrical and photovoltaic properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 65-79.
60. Iftime, M. M., Cozan, V., Airinei, A., Varganici, C., Ailiesei, G., Timpu, D. i Sava, I. (2019). Asymmetric azomethine amines with azobenzene moieties–liquid crystalline and optical properties. *Liquid Crystals*, 46, 1584-1594.
61. Liou, G. S., Hsiao, S. H. i Su, T. H. (2005). Novel thermally stable poly(amine hydrazide)s and poly(amine-1,3,4-oxadiazole)s for luminescent and electrochromic materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 3245-3256.
62. Liou, G. S., Huang, N. K. i Yang, Y. L. (2006). Synthesis, photoluminescent and electrochromic properties of new aromatic poly(amine-hydrazide)s and poly(amine-1,3,4-oxadiazole)s derived from 4,4'-dicarboxy-4''-methyltriphenylamine. *European Polymer Journal*, 42, 2283-2291.
63. Liou, G. S., Huang, N. K. i Yang, Y. L. (2007). Thermally stable, light-emitting, triphenylamine-containing poly(amine hydrazide)s and poly(amine-1,3,4-oxadiazole)s bearing pendent carbazolyl groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45, 48-58.
64. Yen, H. J. i Liou, G. S. (2009). Synthesis, photoluminescence, and electrochromism of novel aromatic poly(amine-1,3,4-oxadiazole)s bearing anthrylamine chromophores. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 1584-1594.
65. Liou, G. S., Hsiao, S. H. i Fang, Y. K. (2006). Synthesis and properties of noncoplanar rigid-rod aromatic polyhydrazides and poly(1,3,4-oxadiazole)s

- containing phenyl or naphthyl substituents. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6466-6483.
66. Kung, Y. C. i Hsiao, S. H. (2011). Novel luminescent and electrochromic polyhydrazides and polyoxadiazoles bearing pyrenylamine moieties. *Polymer Chemistry*, 2, 1720-1727.
67. Schab-Balcerzak, E., Grucela-Zajac, M., Krompiec, M., Niestroj, A. i Janeczek, H. (2012). New low band gap compounds comprised of naphthalene diimide and imine units. *Synthetic Metals*, 162, 543-553.
68. Grucela-Zajac, M., Bijak, K., Kula, S., Filapek, M., Wiacek, M., Janeczek, H., Skorka, L., Gasiorowski, J., Hinger, K., Sariciftci, N. S., Nosidlak, N., Lewinska, G., Sanetra, J. i Schab-Balcerzak, E. (2014). (Photo) physical properties of new molecular glasses end-capped with thiophene rings composed of diimide and imine units. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 13070-13086.
69. Schab-Balcerzak, E., Iwan, A., Krompiec, M., Siwy, M., Tapa, D., Sikora, A. i Palewicz, M. (2010). New thermotropic azomethine-naphthalene diimides for optoelectronic applications. *Synthetic Metals*, 160, 2208-2218.
70. Schab-Balcerzak, E., Grucela, M., Malecki, G., Kotowicz, S., Siwy, M., Janeczek, H., Golba, S. i Praski, A. (2017). Azomethine diimides end-capped with anthracene moieties: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1128, 462-470.
71. Iwan, A., Boharewicz, B., Tazbir, I., Sikora, A., Schab-Balcerzak, E., Grucela-Zajac, M. i Skorka, L. (2014). Structural and electrical properties of mixture based on P3HT:PCBM and low band gap naphthalene diimide-imines. *Synthetic Metals*, 189, 183-192.
72. Schab-Balcerzak, E., Grucela-Zajac, M., Krompiec, M., Janeczek, H., Siwy, M. i Sek, D. (2011). New naphthalene diimide-based compounds containing triarylamine units and imine linkages: Thermal, optical and electrochemical properties. *Synthetic Metals*, 161, 2268-2279.
73. Soroceanu, M., Constantin, C. P. i Damaceanu, M. D. (2022). A straightforward synthetic strategy towards conjugated donor-acceptor naphthylimido-azomethines with tunable films morphologies and opto-electronic properties. *Progress in Organic Coatings*, 166, 106785.
74. Kaya, I., Koyuncu, S. i Culhaoglu, S. (2008). Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units. *Polymer*, 49, 703-714.

