



You have downloaded a document from  
**RE-BUS**  
repository of the University of Silesia in Katowice

**Title:** Nowe związki zawierające pierścienie imidowe lub/i wiązania iminowe : synteza i badania wybranych właściwości fizycznych

**Author:** Marzena Grucela

**Citation style:** Grucela Marzena. (2014). Nowe związki zawierające pierścienie imidowe lub/i wiązania iminowe : synteza i badania wybranych właściwości fizycznych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego



Uniwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Instytut Chemii

Zakład Chemii Polimerów

## **Praca doktorska**

**Marzena Grucela**

***Nowe związki zawierające pierścienie imidowe  
lub/i wiązania iminowe: synteza i badanie wybranych  
właściwości fizycznych.***

**Promotor: dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak, prof. UŚ**

Katowice, 2014



***Gutta cavat lapidem, non vi, sed saepe cadendo.***

*Składam serdeczne podziękowania*

***Pani dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak, prof. UŚ,***  
*za opiekę naukową, cenne uwagi merytotyczne,*  
*nieocenioną pomoc oraz wyrozumiałość, cierpliwość*  
*i zaufanie. Dziękuję także za wsparcie i ogromną*  
*możliwość rozwoju.*

*Chciałabym także podziękować*  
*mgr inż. Katarzynie Bijak, mgr inż. Małgorzacie Wiącek,*  
*oraz dr Annie Jarczyk-Jędryce za wspólną pracę, pomoc*  
*i wsparcie, a także, mgr Karinie Kocot, mgr Joannie*  
*Orzeł oraz dr Lidii Żur za dodawanie otuchy w trudnych*  
*chwilach.*

*Dziękuję wszystkim pracownikom Instytutu Chemii UŚ, za*  
*naukę i nieocenioną pomoc udzieloną na początku mojej pracy,*  
*przy wykonywaniu wszystkich niezbędnych pomiarów.*

*Pragnę podziękować panu dr inż. Michałowi*  
*Krompcowi i panu dr Michałowi Filapkowi za*  
*wykonanie części pomiarów elektrochemicznych*  
*oraz cenne lekcje.*

*Dziękuję również :*

*Pracownikom Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze, dr inż. Henrykowi Janeczkowi, mgr Marianowi Domańskiemu oraz dr inż. Marioli Siwy, za wykonanie pomiarów DSC, X-ray i analizy elementarnej;*

*Zespołowi prof. Jerzego Sanetry z Instytutu Fizyki na Politechnice Krakowskiej za wykonanie pomiarów dla ogniw fotowoltaicznych;*

*Zespołowi prof. Sauliusza Grigaleviciusa z Wydziału Chemii i Technologii Polimerów na Politechnice w Kownie na Litwie za wykonanie pomiarów dla organicznych diod elektroluminescencyjnych*

*Zespołowi prof. Serdara Sariciftci z Instytutu Organicznych Ogniw Słonecznych (LIOS) w Linz w Austrii za gościnę i wszelką okazaną pomoc. Szczególne podziękowania dla dr Eryka Głowackiego, dr Jacka Gąsiorowskiego oraz mgr Dogukana Apaydin za wspaniałe spędzony czas, wspólną pracę, owocne dyskusje oraz naukę.*

*Pracę dedykuję Rodzicom oraz rodzeństwu  
Joannie, Arturowi i Wiolecie,  
za to, że nigdy nie wątpią.*

## ***Autorka otrzymała***

Stypendium w ramach projektu „*DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska*” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego;



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Stypendium w ramach projektu „*UPGOW – Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy*” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego;



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2013/2014.



**Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego**



**Autorka odbyła 6-miesięczny staż w Instytucie Organicznych  
Ogniw Słonecznych (LIOS) w Lienz w Austrii  
w ramach programu „Mobilność Plus – II edycja”**



**Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego**

## Spis treści

|  |               |
|--|---------------|
| <b>Wykaz stosowanych skrótów.....</b>  | <b>- 4 -</b>  |
| <b>Wprowadzenie.....</b>   | <b>- 7 -</b>  |
| <b>1. Cel i zakres pracy.....</b>  | <b>- 9 -</b>  |
| <b>2. Część literaturowa.....</b>  | <b>- 11 -</b> |
| 2.1. Półprzewodniki organiczne.....  | - 11 -        |
| 2.2. Wybrane urządzenia optoelektroniczne.....   | - 15 -        |
| 2.2.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne.....   | - 16 -        |
| 2.2.2. Organiczne diody elektroluminescencyjne.....                                    | - 21 -        |
| 2.3. Wybrane związki dla zastosowań w (opto)elektronice.....                           | - 25 -        |
| 2.3.1. Związki zawierające pierścienie imidowe.....                                    | - 25 -        |
| 2.3.1.1. Poliimidy.....  | - 28 -        |
| 2.3.1.2. Diimidy naftalenowe.....  | - 36 -        |
| 2.3.2. Związki zawierające wiązania iminowe.....                                       | - 41 -        |
| 2.3.3. Związki zawierające pierścienie imidowe i wiązania iminowe.....                 | - 58 -        |
| <b>3. Część badawcza... ..</b>   | <b>- 64 -</b> |
| 3.1. Projektowanie, synteza i charakterystyka strukturalna.....                        | - 64 -        |
| 3.1.1. (Ko)poliimidy.....  | - 65 -        |
| 3.1.2. (Poli)azometiny.....  | - 70 -        |
| 3.1.3. (Poli)azometinodiimidy.....   | - 77 -        |
| 3.2. Badanie właściwości termicznych.....  | - 84 -        |
| 3.2.1. Stabilność termiczna.....   | - 85 -        |
| 3.2.1.1. Stabilność termiczna (ko)poliimidów.....                                      | - 85 -        |
| 3.2.1.2. Stabilność termiczna (poli)azometin.....                                      | - 87 -        |
| 3.2.1.3. Stabilność termiczna (poli)azometinodiimidów.....                             | - 89 -        |
| 3.2.2. Badania właściwości termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej..... | - 91 -        |
| 3.2.2.1. Temperatura zeszklenia (ko)poliimidów.....                                    | - 91 -        |
| 3.2.2.2. Temperatury topnienia i zeszklenia (poli)azometin.....                        | - 92 -        |
| 3.2.2.3. Temperatury zeszklenia (poli)azometinodiimidów.....                           | - 96 -        |
| 3.3. Badanie właściwości optycznych.....   | - 98 -        |
| 3.3.1. Absorpcja w zakresie UV-vis.....  | - 99 -        |

|  |              |
|--|--------------|
| 3.3.1.1. Właściwości absorpcyjne (ko)poliimidów .....  | 99 -         |
| 3.3.1.2. Właściwości absorpcyjne (poli)azometin .....  | 102 -        |
| 3.3.1.3. Właściwości absorpcyjne (poli)azometinodiimidów.....  | 108 -        |
| 3.3.2. Badania właściwości fotoluminescencyjnych.....  | 112 -        |
| 3.3.2.1. Właściwości emisyjne (ko)poliimidów .....   | 112 -        |
| 3.3.2.2. Właściwości emisyjne (poli)azometin.....  | 119 -        |
| 3.3.2.3. Właściwości emisyjne (poli)azometinodiimidów .....  | 126 -        |
| 3.3.3. Przesunięcia Stokesa.....   | 129 -        |
| 3.4. Badanie właściwości elektrochemicznych i wyznaczenie poziomów HOMO,<br>LUMO oraz wartości przerwy energetycznej .....   | 134 -        |
| 3.4.1. Właściwości elektrochemiczne (ko)poliimidów .....   | 134 -        |
| 3.4.2. Właściwości elektrochemiczne (poli)azometin .....   | 137 -        |
| 3.4.3. Właściwości elektrochemiczne (poli)azometinodiimidów .....  | 141 -        |
| 3.5. Zastosowanie wybranych związków w urządzeniach optoelektronicznych.....   | 145 -        |
| 3.5.1. Zastosowanie wybranych związków w objętościowych ogniwach<br>fotowoltaicznych .....   | 145 -        |
| 3.5.2. Zastosowanie wybranych związków w organicznych diodach<br>elektroluminescencyjnych .....  | 150 -        |
| <b>4. Część eksperymentalna .....</b>  | <b>152 -</b> |
| 4.1. Metody analityczne.....   | 152 -        |
| 4.2. Odczynniki stosowane w badaniach.....   | 154 -        |
| 4.3. Synteza poliimidów i kopoliimidów.....  | 155 -        |
| 4.3.1. Synteza poliimidów z dibezwodnika kwasu 1,4,5,8-<br>naftalenotetrakarboksylowego (NTDA): .....  | 155 -        |
| 4.3.2. Synteza poliimidów z dibezwodnika kwasu 4,4'-teraftaloilo-bis(1,8-<br>naftalenodikarboksylowego (NDDA): .....   | 156 -        |
| 4.3.3. Synteza poliimidów z dibezwodnika kwasu 4,4'-(4,4'-izopropylideno-<br>difenoksy)-bisftalodikarboksylowego (PDDA) lub dibezwodnika kwasu<br>bis(3'',4''-dikarboksybenzoiloamino-4''-(2,2''-dimetylo)fenylo)metanowego<br>(MDDA): ..... | 157 -        |
| 4.3.4. Synteza kopoliimidów z dibezwodnika kwasu 4,4'-(4,4'-izopropylideno-<br>difenoksy)-bisftalodikarboksylowego (PDDA) oraz dibezwodników<br>sześciocząłowych: .....  | 158 -        |
| 4.4. Synteza azometin i poliazometin .....   | 159 -        |

|   |              |
|---|--------------|
| 4.4.1. Synteza azometin z 4-(difenylamino)benzaldehydu .....  | 159 -        |
| 4.4.2. Synteza diamin zawierających wiązania iminowe (DA).....  | 161 -        |
| 4.4.3. Synteza poliazometin z 2,5-diaminotiofeno-3,4-esteru dietylowego kwasu<br>karboksylowego (DAT) .....   | 162 -        |
| 4.4.4. Synteza poliazometin z diamin zawierających wiązania iminowe (DA)..  | 162 -        |
| 4.4.5. Synteza poliazometin z diamin naftalenowych.....   | 163 -        |
| 4.4.5.1. Synteza poliazometin z diamin naftalenowych i 4,4'-<br>diformylotrifenyloaminy lub tris(4-formylofenylo)aminy .....                                      | 163 -        |
| 4.4.5.2. Synteza poliazometin z diamin naftalenowych i 9-(2-<br>etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydu lub aldehydu 2,5-<br>bis(oktyloksy)tereftalowego ..... | 164 -        |
| 4.5. Synteza azometinodiimidów (AzNDI) i poliazometinodimidów (PAzNDI).....   | 164 -        |
| 4.5.1. Synteza diamin zawierających diimid naftalenowy: (DANDI-a) oraz<br>(DANDI-b).....  | 165 -        |
| 4.5.2. Synteza azometinodiimidów z DANDI-a .....  | 165 -        |
| 4.5.3. Synteza azometinodiimidów z DANDI-b .....  | 167 -        |
| 4.5.4. Synteza poliazometinodiimidów z DANDI-a .....  | 168 -        |
| 4.5.5. Synteza poliazometinodiimidów z DANDI-b .....  | 169 -        |
| 4.6. Przygotowanie urządzeń optoelektronicznych .....   | 171 -        |
| 4.6.1. Przygotowanie organicznych ogniw fotowoltaicznych.....   | 171 -        |
| 4.6.2. Przygotowanie organicznych diod elektroluminescencyjnych .....   | 171 -        |
| <b>5. Podsumowanie i wnioski .....</b>  | <b>172 -</b> |
| <b>6. Bibliografia .....</b>  | <b>180 -</b> |
| <b>7. Spis rysunków .....</b>   | <b>200 -</b> |
| <b>8. Spis tabel.....</b>   | <b>205 -</b> |
| <b>9. Dorobek naukowy.....</b>  | <b>207 -</b> |
| 9.1. Wykaz publikacji .....   | 207 -        |
| 9.2. Wykaz prezentacji konferencyjnych.....   | 209 -        |
| 9.3. Nagrody i wyróżnienia.....   | 211 -        |