75. Kaya, I. i Kamaci, M. (2020). Poly (azomethine-imide)s containing siloxane moieties: Optical, thermal, mechanical, and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48364.
76. Iqbal, R., Khosa, M. K., Jamal, M. A., Ilyas, S., Hussain, M. T. i Hamid, M. (2016). Synthesis and characterization of new soluble thermally stable poly(azomethine-ether-imide)s: discerning the possibility for high temperature applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 27, 221-227.
77. Kausar, A., Zulfiqar, S., Ahmad, Z. i Sarwar, M. I. (2010). Novel processable and heat resistant poly(phenylthiourea azomethine imide)s: Synthesis and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1826-1833.
78. Nedeltchev, A. K., Han, H. i Bhowmik, P. K. (2010). Photoactive amorphous molecular materials based on quinoline amines and their synthesis by Friedländer condensation reaction. *Tetrahedron*, 66, 9319-9326.
79. Sergeyev, S., Pisula, W. i Geerts, Y. H. (2007). Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chemical Society Reviews*, 36, 1902-1929.
80. Struijk, C. W., Sieval, A. B., Dakhorst, J. E., van Dijk, M., Kimkes, P., Koehorst, R. B., Donker, H., Schaafsma, T. J., Picken, S. J., van de Craats, A. M., Warman, J. M., Zuilhof, H. i Sudholter, E. J. (2000). Liquid crystalline perylene diimides: architecture and charge carrier mobilities. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 11057-11066.
81. Upadyaya, S., Bhagavath, P. i Sunil, D. (2018). Azines as liquid crystalline materials: An up-to-date review. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 354-370.
82. Chen, J. C., Liu, Y. C., Ju, J. J., Chiang, C. J. i Chern, Y. T. (2011). Synthesis, characterization and hydrolysis of aromatic polyazomethines containing non-coplanar biphenyl structures. *Polymer*, 52, 954-964.
83. Gonzalez, A. F., Mariman, A. P., Hauyon, R. A., Pavez-Lizana, D., Saldias, C., Schott, E., Zarate, X., Garcia, L., Gonzalez-Henriquez, C. M., Jessop, I., A., Tundidor-Camba, A., Sobarzo, P. A. i Terraza, C. A. (2024). Thiophene-and bithiophene-based π -conjugated Schiff base oligomers containing binaphthalene moieties in the backbone. Properties and computational simulations. *Polymer Chemistry*, 15, 639-651.
84. Tsai, F. C., Chang, C. C., Liu, C. L., Chen, W. C. i Jenekhe, S. A. (2005). New thiophene-linked conjugated poly(azomethine)s: theoretical electronic structure, synthesis, and properties. *Macromolecules*, 38, 1958-1966.

85. Kim, H. C., Kim, J. S., Kim, K. S., Park, H. K., Baek, S. i Ree, M. (2004). Synthesis and characterization of new, soluble polyazomethines bearing fluorene and carbazole units in the backbone and solubility-improving moieties in the side group. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 825-834.
86. Liu, C. L. i Chen, W. C. (2005). Fluorene-Based Conjugated Poly(azomethine)s: Synthesis, Photophysical Properties, and Theoretical Electronic Structures. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 2212-2222.
87. Petrus, M. L., Bouwer, R. K. M., Lafont, U., Athanasopoulos, S., Greenham, N. C. i Dingemans, T. J. (2014). Small-molecule azomethines: organic photovoltaics via Schiff base condensation chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 9474-9477.
88. Petrus, M. L., Bein, T., Dingemans, T. J. i Docampo, P. (2015). A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 12159-12162.
89. Liou, G. S., Lin, H. Y., Hsieh, Y. L. i Yang, Y. L. (2007). Synthesis and characterization of wholly aromatic poly(azomethine)s containing donor-acceptor triphenylamine moieties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45, 4921-4932.
90. Kolcu, F., & Kaya, I. (2018). Poly(azomethine-epoxy-ether) containing phenyl and etoxy moieties: synthesis, characterization and fluorescence property. *Chemical Papers*, 72, 2821-2832.
91. Kaya, I. i Yilmaz, T. (2017). Preparation and characterization of poly(azomethines) containing ether and methylene bridges: Photophysical, electrochemical, conductivity and thermal properties. *Journal of Fluorescence*, 27, 379-389.
92. Culhaoglu, S. i Kaya, I. (2020). Synthesis, characterization, thermal and band gap values of poly (azomethine-ether) s containing aromatic and aliphatic group. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 57, 876-887.
93. Dineshkumar, S., Muthusamy, A. i Chandrasekaran, J. (2017). Temperature and frequency dependent dielectric properties of electrically conducting oxidatively synthesized polyazomethines and their structural, optical, and thermal characterizations. *Journal of Molecular Structure*, 1128, 730-740.
94. Yen, H. J. i Liou, G. S. (2010). Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties. *Organic Electronics*, 11, 299-310.

95. Barik, S. i Skene, W. G. (2011). A fluorescent all-fluorene polyazomethine – towards soluble conjugated polymers exhibiting high fluorescence and electrochromic properties. *Polymer Chemistry*, 2, 1091-1097.
96. Barik, S., Bletzacker, T. i Skene, W. G. (2012). π -Conjugated fluorescent azomethine copolymers: opto-electronic, halochromic, and doping properties. *Macromolecules*, 45, 1165-1173.
97. Sęk, D., Iwan, A., Jarzabek, B., Kaczmarczyk, B., Kasperczyk, J., Mazurak, Z., Domański, M., Karoń, K. i Łapkowski, M. (2008). Hole transport triphenylamine-azomethine conjugated system: synthesis and optical, photoluminescence, and electrochemical properties. *Macromolecules*, 41, 6653-6663.
98. Sęk, D., Iwan, A., Jarzabek, B., Kaczmarczyk, B., Kasperczyk, J., Janeczek, H. i Mazurak, Z. (2009). Characterization and optical properties of oligoazomethines with triphenylamine moieties exhibiting blue, blue-green and green light. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, 1-10.
99. Sęk, D., Jarzabek, B., Grabiec, E., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sikora, A., Hreniak, A., Palewicz, M., Łapkowski, M., Karoń, K. i Iwan, A. (2010). A study of thermal, optical and electrical properties of new branched triphenylamine-based polyazomethines. *Synthetic Metals*, 160, 2065-2076.
100. Iwan, A., Janeczek, H., Domański, M. i Rannou, P. (2010). Synthesis, characterization and mesomorphic properties of new unsymmetrical azomethine-type liquid crystals derived from 4-biphenyl carboxaldehyde. *Journal of Molecular Liquids*, 151, 30-38.
101. Iwan, A. (2010). Thermotropic and opto(electrical) properties of liquid crystalline imine with two fluorinated chains. *Journal of Molecular Liquids*, 157, 67-72.
102. Iwan, A., Bilski, P., Janeczek, H., Jarzabek, B., Domański, M., Rannou, P., Sikora, A., Pocięcha, D. i Kaczmarczyk, B. (2010). Thermal, optical, electrical and structural study of new symmetrical azomethine based on poly(1,4-butanediol)bis(4-aminobenzoate). *Journal of Molecular Structure*, 963, 175-182.
103. Iwan, A., Janeczek, H., Rannou, P. i Kwiatkowski, R. (2009). Mesomorphic and optical properties of undoped and doped azomethines. *Journal of Molecular Liquids*, 148, 77-87.
104. Iwan, A., Sęk, D., Pocięcha, D., Sikora, A., Palewicz, M. i Janeczek, H. (2010). New discotic-shaped azomethines with triphenylamine moieties: Thermal, structural