## Wykaz stosowanych skrótów

**AAz** – aminy z wiązaniem iminowym

**AFM** – mikroskopia sił atomowych (z ang. *atomic force microscopy*)

**AMLCD** – nieorganiczny wyświetlacz ciekłokrystaliczny (z ang. *active-matrix liquid-crystal display*)

**Az** – azometiny

**AzNDI** – azometinodiimidy naftalenowe

**BHJ** – ogniwa objętościowe (z ang. *bulk-heterojunction*)

**CDV** – osadzanie chemiczne z fazy gazowej

**cNDI** – diimidy naftalenowe podstawione w rdzeniu

**CR** – pozostałość próbki po ogrzaniu do 800°C (z ang. *char residua*)

**CV** – cyklowotamperometria

**DAA** – Akrydyna Żółta (2,7-dimetyloakrydyno-3,6-diamina)

**DAAz** – diaminy z wiązaniem iminowym

**DANDI-a** – *N,N*-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametylfenyl)naftalen-1,4,5,8-dikarboksyimid

**DANDI-b** – *N,N*-bis(5-aminonaftalen)naftalen-1,4,5,8-dikarboksyimid

**DAO** – 2,5-bis-(4-aminofenylo)-1,3,4-oksadiazol

**DAT** – (2,5-diamino-3,4-ester etylowy kwasu dikarboksytiofenu)

**DI** – diimidy

**DMA** – *N,N*-dimetyloacetamid

**DMF** – *N,N*-dimetyloformamid

**DMSO** – dimetylosulfotlenek

**DPV** – różnicowa woltamperometria pulsowa

**DSC** – różnicowa kalorymetria skaningowa

**DSSC** – ogniwa barwnikowe (z ang. *dye sensitized solar cells*)

**DTG** – różniczkowe krzywe termogravimetryczne (z ang. *differential thermogravimetric*)

**EDOT** – 3,4-etylenodioksytiofen

**E<sub>g</sub>** – elektrochemiczna przerwa energetyczna

**E<sub>g</sub><sup>opt</sup>** – optyczna przerwa energetyczna

**EL** – elektroluminescencja

**EML** – warstwa emisyjna w OLED (z ang. *emissive layer*)

**E<sub>ox(onset)</sub>** – potencjał początku procesu utleniania

- E<sub>red1(onset)</sub>** – potencjał początku procesu redukcji
- ETL** – warstwa transportująca elektrony (z ang. *electron-transporting materials*)
- FF** – współczynnik wypełnienia (z ang. *fill factor*)
- Firpic** – iryd(III)[bis(4,6-difluorofenylo)-pirydino-N,C2']pikolina
- FTIR** – analiza spektralna w zakresie podczerwieni
- GPC** – chromatografia żelowa
- HM** – matryca dla emitera w OLED (z ang. *host materials*)
- HOMO** – najwyższy obsadzony orbital (z ang. *highest occupied molecular orbital*)
- HRMS** – spektrometria mas
- HTL** – warstwa transportująca dziury w OLED (z ang. *hole-transporting layer*)
- ITO** – tlenek indowo-cynowy
- IUPS** – odwrócona spektroskopia fotoelektron (z ang. *Inverted Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*)
- J<sub>sc</sub>** – prąd zwarcia (z ang. *short-circuit current*)
- LOI** – indeks tlenowy (z ang. *Limited Oxygen Index*)
- LUMO** – najniższy nieobsadzony orbital (z ang. *lowest unoccupied molecular orbital*)
- MDDA** – dibezwodnik kwasu bis(3'',4''-dikarboksybenzoiloamino-4''-(2,2''-dimetylo)fenylo)metanowego
- M<sub>n</sub>** – liczbowy średni ciężar cząsteczkowy
- M<sub>w</sub>** – wagowy średni ciężar cząsteczkowy
- NDDA** – dibezwodnik kwasu 4,4'-teraftaloilo-bis(1,8-naftalenodikarboksylowego)
- NDI** – dimid naftalenowy
- NI** – imid naftalenowy
- NMP** – *N*-metylopirolidon
- NTDA** – dibezwodnik kwasu 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylowego
- OFET** – organiczny tranzystor cienkowarstwowy (z ang. *organic thin-film transistors*)
- OLED** – organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. *organic light emitting diode*)
- OPV** – ogniwo fotowoltaiczne (z ang. *organic photovoltaic cells*)
- P3HT** – poli-3-heksylotiofen
- P3OT** – poli-3-oktylotiofen
- PAz** - poliazometyny
- PAzDI** – poliazometinodiimid
- PAzNDI** – poliazometinodiimid naftalenowy

**PC** – węgiel propylenu

**PCBM** – pochodna fulereny C<sub>61</sub> podstawiona estrem butylowym kwasu masłowego (*ang. phenyl-C61-butyric acid methyl ester*)

**PCE** – sprawność ogniwa fotowoltaicznego (*z ang. power conversion efficiency*)

**PD** – fotodioda (*z ang. photodiode*)

**PDDA** – dibezwodnik kwasu 4,4'-(4,4'-izopropylideno-difenoksy)-bisftalodikarboksylowego

**PEDOT** – poli-3,4-etylenodioksytiofen

**PI** – poliiimidy

**PL** – fotoluminescencja

**PMMA** – poli(metakrylanem metylu)

**POM** – optyczny mikroskop polaryzacyjny

**PTS** – kwas para-toluenosulfonowy

**PVK** – poliwinylkarbazol

**T<sub>10%</sub>** – temperatura 10% ubytku masy

**T<sub>5%</sub>** – temperatura 5% ubytku masy

**TFA** – kwas trifluorooctowy

**T<sub>g</sub>** – temperatura szklenia

**TGA** – termograwimetria

**THF** – tetrahydrofuran

**T<sub>maks</sub>** – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu.

**TPBI** – 1,3,5-tris(2-N-fenylbenzimidazolyl)benzen

**T<sub>t</sub>** – temperatura topnienia

**UPS** – spektroskopia fotoelektronowa (*z ang. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*)

**V<sub>oc</sub>** – napięcie obwodu otwartego (*z ang. open-circuit voltage*)

**X-ray** – szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

**ZnPC** – ftalocyjanina cynkowa

**η<sub>red</sub>** – lepkość zredukowana

**λ<sub>em</sub>** – długość fali w maksimum pasma emisji

**λ<sub>maks</sub>** – długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-vis

**λ<sub>onset</sub>** – długość fali początku pasma absorpcyjnego

**λ<sub>wzb</sub>** – długość fali wzbudzającej

## Wprowadzenie

W ostatnich latach nowoczesne technologie takie jak (opto)elektronika oparte na związkach organicznych nabierają coraz większego znaczenia. W centrum zainteresowania znalazły się organiczne związki małowcząsteczkowe, oligomery oraz polimery wykazujące właściwości półprzewodnikowe, czyli najczęściej związki o charakterze nienasyconym lub aromatycznym zawierające układy sprzężonych wiązań podwójnych ułatwiające transport nośników ładunku. Dynamiczny rozwój elektroniki organicznej nastąpił w wyniku odkrycia przez Heegera, MacDiarmida i Shirakawy właściwości półprzewodnikowych domieszkowanego poliacetyleny pod koniec lat 70-tych XX wieku<sup>1-3</sup>. Za swoje odkrycie w 2000 roku otrzymali oni Nagrodę Nobla. Jednakże historia polimerów przewodzących sięga lat wcześniejszych i związana jest z badaniami polipirołu i polianiliny prowadzonymi przez Donalda Weissa i Marcela Jozefowicza w latach 60-tych ubiegłego wieku, aczkolwiek nie otrzymano tak spektakularnych rezultatów<sup>4</sup>. Natomiast doniesienia literaturowe dotyczące małowcząsteczkowych półprzewodników organicznych datują się na jeszcze wcześniejszy okres<sup>5</sup>. W 1986 roku Tang<sup>6</sup> opisał pierwsze dwuwarstwowe organiczne ogniwo słoneczne, natomiast rok później Tang i VanSlyke<sup>7</sup> opisali pierwszą organiczną diodę elektroluminescencyjną. W ten sposób rozpoczęła się nowa epoka w nauce – epoka półprzewodników organicznych.

Obecnie urządzenia (opto)elektroniczne oparte na związkach organicznych stają się alternatywą dla tradycyjnych urządzeń bazujących na związkach nieorganicznych<sup>8</sup>. Półprzewodniki organiczne znajdują zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych (OPV, z ang. *organic photovoltaic cells*)<sup>9</sup>, diodach elektroluminescencyjnych (OLED, z ang. *organic light emitting diodes*)<sup>10</sup>, fotodiodach<sup>11</sup> (PD, z ang. *photodiodes*), fototranzystorach<sup>11</sup>, organicznych tranzystorach cienkowarstwowych (OFET, z ang. *organic thin-film transistors*)<sup>12</sup>, elastycznych bateriach<sup>13</sup> oraz w urządzeniach medycznych<sup>14</sup>. Najistotniejszymi zaletami materiałów organicznych jest ogromna możliwość modyfikacji właściwości fizycznych poprzez odpowiednie zaprojektowanie ich budowy chemicznej jak i łatwość integracji w przyrządach. Elektronika organiczna zapewnia potencjalne korzyści w porównaniu do tradycyjnej technologii krzemu, poprzez umożliwienie nanoszenia warstw w niskich temperaturach (poniżej 100°C) o dużej powierzchni przy stosunkowo tanich metodach produkcji, np. druku bezpośredniego<sup>9</sup>. Ponadto, możliwe jest przygotowywanie urządzeń optoelektronicznych na podłożach elastycznych<sup>15,16</sup> a nawet na papierze<sup>17</sup>. W nieorganicznych wyświetlaczach



ciekłokrystalicznych AMLCD (z ang. *active-matrix liquid-crystal display*) lub opartych na OLED, tranzystory kontrolujące pracę pikseli wykonane są z uwodornionego krzemu amorficznego. Jednak osadzanie Si:H wymaga zastosowania bardzo wysokich temperatur, dlatego niemożliwe jest wytworzenie takich wyświetlaczy na elastycznych i przezroczystych podłożach bez zastosowania OFET<sup>18</sup>.

Rozwój elektroniki organicznej koncentruje się przede wszystkim wokół konstrukcji wymienionych urządzeń, aczkolwiek nie są to jedyne możliwe zastosowania związków organicznych w (opto)elektronice. Pomimo wielu osiągniętych rezultatów i komercyjnego zastosowania OLED, OFET i OPV to badania w tym zakresie są nadal aktualne ze względu na niską sprawność i krótki czas ich użytkowania, wynikający z niewystarczającej stabilności stosowanych związków organicznych<sup>19</sup>. W badaniach mających na celu poprawę parametrów urządzeń, można wyróżnić trzy główne nurty, a mianowicie kierunek związany z (i) syntezą nowych związków, (ii) analizą wpływu morfologii warstw organicznych wynikającej także z techniki ich przygotowania oraz (iii) architekturą urządzenia. Obserwowany na przestrzeni ostatnich lat postęp w dziedzinie (opto)elektroniki organicznej wynika z poznania zasad działania urządzeń jak i z syntezy nowych materiałów<sup>20</sup>. Każde z urządzeń wymaga związków o konkretnych właściwościach. Pożądane są nowe dobrze zdefiniowane i stabilne materiały organiczne, zwłaszcza charakteryzujące się wysokim progiem uszkodzenia optycznego i termicznego, odpornością na działanie powietrza, odpowiednimi właściwościami elektronowymi i przetwórczymi. Złożoność zjawisk, które decydują o możliwości wykorzystania związków organicznych jako półprzewodników nastrocza trudności w ocenie ich przydatności jako materiałów do potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach optoelektroniki. Dlatego istotne są badania pozwalające na określenie zależności pomiędzy ich budową chemiczną, a wybranymi właściwościami fizykochemicznymi, co w konsekwencji umożliwiłoby świadome projektowanie związków o określonej strukturze mając na uwadze konkretne wymagania dla danego zastosowania.

Biorąc pod uwagę wymagania stawiane materiałom dla zastosowań w optoelektronice organicznej, interesującą grupę stanowią związki zawierające w swojej strukturze pierścienie imidowe ((di)imidy, poliimidy), lub/i wiązania iminowe (azometyny, poliazometyny)<sup>21-24</sup>. Tego typu związki są przedmiotem badań w niniejszej pracy.

## 1. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest otrzymanie nowych, przetwarzanych związków małowcząsteczkowych jak i polimerów dla zastosowań w szeroko pojętej optoelektronice organicznej oraz badanie ich wybranych właściwości fizykochemicznych mających znaczenie dla optoelektroniki. Poza syntezą i badaniem określonych właściwości syntezowanych związków, istotne jest prześledzenie zależności pomiędzy budową chemiczną a ich właściwościami termicznymi, optycznymi, elektrochemicznymi oraz rozpuszczalnością. Obiektem badań są nowe związki organiczne zawierające pierścienie imidowe (poliimidy), iminowe (azometiny i poliazometiny) oraz jednocześnie grupy imidowe i iminowe (azometinodiimidy, poli(azometinodiimidy) o specjalnie zaprojektowanej budowie chemicznej. W celu modyfikowania właściwości nowych związków stosowane są zasady inżynierii molekularnej uwzględniające różną budowę chemiczną zarówno (di)amin, jak i (di)bezwodników jak również (di)aldehidów.

Zakres pracy obejmuje:

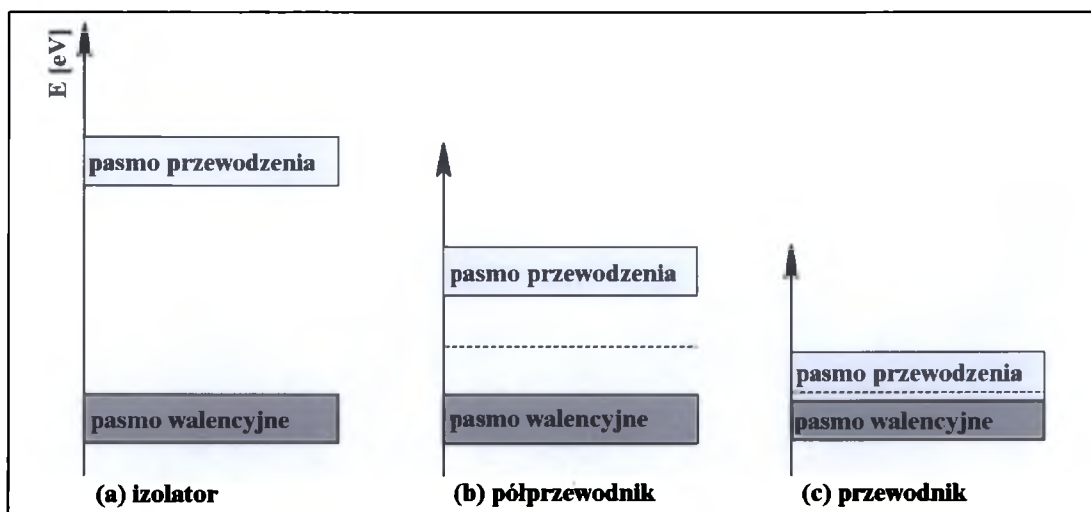
- zaprojektowanie i syntezę nowych związków zawierających w swojej strukturze wiązania imidowe lub/i iminowe, potwierdzenie ich budowy cząsteczkowej oraz nadcząsteczkowej (metodą szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich),
- badanie właściwości: (i) termicznych takich jak: stabilności termicznej (metodą termogravimetryczną), temperatur przejść fazowych oraz temperatury zeszklenia (metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej), (ii) optycznych, czyli absorpcji i fluorescencji w zakresie UV-vis) oraz (iii) elektrochemicznych (metodą woltamperometrii cyklicznej i różnicowej woltamperometrii pulsowej),
- określenie zależności pomiędzy budową chemiczną, a wybranymi właściwościami fizycznymi,
- wyselekcjonowanie związków spośród syntezowanych do kolejnego etapu polegającego na przeprowadzeniu wstępnych badań pod kątem zastosowania ich jako warstw aktywnych w ogniwach słonecznych (w ramach współpracy z zespołem prof. Serdara Sariciftci z Instytutu Organicznych Ogniw Słonecznych (LIOS) w Linzu w Austrii, gdzie autorka odbyła 6-miesięczny staż, oraz z zespołem prof. Jerzego Sanetry z Instytutu Fizyki na Politechnice Krakowskiej), czy też jako materiałów do wykorzystania w diodach elektroluminescencyjnych (w ramach współpracy z zespołem

prof. Sauliusza Grigaleviciusa z Wydziału Chemii i Technologii Polimerów na Politechnice w Kownie na Liwie).

## 2. Część literaturowa

### 2.1. Półprzewodniki organiczne

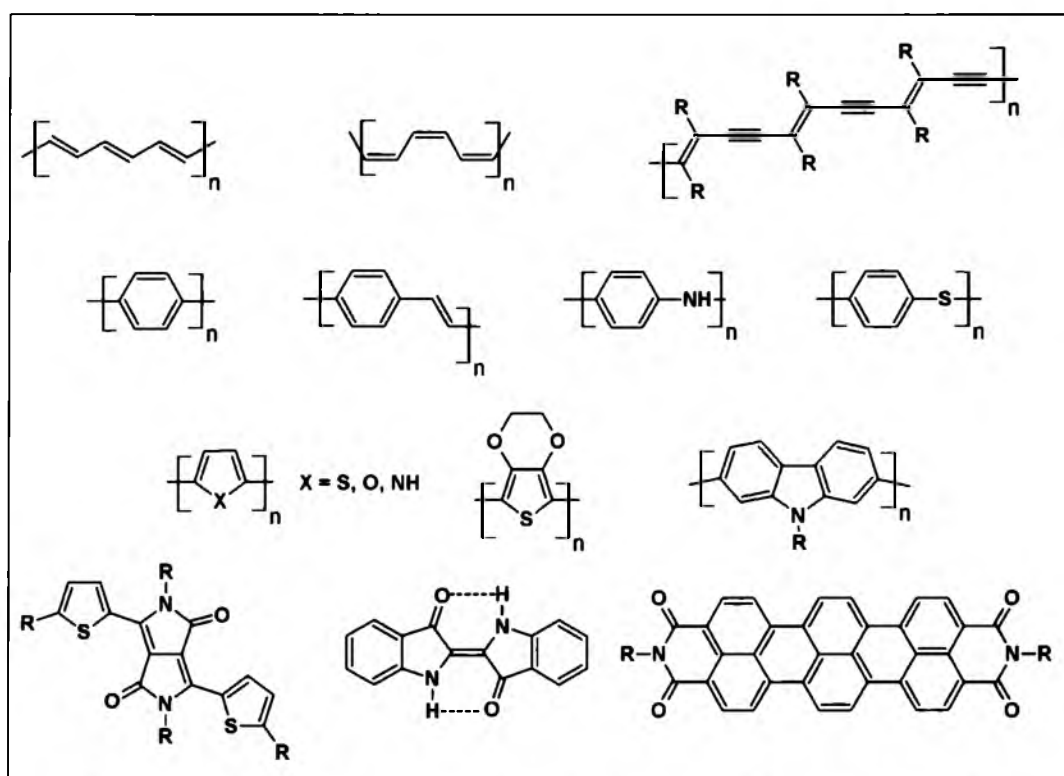
Ze względu na przewodnictwo, materiały można podzielić na trzy grupy: izolatory, półprzewodniki i przewodniki. Podziału tego można dokonać na podstawie przerwy energetycznej, która wynika z teorii pasmowej. Strukturę pasmową przewodnika, półprzewodnika i izolatora przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Struktura pasmowa pasmowa (a) izolatora, (b) półprzewodnika i (c) przewodnika.

W związkach nieorganicznych w wyniku oddziaływań między atomami tworzącymi sieć krystaliczną powstają pasma energetyczne, w których odległości między poszczególnymi poziomami są bardzo małe i praktycznie można mówić o ciągłej zmianie energii wewnątrz pasma. Najwyżej obsadzone pasmo energetyczne jest pasmem walencyjnym, a najniższe puste pasmo jest pasmem przewodnictwa. W przewodnikach pasmo walencyjne może się pokrywać z pasmem przewodnictwa lub pasmo walencyjne może być nie w pełni zajęte (rysunek 1c). W półprzewodnikach i izolatorach pasmo walencyjne i przewodnictwa są oddzielone pasmem wzbronionym - przerwą energetyczną ( $E_g$ ) (rysunek 1a,b). W przypadku związków organicznych odpowiednikiem maksimum pasma walencyjnego jest najwyższy obsadzony orbital  $\pi$  - poziom HOMO (z ang. *highest occupied molecular orbital*), natomiast odpowiednikiem minimum pasam przewodnictwa jest najniższy nieobsadzony orbital  $\pi^*$  - poziom LUMO (z ang. *lowest unoccupied molecular orbital*)<sup>25</sup>. Półprzewodnikami organicznymi mogą być związki małowcząstkowe oraz polimery

zawierające układ naprzemiennych wiązań podwójnych i pojedynczych są to tzw. związki skoniugowane. Można wyróżnić cztery rodzaje związków skoniugowanych, a mianowicie układy zawierające: (i) wiązania podwójne węgiel-węgiel (polienowe), (ii) heterocykliczne wiązania podwójne, (iii) wiązania podwójne należące do pierścieni aromatycznych lub (iv) związki mieszane. Jak wynika z doniesień literaturowych z ostatnich lat właściwości przewodzące mogą wykazywać także nietypowe układy skoniugowane oparte na wiązaniach wodorowych np.: indygo, epindolidion czy chinakrydon<sup>26,27</sup>. Przykłady związków będących przedstawicielami poszczególnych wymienionych rodzajów półprzewodników organicznych prezentuje rysunek 2.



Rysunek 2. Budowa chemiczna wybranych półprzewodników organicznych.

Podczas tworzenia wiązania podwójnego łączące się orbitale atomowe typu  $p_z$  tworzą dwa orbitale molekularne: orbital wiążący o niższej energii (HOMO) oraz orbital antywiązący o wyższej energii (LUMO). Układy  $\pi$ -skoniugowane mogą tworzyć się poprzez nałożenie orbitali  $p_z$  zarówno atomów węgla jak i innych atomów np. azotu<sup>25</sup>. Na ogół, związki organiczne w stanie podstawowym praktycznie nie przewodzą prądu elektrycznego. Niskie przewodnictwo tłumaczy się prawie całkowitym obsadzeniem pasma walencyjnego, brakiem elektronów w paśmie przewodnictwa oraz przerwą energetyczną pomiędzy tymi

paszami większą niż energia termiczna oraz mniejszą ruchliwością ładunków. W celu zwiększenia przewodnictwa stosuje się domieszkowanie chemiczne bądź elektrochemiczne. Domieszkowanie polega na usunięciu elektronów z pasma walencyjnego (HOMO) bądź wprowadzeniu elektronów na pasmo przewodnictwa (LUMO). Ze względu na rodzaj transportowanego ładunku, półprzewodniki można podzielić na trzy klasy: przewodzące elektrony (typu *n*), przewodzące dziury (typu *p*), oraz półprzewodniki ambipolarne (typu *p-n*). W przypadku związków organicznych półprzewodniki typu *n*, to akceptory elektronów i charakteryzują się wysokim powinowactwem elektronowym, a zatem łatwo je zredukować. Redukcja powoduje pojawienie się elektronów w paśmie przewodnictwa, w wyniku, czego powstają anionorodniki. Natomiast półprzewodniki typu *p* to donory i charakteryzują się niskim potencjałem jonizacji i łatwością utleniania. Utlenianie powoduje usunięcie elektronów z pasma walencyjnego na skutek, czego powstają kationorodniki. Na ogół, jeżeli energia orbitalu HOMO jest większa niż -5,5 eV, sprzyja to transportowi dziur, jednakże powyżej -5,0 eV materiał może być podatny na utlenianie pod wpływem tlenu z powietrza<sup>28</sup>. Stwierdzono, że w OPV HOMO donora poniżej -5,1 eV zapewnia stabilność ogniwa w powietrzu<sup>22</sup>. Z drugiej strony forma utleniona nie powinna być zbyt stabilna, ponieważ utrudnia to powrót do formy neutralnej i może prowadzić do utleniania domieszek. W efekcie zbyt trwałe kationorodniki powodują zaburzenie efektu fotowoltaicznego<sup>29</sup>. Położenie orbitalu LUMO poniżej -4,0 eV sprzyja natomiast transportowi elektronów<sup>28,29</sup>. Półprzewodniki organiczne posiadające poziom HOMO powyżej -5,5 eV i poziom LUMO poniżej -4,0 eV często wykazują właściwości ambipolarne<sup>28</sup>. Aby związek organiczny mógł znaleźć zastosowanie jako półprzewodnik musi wykazywać odpowiednie właściwości, do których należy zaliczyć przetwarzalność, trwałość, odwracalność procesu utleniania lub/i redukcji, odpowiednią wartość szerokości pasma zabronionego jak i odpowiednie położenie poziomów HOMO i LUMO. Wyznaczenie eksperymentalne poziomów energetycznych HOMO i LUMO oraz przerwy energetycznej ( $E_g$ ) jest jednym z najważniejszych kroków w charakteryzacji półprzewodników organicznych<sup>29</sup>.  $E_g$  można wyznaczać badając absorpcję promieniowania UV-vis. Podczas absorpcji fotonu następuje przejście elektronu z poziomu HOMO do poziomu LUMO. Konsekwencją, czego jest powstanie w poziomie HOMO pustego miejsca po elektronie, czyli dziury. Najniższa zaabsorbowana energia nazywana jest optyczną przerwą energetyczną  $E_g^{opt}$ . Można ją wyznaczyć z widm absorpcyjnych UV-vis jako wartość początku narastania absorbancji. Bezpośrednimi metodami wyznaczania poziomów HOMO i LUMO są odpowiednio

spektroskopia fotoelektronowa (UPS, z ang. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) dla poziomu HOMO<sup>30,31</sup> oraz odwrócona spektroskopia fotoelektronowa (IUPS, z ang. *Inverted Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) dla poziomu LUMO<sup>32</sup>. Istnieją również metody pośrednie, z których najwygodniejszą i najczęściej stosowaną jest cyklowotamperometria (CV)<sup>29</sup>. W celu obliczenia położenia poziomów energetycznych należy w pierwszej kolejności wyznaczyć początek pierwszego procesu utleniania ( $E_{\text{ox(onset)}}$ ), który związany jest usunięciem elektronu z poziomu HOMO, oraz początek pierwszego procesu redukcji ( $E_{\text{red(onset)}}$ ), który odpowiada wprowadzeniu elektronu na poziom LUMO. Należy jednak pamiętać, że pomiary elektrochemiczne pozwalają tylko w przybliżeniu określić położenie poziomów energetycznych, ponieważ proces redukcji związany jest raczej z powinowactwem elektronowym, natomiast proces utleniania z potencjałem jonizacji<sup>33</sup>. Położenie poziomu LUMO wyznaczone metodą elektrochemiczną, dla wielu półprzewodników doskonale koreluje z pomiarami IUPS, natomiast gorsze wyniki otrzymuje się dla  $E_g$ <sup>29,34</sup>. Wyznaczone potencjały należy wyrazić w skali absolutnej, tj. w odniesieniu do próżni. Według zaleceń IUPAC, potencjały elektrod w rozpuszczalnikach organicznych wyznaczane są względem potencjału pary  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , który jest dosyć stabilny, ze względu na silne ekranowanie atomu żelaza przez ligandy cyklopentadienylowe<sup>35</sup>. Mimo wszystko  $E_{1/2}$  dla ferrocenu jest wrażliwy na warunki pomiarowe, dlatego w literaturze można znaleźć wiele wartości przypisywanych bezwzględnemu potencjałowi pary  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , wśród których najczęściej spotyka się wartości -4,8 eV oraz -5,1 eV<sup>35,36</sup>. Metoda elektrochemiczna wyznaczania poziomów energetycznych jest metodą pośrednią, dlatego należy pamiętać, aby porównując energie HOMO i LUMO, stosować w obliczeniach zawsze ten sam potencjał odniesienia dla ferrocenu.

Położenie poziomów energetycznych, a w konsekwencji wartość  $E_g$  są pochodnymi budowy chemicznej związku, dlatego też właściwości te mogą być zmieniane w bardzo szerokim zakresie poprzez odpowiednie modyfikacje - wprowadzenie do danego związku odpowiednich podstawników elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych.