- behaviors and opto-electrical properties. *Journal of Molecular Structure*, 981, 120-129.
105. Iwan, A., Janeczek, H., Kaczmarczyk, B., Jarzabek, B., Sobota, M. i Rannou, P. (2010). Star-shaped azomethines based on tris(2-aminoethyl)amine. Characterization, thermal and optical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, 891-900.
106. Iwan, A., Palewicz, M., Sikora, A., Chmielowiec, J., Hreniak, A., Paściak, G. i Bilski, P. (2010). Aliphatic–aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications. *Synthetic Metals*, 160, 1856-1867.
107. Sęk, D., Grucela-Zajac, M., Krompiec, M., Janeczek, H. i Schab-Balcerzak, E. (2012). New glass forming triarylamine based azomethines as a hole transport materials: Thermal, optical and electrochemical properties. *Optical Materials*, 34, 1333-1346.
108. Sęk, D., Grabiec, E., Janeczek, H., Jarzabek, B., Kaczmarczyk, B., Domański, M. i Iwan, A. (2010). Structure–properties relationship of linear and star-shaped imines with triphenylamine moieties as hole-transporting materials. *Optical Materials*, 32, 1514-1525.
109. Gull, S., Jamil, M. H., Zhang, X., Kwok, H. S. i Li, G. (2022). Stokes shift in inorganic lead halide perovskites: Current status and perspective. *Chemistry Open*, 11, e202100285.
110. Gąsiorowski, J., Głowacki, E. D., Hajduk, B., Siwy, M., Chwastek-Ogierman, M., Weszka, J., Neugebauer, H. i Sariciftci, N. S. (2013). Doping-induced immobile charge carriers in polyazomethine: a spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 2584-2589.
111. Niu, H., Cai, J., Zhao, P., Wang, C., Bai, X. i Wang, W. (2013). Simple approach to regulate the spectra of novel kinds of polyazomethines containing bulky triphenylamine: Electrochemistry, electrochromism and photophysical responsive to environment. *Dyes and Pigments*, 96, 158-169.
112. Dufresne, S., Bourgeaux, M. i Skene, W. G. (2007). Tunable spectroscopic and electrochemical properties of conjugated push–push, push–pull and pull–pull thiopheno azomethines. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 1166-1177.
113. Guarin, S. A. P., Bourgeaux, M., Dufresne, S. i Skene, W. G. (2007). Photophysical, crystallographic, and electrochemical characterization of symmetric and

- unsymmetric self-assembled conjugated thiopheno azomethines. *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 2631-2643.
114. Bourgeaux, M., Guarin, S. A. P. i Skene, W. G. (2007). Photophysical, crystallographic, and electrochemical characterization of novel conjugated thiopheno azomethines. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 972-979.
115. Bourgeaux, M. i Skene, W. G. (2007). Photophysics and electrochemistry of conjugated oligothiophenes prepared by using azomethine connections. *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 8882-8892.
116. Bourgeaux, M. i Skene, W. G. (2007). A highly conjugated p-and n-type polythiophenoazomethine: synthesis, spectroscopic, and electrochemical investigation. *Macromolecules*, 6, 1792-1795.
117. Bolduc, A., Rivier, L., Dufresne, S. i Skene, W. G. (2012). Spectral investigation of conjugated azomethines: A large palette of colors possible with acid and oxidant doping. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 722-728.
118. Barik, S., Bishop, S. i Skene, W. G. (2011). Spectroelectrochemical and electrochemical investigation of a highly conjugated all-thiophene polyazomethine. *Materials Chemistry and Physics*, 129, 529-533.
119. Tremblay, M. H., Al Ahmad, A. i Skene, W. G. (2020). End-group functionalization of a conjugated azomethine with ureas for property tailoring. *New Journal of Chemistry*, 44, 18813-18822.
120. Bolduc, A., Dufresne, S. i Skene, W. G. (2012). Chemical doping of EDOT azomethine derivatives: insight into the oxidative and hydrolytic stability. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 5053-5064.
121. Bolduc, A., Dufresne, S. i Skene, W. G. (2010). EDOT-containing azomethine: an easily prepared electrochromically active material with tuneable colours. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4820-4826.
122. Guarin, S. A. P., Dufresne, S., Tsang, D., Sylla, A. i Skene, W. G. (2007). Photophysical, electrochemical, and crystallographic investigation of conjugated fluoreno azomethines and their precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2801-2811.
123. Dufresne, S., Perez Guarin, S. A., Bolduc, A., Bourque, A. N. i Skene, W. G. (2009). Conjugated fluorene-thiophenes prepared from azomethine connections Part I. The effect of electronic and aryl groups on the spectroscopic and electrochemical properties. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 796-804.