## 2.2. Wybrane urządzenia optoelektroniczne

Optoelektronika to dziedzina, która łączy w sobie zarówno elektronikę jak i optykę wykorzystując specyficzne oddziaływania materii ze światłem<sup>37</sup>. Urządzenia optoelektroniczne można podzielić na urządzenie fotoelektryczne (np. OLED, lasery) i fotowoltaiczne (np. OPV, fotodiody, fototranzystory)<sup>37</sup>. Ze względu na zastosowania związków organicznych otrzymanych w ramach niniejszej pracy, omówione zostaną tylko urządzenia OPV i OLED.

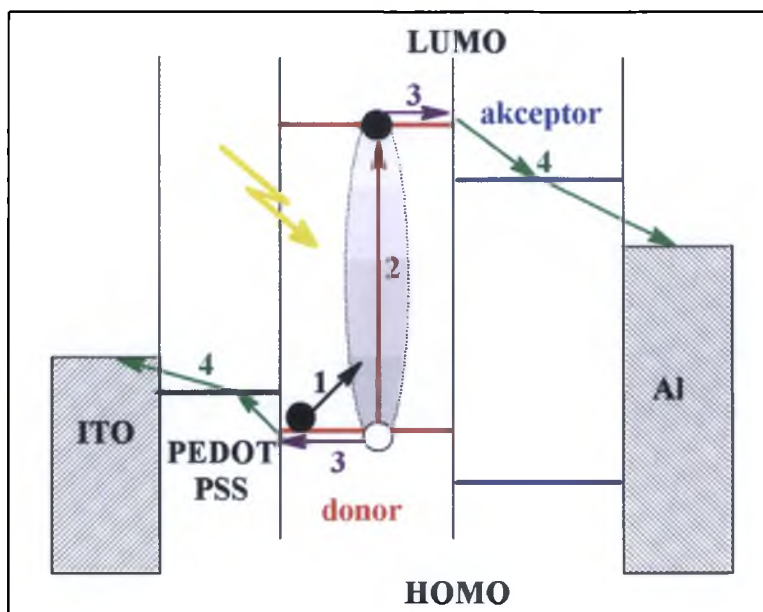
W wyniku absorpcji światła przez związki organiczne następuje fotowzbudzenie, które nie generuje swobodnych nośników ładunku jak to ma miejsce w materiałach nieorganicznych. Fotowzbudzenie powoduje powstanie związanej pary elektron – dziura (ekscytonu) utrzymywanej przez oddziaływanie kolumbowskie. Ze względu na odległość pomiędzy elektronem i dziurą oraz siłą ich wzajemnego oddziaływania wyróżnia się różne rodzaje ekscytonów<sup>38</sup>. W półprzewodnikach organicznych, pod wpływem absorpcji światła, powstaje ekscyton Frenkla o wysokiej energii wiązania (ok. 1 eV), który jest na ogół zlokalizowany na jednej cząsteczce. Natomiast w wysoce uporządkowanych kryształach ekscytony mają znacznie mniejszą energię wiązania (10 – 100 meV) ze względu na efektywne przeniesienie ładunku na sąsiadujące cząsteczki<sup>39</sup>. Powstający ekscyton, który w ciele stałym jest ruchomy – może przeskoczyć z cząsteczki na cząsteczkę (również pomiędzy łańcuchami polimeru), lub poruszać się wzdłuż łańcucha polimerowego aż do rekombinacji (emitując światło (przejścia promieniste) lub ciepło (przejścia bezpromieniste)) albo, w odpowiednich warunkach, do dysocjacji. Proces dysocjacji jest wykorzystywany w ogniach słonecznych, które omówiono w rozdziale 2.2.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne. Natomiast bardziej szczegółowe przedstawienie zagadnienia emisji światła znajduje się w rozdziale 2.2.2. Organiczne diody elektroluminescencyjne. Krystaliczne półprzewodniki organiczne charakteryzują się większą ruchliwością ładunku niż materiały amorficzne. Z drugiej strony wielkość ziaren i ich uporządkowanie ma duży wpływ na wydajność urządzeń (optymalne byłoby zastosowanie monokrystalicznej warstwy aktywnej, jednak trudno jest otrzymać monokryształ na dużej powierzchni). Jednak materiały amorficzne wykazują pewne zalety w procesie przygotowywania urządzeń, ze względu na dobrą przetwarzalność, przezroczystość, oraz jednorodne i izotropowe właściwości<sup>40</sup>.



### 2.2.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne

Organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPV) stanowią alternatywę dla typowych stosowanych do tej pory ogniw nieorganicznych, opartych głównie na krzemie. Wynika to z niemal nieograniczonej różnorodności strukturalnej półprzewodników organicznych oraz tańszych metod produkcji. Związki organiczne pozwalają na zastosowanie niskotemperaturowych metod nanoszenia warst na dużych powierzchniach<sup>41</sup>. Obecnie istnieją trzy rodzaje OPV tj. ogniwa barwnikowe (inaczej ogniwa Grätzela) (DSSC z *ang. dye sensitized solar cells*), ogniwa warstwowe oraz ogniwa objętościowe (BHJ, z *ang. bulk-heterojunction*)<sup>41</sup>. Według literatury największą sprawność posiadają obecnie ogniwa o architekturze BHJ<sup>42-44</sup>.

Efekt fotowoltaiczny, czyli generacja ładunku pod wpływem naświetlania, po raz pierwszy został opisany przez Becquerel'a w 1839 roku, ale dopiero w 1905 roku, Albert Einstein wyjaśnił ten efekt bazując na założeniach mechaniki kwantowej<sup>45</sup>. Przyczyniło się to również do rozwoju teorii korpuskularno – falowej budowy materii. Zastanówmy się zatem czym dokładnie jest wspomniany efekt fotowoltaiczny i jak działa organiczne ogniwo słoneczne. Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, zachodzi absorpcja fotonu, na skutek której, następuje przeniesienie elektronu na wyżej położone pasmo energetyczne. W przypadku półprzewodników, następuje przeniesienie ładunku z pasma walencyjnego na pasmo przewodzenia, ale proces ten zachodzi, tylko wtedy gdy zaabsorbowana energia jest większa niż przerwa energetyczna. Ten mechanizm jest typowy dla związków nieorganicznych. Natomiast w przypadku OPV warstwa aktywna, czyli warstwa absorbująca, składa się z donora i akceptora elektronów, tworząc złącze *p-n*. Przekształcenie energii słonecznej w energię elektryczną odbywa się przez szereg procesów optycznych i elektronicznych, które przedstawia rysunek 3. Jak już wspomniano, po absorpcji światła słonecznego w obrębie donora następuje wzbudzenie elektronu (1) i utworzenie ekscytonu, czyli pary elektron – dziura (2), która następnie dyfunduje do granicy materiałów donor – akceptor, tam zachodzi dysocjacja na ładunki (3) i ich transport do elektrod (4). Powstający ekscytron Frenkla musi zostać przetransportowany do granicy donor – akceptor gdzie następnie dysocjuje na wolne ładunki, siłą napędową tego procesu stanowi różnica energii pomiędzy poziomami energetycznymi donora i akceptora.

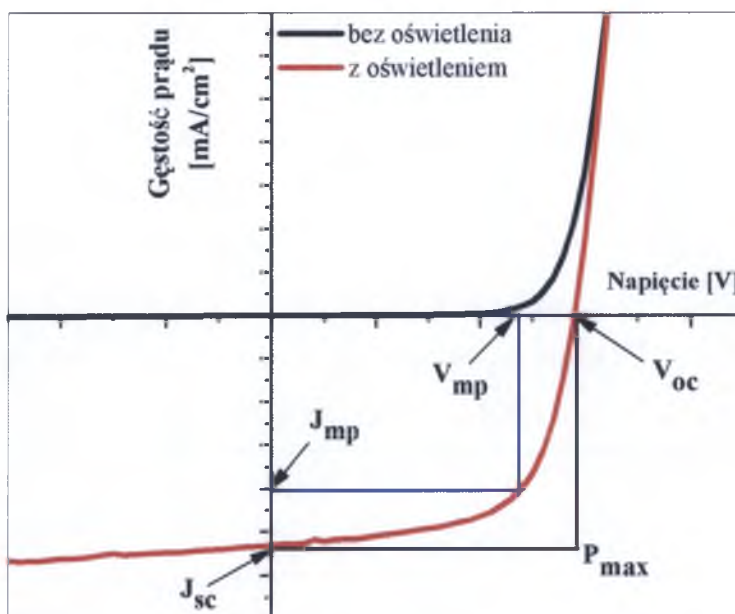


Rysunek 3. Schemat działania ogniw fotowoltaicznych: (1) absorpcja światła słonecznego (2) tworzenie ekscytonu i jego migracja do granicy donor-akceptor; (3) dysocjacji ekscytonu na ładunki; (4) transport i zbieranie ładunków na elektrodach.

Jeżeli ruchliwość ładunku nie jest wystarczająca, może dojść do rekombinacji wygenerowanych ekscytonów w efekcie czego może nie dojść do dysocjacji i zebrania ładunków na elektrodach<sup>45</sup>. Dyfuzja ekscytonu do granicy materiałów oraz transport ładunków nie jest łatwy, przede wszystkim ze względu na niską stałą dielektryczną związków organicznych<sup>46</sup>. Ponadto, ruchliwość ładunku w związkach organicznych jest znacznie niższa aniżeli w związkach nieorganicznych, odpowiednio  $10^{-5} - 1$  [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] i  $10^2 - 10^3$  [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]<sup>46</sup>. Miało to szczególnie istotne znaczenie w przypadku pierwszych ogniw dwuwarstwowych, gdzie donor i akceptor były rozdzielone przestrzennie. Nawet jeśli ekscyton został wytworzony, miał małe szanse aby dotrzeć do granicy materiałów i zdysocjować. Znaczny wzrost wydajności OPV, udało się zrealizować w 1995 roku przez Heegera i współpracowników<sup>47</sup>. Opracowali oni nowy typ ogniw zawierający tylko jedną warstwę aktywną składającą się z mieszaniny donora i akceptora – ogniwo objętościowe (BHJ). W idealnym przypadku akceptor jest homogenicznie zdyspergowany w matrycy którą stanowi donor, tworząc w ten sposób trójwymiarową sieć. Pozwoliło to na ogromny wzrost powierzchni kontaktu pomiędzy tymi materiałami, co prowadzi do wzrostu liczby wytworzonych ekscytonów, jak również ułatwiło ich dysocjację do wolnych nośników ładunku, a tym samym do zwiększenia wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną<sup>46,48</sup>. Poza większą wydajnością, ogniwa BHJ są znacznie tańsze i prostsze w konstrukcji w porównaniu z urządzeniami dwuwarstwowymi, ponieważ mogą być

przygotowywane z roztworu<sup>49</sup>. Ogniwa BHJ mogą być również w stosunkowo łatwy sposób wytwarzane na skalę przemysłową, np. przez drukowanie albo rozpylanie (z *ang. spray-on*)<sup>39</sup>. Wydajność objętościowych urządzeń fotowoltaicznych zależy w znacznym stopniu od mikrostruktury złącza, uporządkowania molekularnego oraz separacji faz<sup>45,50</sup>. Morfologię warstw można kontrolować podczas przygotowywania urządzenia. Znanych jest kilka czynników, które mają znaczny wpływ na morfologię, tj. rodzaj rozpuszczalnika (gęstość, temperatura wrzenia, oddziaływanie z podłożem), stężenie, stosunek wagowy donora i akceptora, dodatki, wygrzewanie, a przede wszystkim budowa chemiczna związków<sup>51</sup>.

Wydajność OPV może być obliczona na podstawie trzech parametrów: napięcia obwodu otwartego (napięcia rozwarcia) ( $V_{OC}$ , z *ang. open-circuit voltage*), prądu zwarcia ( $J_{SC}$ , z *ang. short-circuit current*), oraz współczynnika wypełnienia ( $FF$ , z *ang. fill factor*)<sup>50</sup>. Na rysunku 4 przedstawiono przykładową charakterystykę prądowo – napięciową ( $I - U$ ) ogniwa i zaznaczono jego podstawowe parametry.



Rysunek 4. Przykładowa charakterystyka prądowo – napięciowa ogniwa fotowoltaicznego

Pierwszy z nich,  $V_{OC}$ , to wartość napięcia gdy przez ogniwo, podczas oświetlania, nie przepływa prąd, zatem jest to różnica potencjałów pomiędzy donorem a akceptorem, która jest determinowana przez poziomy energetyczne odpowiednio HOMO donora i LUMO akceptora<sup>35,48</sup>. Często obserwuje się straty napięcia, co jest związane z niską stałą dielektryczną i wysoką energią ekscytonu, dlatego dysocjacja wymaga dodatkowego

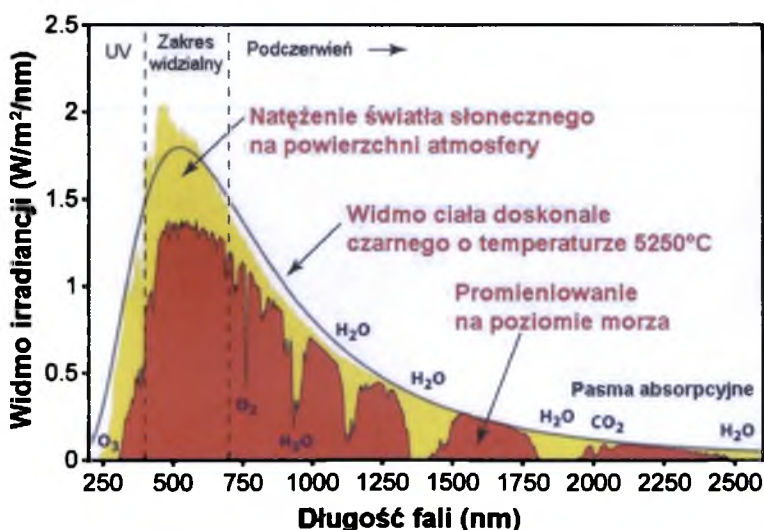
potencjału<sup>52</sup>. Według modelu zaproponowanego przez Scharbera i pozostałych<sup>53</sup> straty wynoszą od 0,3 do 0,5 V.  $J_{SC}$  to prąd płynący przez złącze bez przyłożonego napięcia, generowany tylko w wyniku naświetlania.  $J_{SC}$  zależy od optycznej przerwy energetycznej i ilości zaabsorbowanego światła<sup>54</sup>. Natomiast  $FF$  to stosunek mocy rzeczywistej ogniwa do idealnej wyrażany za pomocą równania 1. Współczynnik wypełnienia zależy od stopnia dysocjacji ekscytronów oraz ruchliwości elektronów i dziur oraz równowagi pomiędzy nimi<sup>50</sup>.

$$FF = \frac{P_{mp}}{P_{max}} = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1)$$

Sprawność ogniwa fotowoltaicznego ( $PCE$ , z ang. *power conversion efficiency*) wyraża się jako stosunek mocy otrzymanej z ogniwa do mocy przyłożonego promieniowania słonecznego ( $P_{in}$ ), zatem  $PCE$  można obliczyć na podstawie równania 2.

$$PCE = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \cdot 100\% \quad (2)$$

W rzeczywistości, natężenie promieniowania słonecznego na powierzchni Ziemi związane jest ze współczynnikiem AM (z ang. *Air Mass*), który mówi o intensywności promieniowania na powierzchni Ziemi w zależności od kąta padania<sup>55</sup>. W laboratorium urządzenia fotowoltaiczne charakteryzowane są przy oświetleniu o mocy ( $P_{in}$ )  $100 \text{ mW/cm}^2$ , jest to przybliżona wartość natężenia promieniowania elektromagnetycznego dla AM1,5 (czyli 48,2 szerokości geograficznej). Używane symulatory słoneczne powinny jak najdokładniej odwzorowywać widmo promieniowania słonecznego dla tych warunków (rysunek 5).

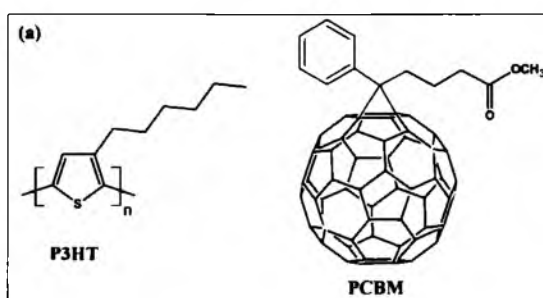


Rysunek 5. Widmo promieniowania słonecznego.

Wiedząc jak działa organiczne ogniwo fotowoltaiczne, warto zastanowić się jakie właściwości powinny posiadać półprzewodniki, które mogą znaleźć zastosowanie w ogniwach BHJ. Rozważyć należy następujące aspekty:

- możliwość przetwarzania z roztworu;
- morfologię warstw, która determinuje ruchliwość ładunku oraz wydajność dysocjacji ekscytronów;
- stabilność termiczną i optyczną przez długi okres eksploatacji urządzenia;
- wysoką absorpcję światła, związaną z niską przerwą energetyczną i wysokim współczynnikiem absorpcji;
- dopasowanie poziomów energetycznych HOMO, LUMO donora i akceptora.

Pomimo faktu, że od powstania pierwszego OPV (1%, Tang, 1986<sup>6</sup>) wydajność tych urządzeń znacznie wzrosła (obecnie 12%, Heliatek<sup>56</sup>) to wciąż poszukuje się nowych stabilnych i rozpuszczalnych materiałów, oraz metod wytwarzania wydajnych urządzeń. Większość publikacji naukowych dotyczących organicznych ogniw fotowoltaicznych odnosi się do ogniw objętościowych, z czego prawie połowa to urządzenia oparte na parze poli-3-heksylotiofen i fuleren podstawiny estrem metylowym kwasu masłowego (P3HT:PCBM) (rysunek 6) (wg Web of Science, sierpień 2014). Należy zwrócić uwagę na fakt, że do tej pory otrzymano i scharakteryzowano wiele związków małowartościowych oraz polimerów o właściwościach elektrono-donorowych, natomiast wciąż niewiele jest związków o właściwościach elektrono-akceptorowych. Związki będące akceptorami elektronów oparte są głównie na fulerenach lub diimidach perylenowych. W ciągu ostatnich lat poszukiwanie nowych półprzewodników skupia się na związkach małowartościowych i polimerach o właściwościach ambipolarnych<sup>57,58</sup>. Naprzemienne ułożenie w strukturze elementów donorowych i akceptorowych pozwala na otrzymanie materiałów o niskiej przerwie energetycznej, dzięki wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu ładunku<sup>59</sup>.



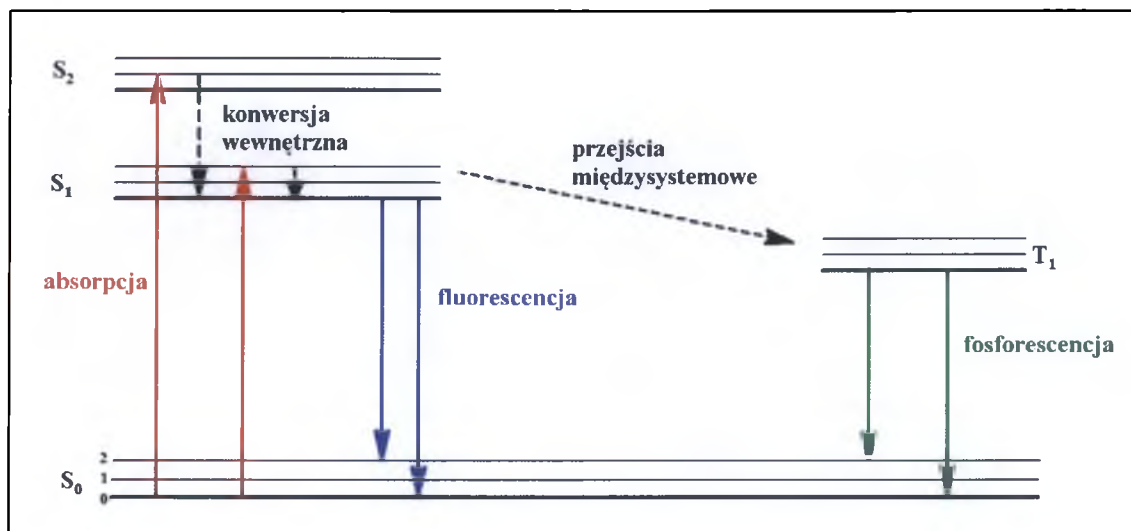
Rysunek 6. Budowa chemiczna P3HT oraz PCBM.

### 2.2.2. Organiczne diody elektroluminescencyjne

Organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) znalazły już szerokie zastosowanie na rynku. „Organiczne wyświetlacze” możemy znaleźć w odtwarzaczach multimedialnych, telefonach komórkowych, laptopach oraz w telewizorach. OLED mają potencjał przewyższający wszystkie inne źródła światła pod względem parametrów świetlnych, elektrycznych i eksploatacyjnych. Ogromną zaletą wyświetlaczy wykonanych z OLED, jest bardzo szeroki kąt widzenia oraz niezwykle wyraźny obraz. Emitują światło równomiernie rozproszone z całej powierzchni, zasilane są niskim napięciem, charakteryzują się dużą jasnością i wysokim kontrastem<sup>60</sup>. Ponadto, wyświetlacze te nie wymagają podświetlania, są znacznie lżejsze, cieńsze i mogą być wykonane na dowolnym podłożu, tj. szkło, ceramika, plastik, metal czy tkanina<sup>10</sup>. Jednakże wciąż istnieje konieczność poprawy ich sprawności. Obecne badania skupiają się, przede wszystkim, na poprawie wydajności świetlnej konstruowanych diod, wydłużeniu czasu ich życia oraz obniżeniu napięcia pracy. W związku z tym poszukiwane są nowe stabilne materiały organiczne emitujące różne barwy światła z dobrą wydajnością (luminancja minimum  $100 \text{ cd/m}^2$ ) przez odpowiednią liczbę godzin, charakteryzujące się stosunkowo niskim napięciem pracy (mniej niż 10 V), dobrą stabilnością termiczną i wysoką temperaturą zeszklenia oraz odpornością na działanie tlenu i wilgoci<sup>61</sup>.

Aby zrozumieć działanie OLED należy w pierwszej kolejności zastanowić się czym jest luminescencja, czyli proces emisji światła przez substancję. Luminescencję można podzielić według długości czasu pomiędzy pochłonięciem a wyemitowaniem energii na fluorescencję i fosforescencję. O fluorescencji mówimy, jeżeli do emisji światła dochodzi w krótkim czasie po absorpcji (mniej niż  $10^{-8}$  s). W przypadku gdy czas pomiędzy pochłonięciem energii a wyemitowaniem jest dłuższy niż  $10^{-8}$  s to zjawisko to nosi nazwę fosforescencji. Ze względu na czynnik wzbudzający można wyróżnić: m.in. fotoluminescencję, elektroluminescencję, chemiluminescencję oraz bioluminescencję. Z uwagi na zakres niniejszej pracy omówione zostaną dwa pierwsze zjawiska, czyli fotoluminescencja (PL) i elektroluminescencja (EL). Diody OLED działają na zasadzie elektroluminescencji (EL), czyli luminescencji pod wpływem wzbudzenia elektrycznego (bez żarzenia). Wiadomo również, że warunkiem koniecznym, aby materiał wykazywał właściwości EL jest jego zdolność do PL<sup>62</sup>. Zjawisko PL jest łatwiejsze do badania, ponieważ nie wymaga konstrukcji diody OLED, a pomiary można prowadzić zarówno w roztworze jak i w ciele stałym. PL jest wywoływana przez absorpcję promieniowania

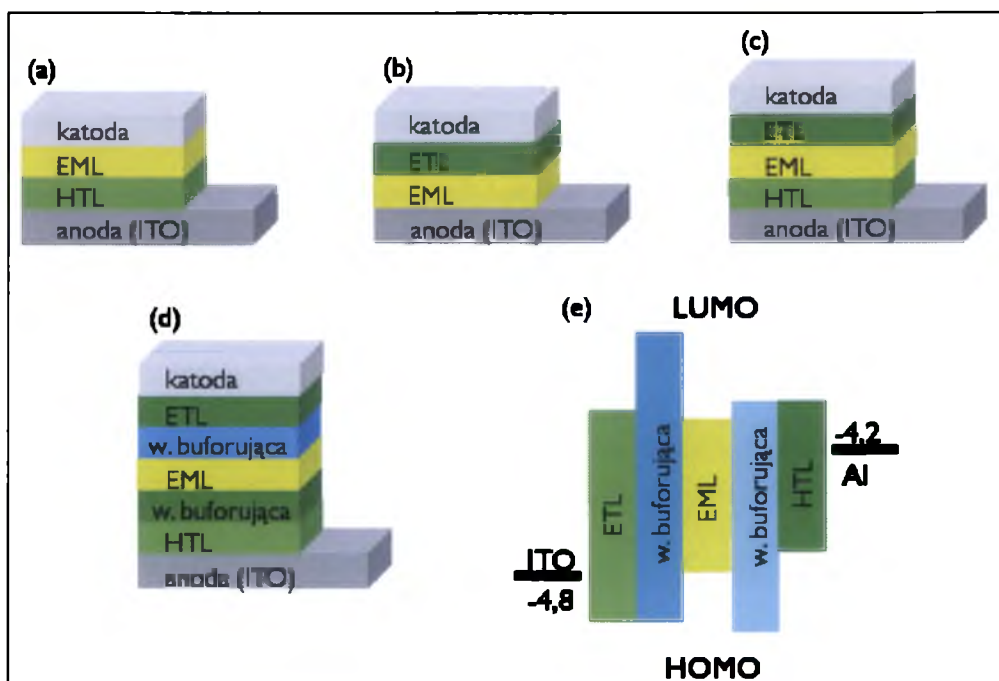
w zakresie ultrafioletowym i widzialnym (UV-Vis). Zjawiska zachodzące podczas absorpcji i emisji światła najlepiej opisuje diagram Jabłońskiego<sup>63</sup> (rysunek 7).



Rysunek 7. Diagram Jabłońskiego.