124. Tremblay, M. H., Skalski, T., Gautier, Y., Pianezzola, G. i Skene, W. G. (2016). Investigation of Triphenylamine–Thiophene–Azomethine Derivatives: Toward Understanding Their Electrochromic Behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, *120*, 9081-9087.
125. Cuendias, A. de, Hiorns, R. C., Cloutet, E., Vignau, L. i Cramail, H. (2010). Conjugated rod–coil block copolymers and optoelectronic applications. *Polymer International*, *59*, 1452-1476.
126. Bujak, P., Kulszewicz-Bajer, I., Zagórska, M., Maurel, V., Wielgus, I. i Proń, A. (2013). Polymers for electronics and spintronics. *Chemical Society Reviews*, *42*, 8895-8999.
127. Marin, L., Perju, E. i Damaceanu, M. D. (2011). Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorene and/or oxadiazole chromophores. *European Polymer Journal*, *47*, 1284-1299.
128. Grimsdale, A. C., Leok Chan, K., Martin, R. E., Jokisz, P. G. i Holmes, A. B. (2009). Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chemical Reviews*, *109*, 897-1091.
129. Amin, P. O., Muhammadsharif, F. F., Saeed, S. R. i Ketuly, K. A. (2023). A Review of the Improvements in the Performance and Stability of Ternary Semi-Transparent Organic Solar Cells: Material and Architectural Approaches. *Sustainability*, *15*, 12442.
130. Nowak, E. M., Sanetra, J., Grucela, M. i Schab-Balcerzak, E. (2015). Azomethine naphthalene diimides as component of active layers in bulk heterojunction solar cells. *Materials Letters*, *157*, 93-98.
131. Sęk, D., Bijak, K., Grucela-Zajac, M., Filapek, M., Skórka, Ł., Siwy, M., Janeczek, H. i Schab-Balcerzak, E. (2012). Synthesis and study on the light absorbing, emitting, redox and electrochromic properties of azines and polyazines with thiophene units. *Synthetic Metals*, *162*, 1623-1635.
132. Sęk, D., Siwy, M., Bijak, K., Grucela-Zajac, M., Małecki, G., Smolarek, K., Bujak, Ł., Maćkowski, S. i Schab-Balcerzak, E. (2013). Comparative studies of structural, thermal, optical, and electrochemical properties of azines with different end groups with their azomethine analogues toward application in (opto) electronics. *The Journal of Physical Chemistry A*, *117*, 10320-10332.
133. Bijak, K., Sęk, D., Siwy, M., Grucela-Zajac, M., Janeczek, H., Wiącek, M., Małecki, G. i Schab-Balcerzak, E. (2014). Spectral, electrochemical and thermal