W wyniku absorpcji promieniowania następuje wzbudzenie cząsteczki ze stanu podstawowego ( $S_0$ ) do jednego z poziomów wibracyjnych wysokoenergetycznego stanu wzbudzonego ( $S_1$  lub  $S_2$ ), po czym natychmiast zachodzi konwersja wewnętrzna, czyli niepromieniste przejście do najniższego poziomu wibracyjnego w stanie  $S_1$  po którym następuje luminescencja. Konsekwencją konwersji wewnętrznej jest obniżenie energii emitowanego światła w stosunku do światła absorbowanego, tzw. przesunięcie Stokesa, czyli przesunięcie pasm emisyjnych w kierunku wyższych długości fali. Gdy cząsteczka znajduje się w  $S_1$  może dojść również do przejść międzysystemowych, czyli konwersji spinu do pierwszego stanu tripletowego ( $T_1$ ) po którym następuje fosforescencja. Przejście  $T_1 \rightarrow S_0$  jest zabronione, dlatego też proces ten zachodzi znacznie wolniej niż fluorescencja<sup>63</sup>. Jak już wspomniano wcześniej, w przypadku półprzewodników organicznych, pod wpływem absorpcji światła powstaje ekscyton Frenkla, który może ulec rekombinacji, wynikiem czego jest emisja światła. Powstający ekscyton odpowiada przejściu cząsteczki do stanu wzbudzonego. W przestrzeni spinowej ekscytonu znajdują się trzy stany trypletowe i jeden singletowy, co oznacza, że  $\frac{1}{4}$  ekscytytonów stanowią ekscytony singletowe, powodujące emisję fotonu w wyniku konwersji wewnętrznej, czyli przejść promienistych do najniższego poziomu wibracyjnego. W przypadku OLED emisja światła następuje w wyniku rekombinacji ekscytonu, który powstaje przez wstrzykiwanie elektronów i dziur pod wpływem przyłożonego napięcia – elektroluminescencja.

Po raz pierwszy, zjawisko EL dla półprzewodników organicznych zaobserwowano dla warstwy antracenu w latach 1960, jednak wydajność emisji była niska<sup>64</sup>. Dopiero w 1987 roku Tang i Van Slyke<sup>7</sup> opisali wydajną dwuwarstwową diodę OLED, która zbudowana była z warstwy transportującej dziury (HTL, z *ang. hole-transporting layer*) oraz warstwy emisyjnej (EML, z *ang. emissive layer*) (rysunek 8a). Od tego czasu nastąpił znaczny rozwój w poszukiwaniu materiałów organicznych mogących stanowić warstwy transportujące ładunki (HTL oraz ETL, z *ang. electron-transporting materials*)<sup>64</sup>. Na rysunku 8 przedstawiono budowę różnych diod OLED, które mogą być otrzymywane w zależności od właściwości elektronowych stosowanych związków organicznych. Tlenek indowo cynowy (ITO) stosowany jest najczęściej jako elektroda wstrzykująca dziury do HTL, natomiast katoda (Al., Mg, itp.) stanowi elektrodę wstrzykującą elektrony do ETL lub EML<sup>64</sup>. Badania dotyczące poszukiwania związków do zastosowań w diodach organicznych skupiają się na trzech obszarach: (i) emiterach światła niebieskiego (EML), (ii) matrycach dla emiterów (HM, z *ang. host materials*) oraz (iii) związkach stanowiących warstwy przewodzące (ETL, HTL)<sup>65</sup>. Jako emitery światła niebieskiego badane są głównie związki kompleksowe irydu(III)<sup>66</sup>. Rysunek 8e przedstawia schematyczne położenie względem siebie poziomów energetycznych HOMO i LUMO dla wszystkich warstw w OLED.

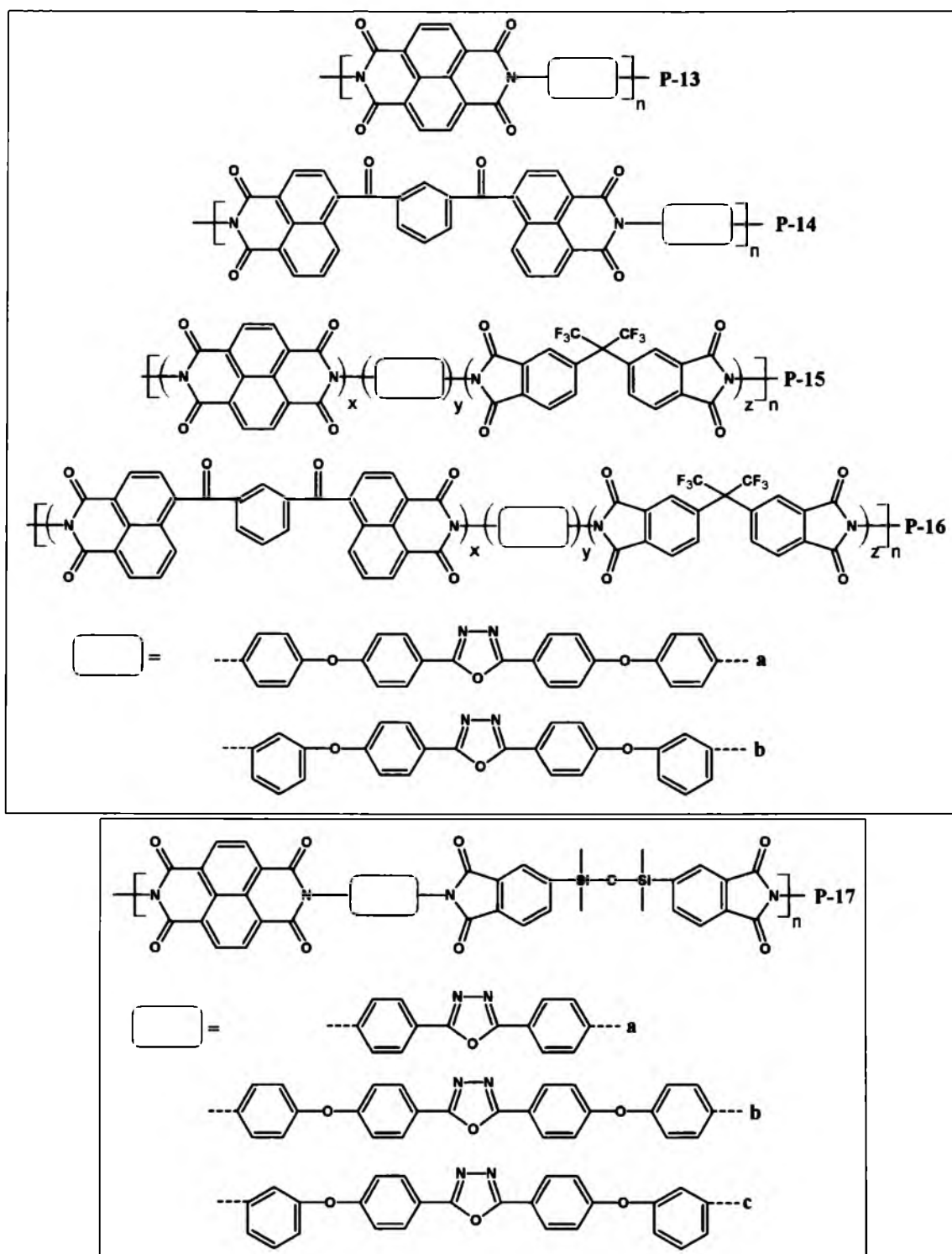


Rysunek 8. (a-d) Schemat budowy wielowarstwowych urządzeń OLED oraz (e) położenia poziomów energetycznych HOMO, LUMO w urządzeniu wielowarstwowym.



Związki stanowiące ETL w diodzie powinny charakteryzować się dobrym przewodnictwem elektronowym i nie przewodzić dziur. Natomiast związki stosowane jako HTL przeciwnie, powinny przewodzić tylko dziury. Zadaniem HM jest uwięzienie ekscytonów na emiterze, hamowanie agregacji domieszki oraz zachowanie równowagi pomiędzy elektronami i dziurami<sup>65</sup>. Tego typu związki zwykle zawierają w swojej strukturze pochodne karbazolu<sup>67</sup> lub trifenyloaminy<sup>68</sup>. Materiały HM powinny charakteryzować się wysoką przerwą energetyczną w stosunku do emitera, oraz ambipolarnym transportem ładunku i dużą ruchliwością.

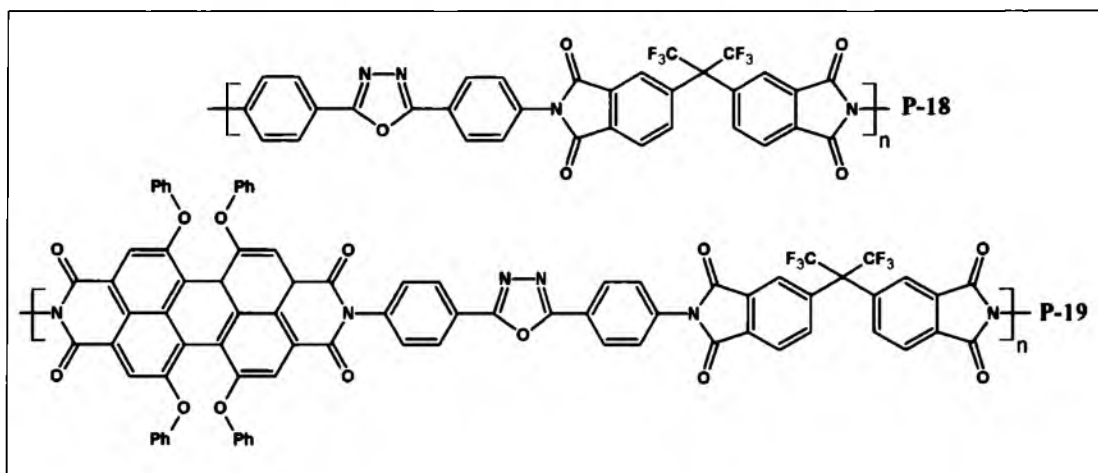
Sposób w jaki przygotowuje się urządzenia OLED zależy od używanych materiałów. Warstwy polimerowe nanosi się zazwyczaj z roztworu, ale metoda ta może być używana tylko w wypadku prostych urządzeń, składających się z niewielkiej liczny warstw organicznych. Wymagane jest również aby używane rozpuszczalniki były ortogonalne, czyli nie mogą rozpuszczać poprzednio nałożonej warstwy. Urządzenia wielowarstwowe, które charakteryzują się największą wydajnością, otrzymuje się zwykle ze związków małowcząsteczkowych przez naparowanie w próżni.



Rysunek 14. Polimidy i kopolimidy zawierające sześciocłonowe pierścienie imidowe oraz pierścienie oksadiazolowe<sup>143-145</sup>.

Rusu i współpracownicy<sup>145</sup> opisali trzy kopolimidy zawierające diimid naftalenowy i imid ftalowy z mostkiem tetrametylosiloksanowym (P-17) otrzymane z trzech różnych diamin oksadiazolowych (rysunek 14). PI w roztworze w NMP emitowały światło w zakresie  $\lambda_{em}$

od 371 nm do 439 nm. Poliimidy zawierające oksadiazol badano również pod kątem zastosowań w diodach elektroluminescencyjnych (rysunek 15)<sup>111,112</sup>.

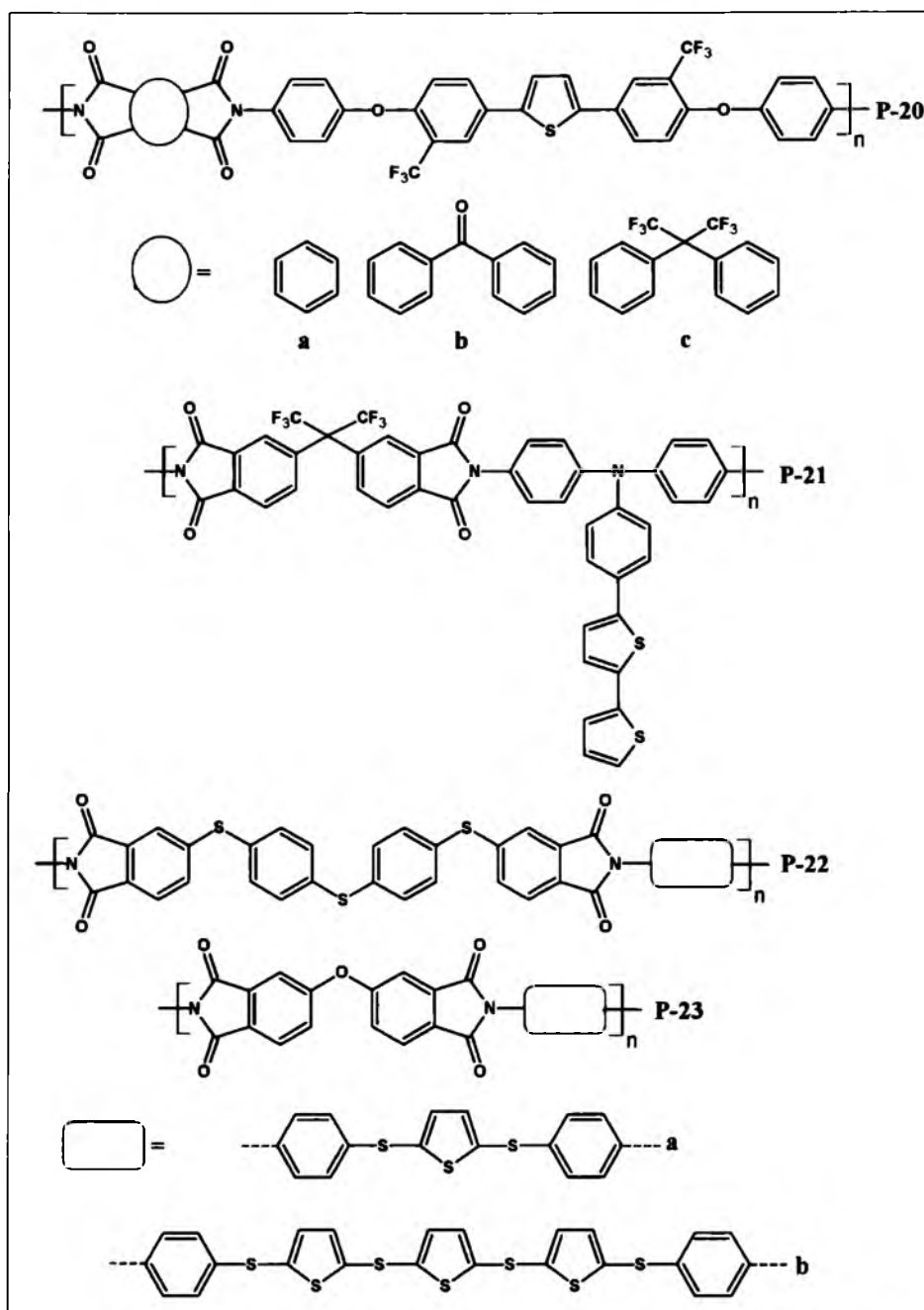


Rysunek 15. Poliimidy zawierające w strukturze oksadiazol, badane jako warstwy aktywne w OLED<sup>111,112</sup>.