- characteristics of glass forming hydrazine derivatives. *Optical Materials*, 37, 498-510.
134. Bijak, K., Grucela-Zajac, M., Janeczek, H., Wiacek, M. i Schab-Balcerzak, E. (2013). New azomethine-phthalic diimides: Synthesis and thermal, optical and electrochemical characterization. *Synthetic Metals*, 175, 146-154.
135. Grucela-Zajac, M., Bijak, K., Zaleckas, E., Grigalevicius, S., Wiacek, M., Janeczek, H. i Schab-Balcerzak, E. (2014). Electronic and thermal properties of compounds bearing diimide, azomethine and triphenylamine units. *Optical Materials*, 37, 543-551.
136. Bijak, K., Filapek, M., Wiacek, M., Janeczek, H., Grucela, M., Smolarek, K., Maczkowski, S. i Schab-Balcerzak, E. (2016). Preparation and characterization of new aliphatic-tailed five-and six-membered azomethine-diimides. *Materials Chemistry and Physics*, 171, 97-108.
137. Niu, H., Luo, P., Zhang, M., Zhang, L., Hao, L., Luo, J., Bai, X. i Wang, W. (2009). Multifunctional, photochromic, acidichromic, electrochromic molecular switch: Novel aromatic poly(azomethine)s containing triphenylamine Group. *European Polymer Journal*, 45, 3058-3071.
138. Kung, Y. C. i Hsiao, S. H. (2011). Solution-processable, high-T_g, ambipolar polyimide electrochromics bearing pyrenylamine units. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1746-1754.

Dorobek naukowy

Publikacje dotyczące tematyki rozprawy doktorskiej

1. Katarzyna Bijak, Michał Filapek, Małgorzata Wiącek, Henryk Janeczek, Marzena Grucela, Karolina Smolarek, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak, „Preparation and characterization of new aliphatic-tailed five- and six-membered azomethine-diimides”, *Materials Chemistry and Physics* 171, 2016, 97-108
2. Marzena Grucela-Zajac, Katarzyna Bijak, Ernestas Zaleckas, Saulius Grigalevicius, Małgorzata Wiącek, Henryk Janeczek, Ewa Schab-Balcerzak, „Electronic and thermal properties of compounds bearing diimide, azomethine and triphenylamine units”, *Optical Materials* 37, 2014, 543-551
3. Katarzyna Bijak, Danuta Sęk, Mariola Siwy, Marzena Grucela-Zajac, Henryk Janeczek, Małgorzata Wiącek, Grzegorz Małecki, Ewa Schab-Balcerzak, „Spectral, electrochemical and thermal characteristics of glass forming hydrazine derivatives”, *Optical Materials* 37, 2014, 498-510
4. Marzena Grucela-Zajac, Katarzyna Bijak, Sławomir Kula, Michał Filapek, Małgorzata Wiącek, Henryk Janeczek, Łukasz Skórka, Jacek Gąsiorowski, Kurt Hingerl, Niyazi Serdar Sariciftci, Natalia Nosidlak, Gabriela Lewińska, Jerzy Sanetra, Ewa Schab-Balcerzak, „(Photo)physical properties of new molecular glasses end-capped with thiophene rings composed of diimide and imine units”, *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 2014, 13070-13086
5. Danuta Sęk, Mariola Siwy, Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Grzegorz Małecki, Karolina Smolarek, Łukasz Bujak, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak, „Comparative studies of structural, thermal, optical, and electrochemical properties of azines with different end groups with their azomethine analogues toward application in (opto)electronics”, *The Journal of Physical Chemistry A* 117, 2013, 10320-10332
6. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Henryk Janeczek, Małgorzata Wiącek, Ewa Schab-Balcerzak, „New azomethine-phthalic diimides: Synthesis and thermal, optical and electrochemical characterization”, *Synthetic Metals* 175, 2013, 146-154
7. Danuta Sęk, Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Michał Filapek, Łukasz Skórka, Mariola Siwy, Henryk Janeczek, Ewa Schab-Balcerzak, „Synthesis and

study on the light absorbing, emitting, redox and electrochromic properties of azines and polyazines with thiophene units”, *Synthetic Metals* 162, 2012, 1623-1635