Hsu i współpracownicy<sup>111</sup> opisali polimer **P-18** otrzymany w postaci warstwy przygotowanej metodą CVD z diaminy z oksadiazolem i bezwodnika kwasu 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)ftalowego który wykazywał właściwości elektroluminescencyjne. Jednowarstwowa dioda o budowie ITO/**P-18**/Al emitowała światło o długości fali 550 nm, a napięcie pracy, w zależności od grubości warstwy wynosiło od 4,5 do 17 V. Poziomy energetyczne HOMO i LUMO wynosiły odpowiednio -6,51 eV i -3,32 eV. Posch i współautorzy<sup>112</sup> opisali właściwości foto- i elektroluminescencyjne kopoliimidów zawierających diimid perylenowy podstawiony w rdzeniu oraz diimid ftalowy **P-19** (rysunek 16). **P-19** zastosowano jako emiter światła czerwonego ( $\lambda_{\text{maks}} = 600 \text{ nm}$ ) w OLED o architekturze ITO/**P-19**:PVK/Al, gdzie poliwinylkarbazol (PVK) stanowił matrycę dla związku luminescencyjnego. Najwyższą luminację ( $5,3 \text{ cd/m}^2$ ) uzyskano gdy zawartość procentowa **P-19** w matrycy wynosiła 5%. Napięcie pracy tego urządzenia i gęstość prądu przy luminancji  $1 \text{ cd/m}^2$  wynosiły odpowiednio 9 V i  $11 \text{ mA/cm}^2$ .

W literaturze pojawiły się doniesienia dotyczące poliimidów zawierających pochodne tiofenu<sup>147-149</sup>. Pierścienie tiofenowe podstawione tylko grupami aminowymi są niestabilne względem tlenu<sup>150</sup>. Znane są stabilne (di)aminy tiofenowe zawierające w pozycji  $\beta$  podstawniki zmniejszające gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym

(np. CN, COOEt)<sup>151</sup>, ale nie były one używane do syntezy (P)I. Rysunek 16 przedstawia budowę chemiczną wybranych PI zawierających pierścienie tiofenowe.



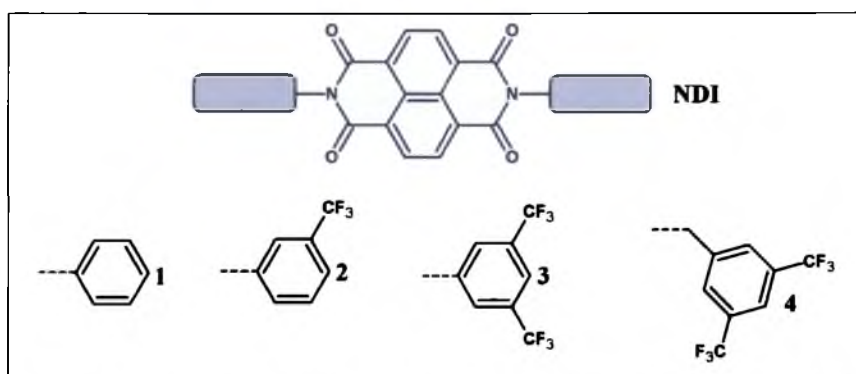
Rysunek 16. Poliimidy zawierające pierścienie tiofenowe<sup>147-149</sup>.

Madhra i współpracownicy<sup>147</sup> opisałi trzy poliimidy otrzymane z diaminy z pierścieniami tiofenowymi i z trzech różnych dibezwodników ftalowych (**P-20a-c**) (rysunek 16). **P-20-22** charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną ( $T_{5\%}$  powyżej 460°C w powietrzu) i wytrzymałością mechaniczną oraz wysokim modułem sprężystości.

Ponadto, polimery te wykazywały niską stałą dielektryczną oraz wysoką przezroczystość. Opisano również PI ftalowy zawierający bitiofen w grupie bocznej **P-21**, który wykazywał wysoką stabilność termiczną ( $T_{5\%} = 506^{\circ}\text{C}$ ) oraz wysoką temperaturę zeszklenia ( $T_g = 347^{\circ}\text{C}$ )<sup>148</sup>. Dodatkowo **P-21** posiadał pojedyncze pasmo absorpcji z maksimum przy 310 nm i emitował światło zielone o długości fali 561 nm. Na podstawie badań elektrochemicznych obliczono poziomy energetyczne HOMO, LUMO, które wynosiły odpowiednio -4,96 eV i -1,60 eV. Ueda i współpracownicy<sup>149</sup> przedstawili poliimidy o wysokim współczynniku załamania światła zawierające tiofen i mostki tioeterowe (**P-22a,b**, **P-23a,b**). Ponadto, polimery te wykazywały wysoką stabilność termiczną ( $T_{5\%}$  w zakresie 331 do 428°C) oraz  $T_g$  w zakresie 157 – 220°C.

### 2.3.1.2. Diimidy naftalenowe

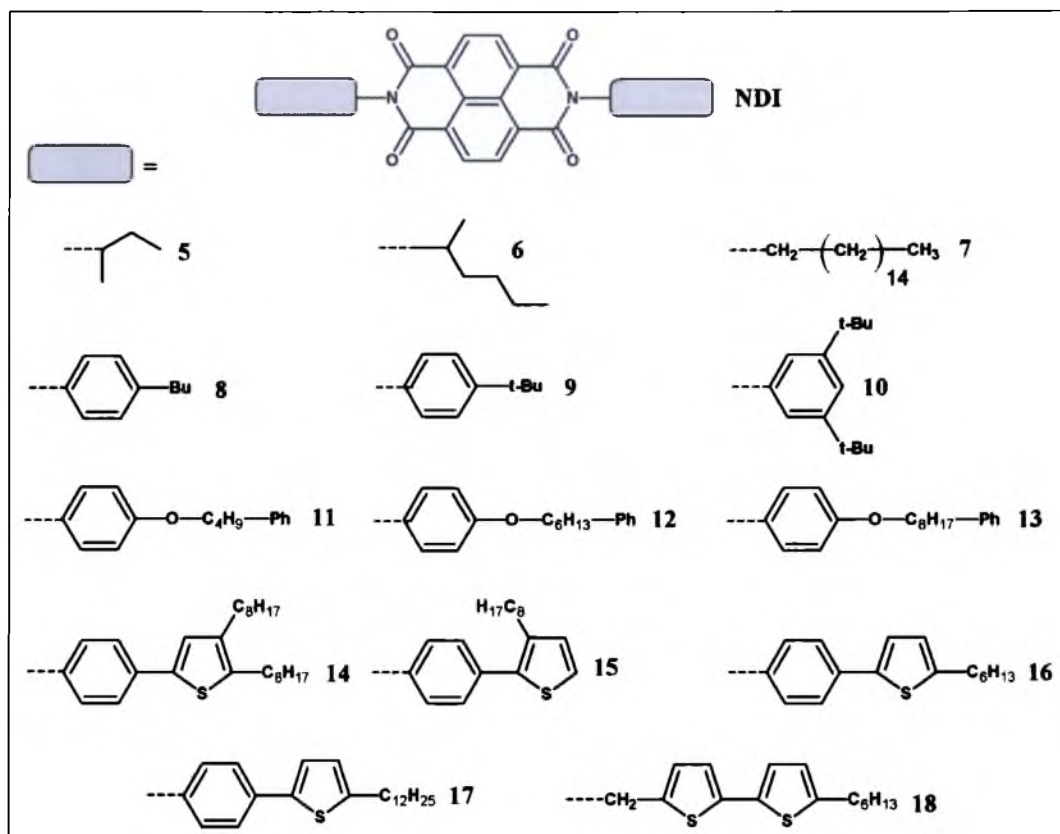
W niniejszej pracy nie badano diimidów naftalenowych (NDI), jednak stanowiły one element strukturalny otrzymanych (poli)azometinodiimidów ((P)AzNDI), dlatego poniżej przedstawiono NDI opisane w literaturze badane w celu wykorzystania w optoelektronice. NDI zasługują na szczególną uwagę ze względu na ciekawe właściwości oraz wysoką ruchliwość elektronów dochodzącą do  $5,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  w powietrzu<sup>152</sup>. NDI badane są najczęściej jako materiały dla OFET<sup>116–125</sup>. Jung i współpracownicy<sup>116</sup> otrzymali NDI (**NDI-1-4**) zawierające różną liczbę grup wyciągających elektrony ( $\text{CF}_3$ ) i porównali ich właściwości z benzylową pochodną (**NDI-4**)<sup>117</sup> (rysunek 17).



Rysunek 17. Diimidy naftalenowe z podstawnikami fenylowymi<sup>116,117</sup>.

Diimidy zastosowano do konstrukcji OFET, które wykazywały maksymalną ruchliwość elektronów  $\mu_e = 0,15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ponadto, **NDI-3** wykazywał długookresową stabilność i poddany działaniu powietrza przez 42 dni nie wykazywał znacznego spadku ruchliwości.

Proń i współpracownicy<sup>118-121</sup> zastosowali w OFET serię rozpuszczalnych NDI zawierających podstawniki alifatyczne lub aromatyczne (NDI-5-18) (rysunek 18).



Rysunek 18. Diimidy naftalenowe badane pod kątem zastosowań w OFET<sup>118-121</sup>.

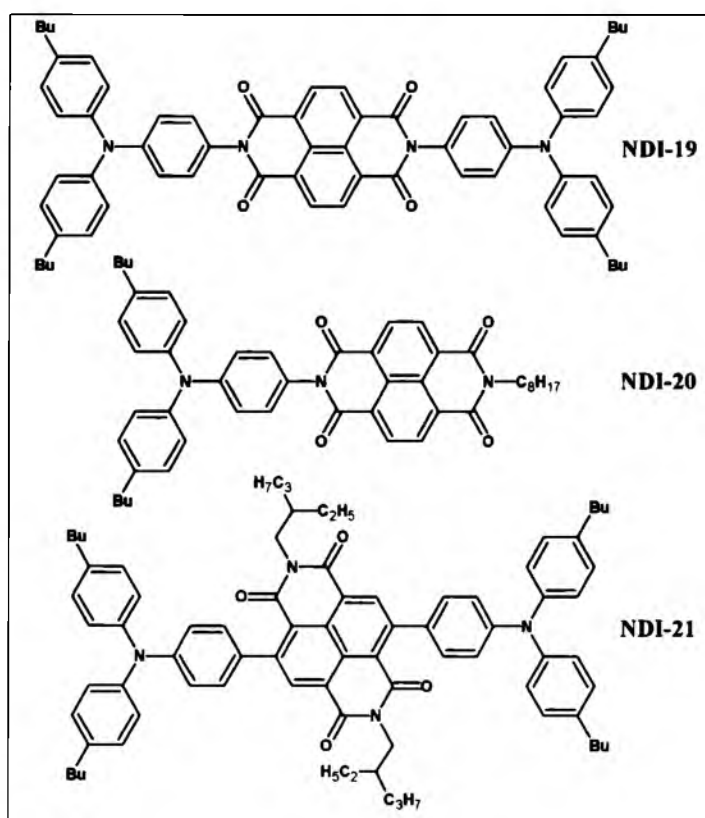
Tabela 1. Wybrane właściwości NDI przedstawionych na rysunku 18.

| Nazwa  | $\lambda_{maks}$ [nm] | HOMO [eV]          | LUMO [eV]           | Lit. |
|--------|-----------------------|--------------------|---------------------|------|
| NDI-5  |                       |                    | -3,66               | 118  |
| NDI-6  |                       |                    | -3,70               |      |
| NDI-7  |                       |                    | -3,71               |      |
| NDI-8  |                       |                    | -3,77               |      |
| NDI-9  |                       |                    | -3,77               |      |
| NDI-10 |                       |                    | -3,75               |      |
| NDI-11 |                       | -6,33 <sup>a</sup> | -4,125 <sup>a</sup> | 120  |
| NDI-12 |                       | -6,37 <sup>a</sup> | -4,115 <sup>a</sup> |      |
| NDI-13 |                       | -6,36 <sup>a</sup> | -4,110 <sup>a</sup> |      |
| NDI-14 | 314; 340; 360; 381    |                    | -3,94               | 119  |
| NDI-15 | 282; 343; 360; 380    |                    | -3,94               |      |
| NDI-16 | 311; 340; 360; 380    |                    | -3,94               |      |
| NDI-17 | 305; 342; 360; 381    |                    | -3,94               |      |
| NDI-18 | 326; 339; 360; 381    |                    | -3,92               |      |

<sup>a</sup> wynaczno odpowiednio IP oraz EA, widma UV-vis w  $CHCl_3$

Związki NDI-5-10 wykazywały ruchliwość elektronów w zakresie od  $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (NDI-10) do  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (NDI-5), natomiast po 45 dniach ekspozycji na powietrzu,