Publikacje naukowe spoza zakresu rozprawy doktorskiej

1. Sandra Pluczyk, Katarzyna Łaba, Ewa Schab-Balcerzak, Katarzyna Bijak, Sonia Kotowicz, Mieczysław Łapkowski, „Electrochemical and spectroelectrochemical properties of new polymers with diimide subunits”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 795, 2017, 90-96
2. Anna Jarczyk-Jędryka, Katarzyna Bijak, Kinga Skrzeczyna, Zbigniew Grobelny, Ewa Schab-Balcerzak, „Novel concept of polymers preparation with high photoluminescent quantum yield”, *Polymer Bulletin* 74, 2017, 325-335
3. Ewa Schab-Balcerzak, Henryk Flakus, Anna Jarczyk-Jędryka, Jolanta Konieczkowska, Mariola Siwy, Katarzyna Bijak, Anna Sobolewska, Joachim Stumpe, „Photochromic supramolecular azopolyimides based on hydrogen bonds”, *Optical Materials* 47, 2015, 501-511
4. Danuta Sęk, Mariola Siwy, Katarzyna Bijak, Michał Filapek, Grzegorz Małecki, Elżbieta M. Nowak, Jerzy Sanetra, Anna Jarczyk-Jędryka, Katarzyna Łaba, Mieczysław Łapkowski, Ewa Schab-Balcerzak, „Optical and electrochemical properties of novel thermally stable Schiff bases bearing naphthalene unit”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 751, 2015, 128-136
5. Anna Jarczyk-Jędryka, Katarzyna Bijak, Danuta Sęk, Mariola Siwy, Michał Filapek, Grzegorz Małecki, Sławomir Kula, Gabriela Lewińska, Elżbieta M. Nowak, Jerzy Sanetra, Henryk Janeczek, Karolina Smolarek, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak, „Unsymmetrical and symmetrical azines toward application in organic photovoltaic”, *Optical Materials* 39, 2015, 58-68
6. Marzena Grucela-Zajac, Michał Filapek, Łukasz Skórka, Katarzyna Bijak, Karolina Smolarek, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak, „Photophysical, electrochemical and thermal properties of new(co)polyimides incorporating oxadiazole moieties”, *Synthetic Metals* 188, 2014, 161-174
7. Katarzyna Bijak, Henryk Janeczek, Marzena Grucela-Zajac, Ewa Schab-Balcerzak, „New room-temperature thermotropic perylene-based bisimides: Synthesis, liquid crystalline, light-emitting and electrochemical properties”, *Optical Materials* 35, 2013, 1042-1050

8. Irena Baranowska, Katarzyna Bijak, „Voltammetric determination of disinfectants at multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode” *Journal of Analytical Chemistry* 68, 2013, 986-990
9. Stefan Baj, Agnieszka Siewniak, Katarzyna Bijak, „Synthesis of peroxyesters in tri-liquid system using quaternary onium salts and polyethylene glycols as phase-transfer catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 437-438, 2012, 184-189
10. Irena Baranowska, Katarzyna Bijak, „Differential pulse voltammetry in analysis of disinfectants - 2-mercaptobenzothiazole, 4-chloro-3-methylphenol, triclosan, chloramine-T”, *Central European Journal of Chemistry* 8, 2010, 1266-1272

Prezentacje plakatu na konferencjach krajowych i zagranicznych

1. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Małgorzata Wiącek, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka azyn zawierających trifenyloaminę”, III Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów „Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików”, 26.09.2014, Chorzów
2. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Małgorzata Wiącek, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka termotropowych azometinodiimidów o potencjalnych zastosowaniach w optoelektronice organicznej”, XIX Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne 2014”, 8-12.09.2014, Sromowce Niżne
3. Anna Jarczyk-Jędryka, Katarzyna Bijak, Michał Filapek, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka nowych azyn dla zastosowań w optoelektronice, XIX Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne 2014”, 8-12.09.2014, Sromowce Niżne
4. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Małgorzata Wiącek, Sławomir Kula, Michał Filapek, Jerzy Sanetra, Ewa Schab-Balcerzak, „New azomethine-diimides with thiophene units for optoelectronic applications”, 13th International Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids, 6-10.07.2014, Świeradów Zdrój
5. Anna Jarczyk-Jędryka, Katarzyna Bijak, Małgorzata Wiącek, Sławomir Kula, Michał Filapek, Grzegorz Małecki, Ewa Schab-Balcerzak, „Synthesis and study of electronic and thermal properties of novel hydrazides”, 13th International Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids, 6-10.07.2014, Świeradów Zdrój

6. Katarzyna Bijak, Henryk Janeczek, Ewa Schab-Balcerzak, „New aliphatic-aromatic polyimides for optoelectronic applications”, POLYMAT60 Silesian Meetings on Polymer Materials, 30.06-1.07.2014, Zabrze
7. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka termotropowych diimidów perylenowych dla zastosowań w ogniwach słonecznych”, II Konferencja z cyklu Innowacje w Elektrotechnice – Fotowoltaika: od syntezy materiału do konstrukcji ogniwa słonecznego, 22.10.2013, Wrocław
8. Katarzyna Bijak, Ewa Schab-Balcerzak „Synteza i charakterystyka nowych poliimidów dla zastosowań w optoelektronice organicznej”, II Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów „Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików”, 27.09.2013, Chorzów
9. Katarzyna Bijak, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka nowych (poli)azyn o potencjalnych zastosowaniach w elektronice organicznej”, XXI Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, 18-20.09.2013, Kudowa Zdrój
10. Marlena Madej, Marzena Grucela-Zajac, Katarzyna Bijak, Ewa Schab-Balcerzak. „Nowe poliazometyny zawierające grupy naftalenowe”, XXI Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, 18-20.09.2013, Kudowa Zdrój
11. Katarzyna Bijak, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka nowych związków luminescencyjnych o potencjalnych zastosowaniach w optoelektronice”, 30. Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, 11-14.04.2013, Przewięź
12. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Michał Filapek, Ewa Schab-Balcerzak, „Thermal, optical and electrochemical properties of azines and polyazines with thiophene units”, 3rd Polish-French Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics WOREN 2013, 17-21.02.2013, Muszyna-Złockie
13. Katarzyna Bijak, Ewa Schab-Balcerzak, „Azyny oraz poliazyny jako materiały o potencjalnych zastosowaniach w elektronice organicznej”, I Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów „Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików”, 5.10.2012, Chorzów
14. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Sławomir Kula, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka azometinodiimidów zawierających pierścienie tiofenowe”, 55. Zjazd PTChem i SITPChem, 16-20.09.2012, Białystok

15. Katarzyna Bijak, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka termotropowych diimidów perylenowych”, XVIII Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne 2012”, 10-14.09.2012, Gdańsk
16. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Michał Filapek, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka azyn oraz poliazyn zawierających pierścienie tiofenowe”, 29. Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, 18-22.04.2012, Łazy

Prezentacje ustne na konferencjach krajowych

1. Katarzyna Bijak, Marzena Grucela-Zajac, Ewa Schab-Balcerzak, „Synteza i charakterystyka ciekłokrystalicznych azometin zawierających pierścienie imidowe”, 55. Zjazd PTChem i SITPChem, 16-20.09.2012, Białystok

Udział w projektach

1. Narodowe Centrum Badań i Rozwoju: projekt badawczy ORGANOMET „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki” nr PBS2/A5/40/2014, wykonawca

Stypendia

1. „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” realizowany przez Samorząd Województwa Śląskiego w ramach Priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013. Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, okres przyznawania stypendium: 10.2011-09-2013