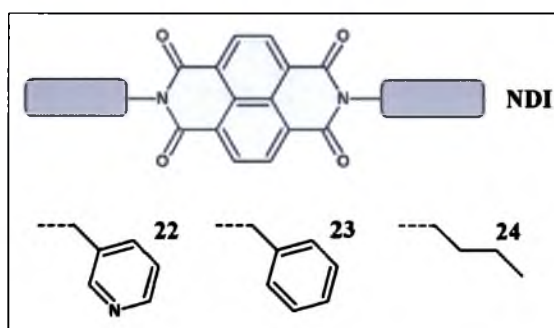
ruchliwość spadła o rząd wielkości<sup>118</sup>. Na podstawie pomiarów elektrochemicznych wyznaczono energię poziomu LUMO, która mieściła się w przedziale od -3,77 eV do -3,66 eV (tabela 1). **NDI-11-13** zawierające mostki eterowe wykazywały wyższą ruchliwość ładunku<sup>120</sup>. Może być to związane z większym powinowactwem elektronowym (EA) tych związków – energia LUMO mieściła się w zakresie od -4,12 do -4,11 eV. Potencjał jonizacji dla **NDI-11-13** wynosił około 6,3 eV<sup>120</sup>. Dla **NDI-14-18** (rysunek 18) zawierających w strukturze pochodne tiofenu energia LUMO (-3,94 eV) była niższa niż dla *N*-alkilowych i *N*-arylowych pochodnych (**NDI-5-10**) (tabela 1)<sup>119</sup>. Wszystkie opisane NDI ulegały dwóm jednoelektronowym odwracalnym procesom redukcji oraz nieodwracalnemu procesowi utleniania. Dla diimidów **NDI-14-18** zbadano właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis w roztworze w CHCl<sub>3</sub>. W zarejestrowanych widmach obserwowano dwa pasma absorpcyjne, wysokoenergetyczne z  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 282 nm do 326 nm, oraz niskoenergetyczne charakterystyczne dla diimidu naftalenowego pasmo wibroniczne z  $\lambda_{\text{maks}}$  przy 340, 360 i 380 nm. **NDI-14,15 i 18** wykazywały wysoką ruchliwość elektronów, przy czym najwyższą obserwowano dla **NDI-18** ( $9,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Ta sama grupa badawcza<sup>33,121-123</sup> otrzymała również NDI zawierające w strukturze trifenyloaminę (rysunek 19).



Rysunek 19. Diimidy naftalenowe zawierające w strukturze trifenyloaminę<sup>33,121-123</sup>.

Dla **NDI-19-21** obserwowano dwa *quazi*-odwracalne procesy redukcji i *quazi*-odwracalny proces utleniania<sup>121-123</sup>. Dla **NDI-19** i **20** energia poziomów HOMO i LUMO była bardzo zbliżona i wynosiła odpowiednio -5,19 eV i -3,83 eV oraz -5,21 eV i -3,80 eV, natomiast dla **NDI-21**  $E_{\text{HOMO}}$  i  $E_{\text{LUMO}}$  były znacznie niższe (-5,56 eV i -4,04 eV). W przypadku **NDI-19**, obecność trifenyloaminy spowodowała, że w OFET obserwowano transport tylko dziur z ruchliwością  $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , natomiast dla **NDI-21** obserwowano zarówno przewodzenie dziur jak i elektronów<sup>122</sup>. Niesymetryczny **NDI-20** posiadał właściwości ambipolarne, transportował zarówno dziury jak i elektrony z ruchliwością odpowiednio  $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  i  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>123</sup>.

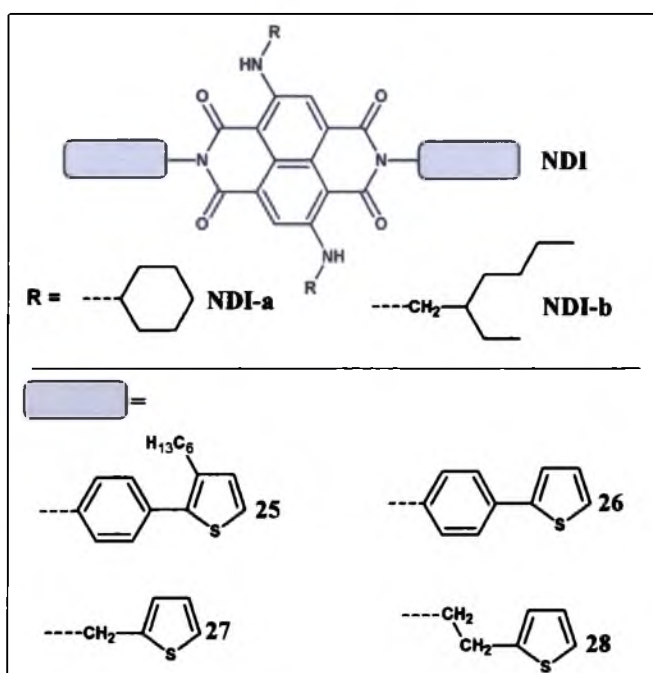
Diimidy naftalenowe stosowano również jako akceptory w OPV. Troshin i współpracownicy<sup>101</sup> opisali dwuwarstwowe urządzenia fotowoltaiczne o architekturze ITO/PEDOT:PSS/ZnPC/**NDI-22-24**/LiF/Al. **NDI-22-24** to diimidy naftalenowe, których budowę chemiczną przedstawiono na rysunku 20, a ZnPC to ftalocyjanina cynkowa.



Rysunek 20. Diimidy naftalenowe zastosowane w OPV jako donory elektronów w mieszaninie z ZnPc<sup>101</sup>.

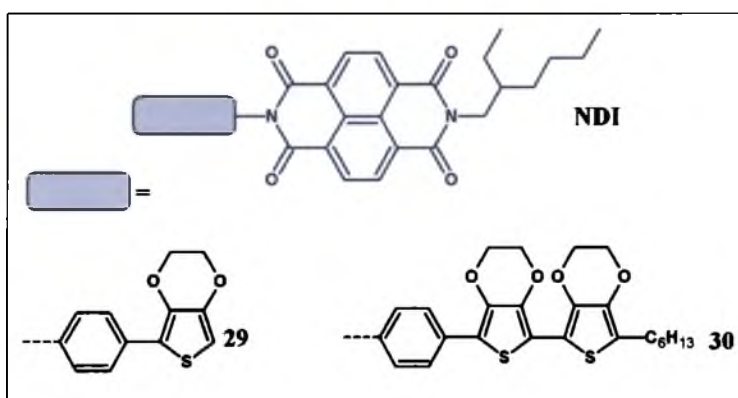
*PCE* urządzeń mieściła się w zakresie od 0,01% do 0,1%, a najlepsze wyniki uzyskano dla **NDI-22** zawierającego pierścień pirydynowe. Fernando i współpracownicy<sup>102,103</sup> opisali **NDI** podstawione w rdzeniu za pomocą alkiloamin, co pozwoliło otrzymać rozpuszczalne diimidy (rysunek 21). Warto zwrócić na nie uwagę ze względu na obecność pierścieni tiofenowych podstawionych przy pierścieniu imidowym. **NDI-25-28** wykorzystano do przygotowania ogniwa BHJ o architekturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**NDI**/Ca/Al, dla których konwersja mieściła się w przedziale od 0,009% (**NDI-25a**) do 0,57% (**NDI-25b**). Należy zwrócić uwagę, że w badanych ogniwach  $V_{\text{OC}}$  było dość wysokie (od 0,46 V (**NDI-28a**) do 0,97 V (**NDI-27a**)).





Rysunek 21. Diimidy naftalenowe zawierające tiofen, badane dla zastosowań w OPV<sup>102,103</sup>.

Perepichka i współpracownicy<sup>153</sup> opisali niesymetrycznie podstawione NDI zawierające w strukturze 3,4-etylenodioksytiofen (EDOT), dla których zbadano właściwości termiczne, optyczne i elektrochemiczne (rysunek 22).



Rysunek 22. Niesymetryczne diimidy zawierających w strukturze jednostki EDOT<sup>153</sup>.

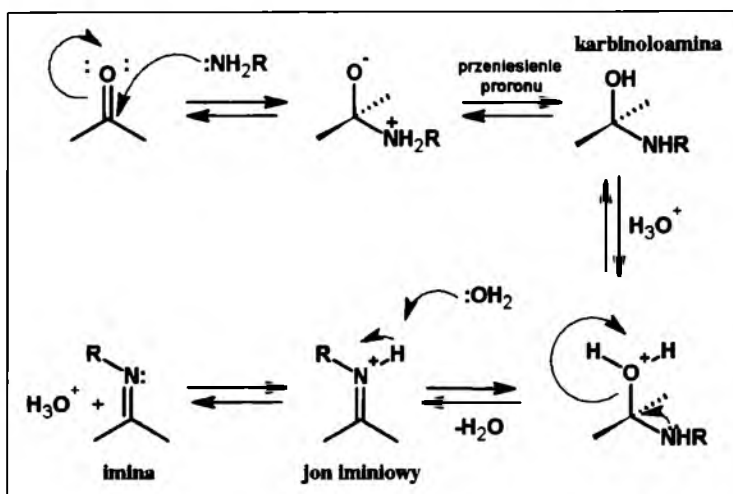
**NDI-29,30** charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną,  $T_{5\%}$  wynosiła około 390°C. W widmach absorpcyjnych w zakresie UV-vis zarejestrowanych w roztworze w acetonitrylu obserwowano charakterystyczne pasmo wibroniczne pochodzące od diimidu naftalenowego z  $\lambda_{maks}$  w zakresie od 340 do 380 nm. W przypadku **NDI-30**, zawierającego dwie jednostki EDOT zarejestrowano dodatkowe pasmo absorpcyjne z  $\lambda_{maks}$  przy około 410 nm. Wykonano również badania absorpcyjne dla warstw naniesionych na

podłoże szklane, w którym niskoenergetyczna część widm była identyczna jak w roztworze. W części wysokoenergetycznej obserwowano dodatkowe szerokie pasmo z  $\lambda_{\text{maks}}$  przy 695 nm, co świadczy o międzycząsteczkowym przeniesieniu ładunku w ciele stałym. Diimidy **NDI-29,30** wykazywały słabą emisję światła w roztworze, a wydajność kwantowa malała wraz ze wzrostem liczby jednostek EDOT. Zarejestrowano również przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{em}}$  o około 50 nm dla **NDI-30** względem **NDI-29**. Zbadano również właściwości elektrochemiczne, na podstawie których wyznaczono energie poziomów HOMO i LUMO. Oba związki ulegały dwóm odwracalnym procesom redukcji przy potencjale odpowiednio -1,06 V, -1,51 V (**NDI-29**) i -1,07 V, -1,52 V (**NDI-30**). Proces utleniania był nieodwracalny i dla **NDI-30** znacznie niższy (0,31 V) niż dla **NDI-29** (0,98 V). Zatem wyznaczona energia poziomu LUMO była taka sama dla obu związków (-3,7 eV). Wyższą energię poziomu HOMO i mniejszą  $E_g$  obliczono dla **NDI-30**, odpowiednio -5,1 eV i 1,4 eV. Dla **NDI-29** wynosiły odpowiednio -5,8 eV i 2,0 eV.

### 2.3.2. Związki zawierające wiązania iminowe

Jak wspomniano na początku, typowe półprzewodniki organiczne powinny zawierać układ skoniugowanych wiązań wielokrotnych. Najczęściej jest to układ wiązań podwójnych węgiel – węgiel, jednak synteza tego typu związków, w wyniku reakcji sprzęgania, jest pracochłonna i wymaga stosowania specjalistycznych odczynników o wysokiej czystości. Dlatego poszukuje się nowych związków zawierających sprzężone wiązania wielokrotne. Alternatywę dla typowych półprzewodników organicznych mogą stanowić (poli)azometyny ((P)Az), które mogą być traktowane jako związki przyjazne środowisku, ponieważ jedynym produktem ubocznym syntezy jest woda i nie wymagają one skomplikowanych metod oczyszczania<sup>154</sup>. Związki zawierające w strukturze wiązanie iminowe nazywane są często zasadami Schiffa, od nazwiska Hugo Schiffa, który w 1864 roku po raz pierwszy opisał metodę otrzymywania imin<sup>155</sup>, polegająca na kondensacji pierwszorzędowych (di)amin aromatycznych z (di)aldehidami zwykle w obecności kwasu, który stanowi katalizator. Ta metoda do dziś jest najczęściej wykorzystywana do otrzymywania azometin i poliazometin. Mechanizm reakcji otrzymywania (P)Az (rysunek 24) polega w pierwszej kolejności na ataku nukleofilowym wolnej pary elektronowej aminy na atom węgla grupy karbonylowej w celu utworzenia polarnego tetraedrycznego produktu pośredniego. Następnie zachodzi przeniesienie

protonu od atomu azotu do atomu tlenu, co skutkuje utworzeniem obojętnej karbinoloaminy.



Rysunek 23. Mechanizm reakcji otrzymywania zasad Schiffa.

Na kolejnym etapie dochodzi do wydzielenia cząsteczki wody i tworzy się jon iminiowy. Ostatni etap to utrata protonu przez jon iminiowy i utworzenie iminy. Reakcja (poli)kondensacji zachodzi w temperaturze pokojowej w bezwodnych rozpuszczalnikach, np. DMA, toluen, benzen, etanol<sup>23</sup>, a znaczący postęp polimeryzacji następuje zanim nastąpi wytrącenie polimeru, następnie reakcja zachodzi wolniej w zawieszynie<sup>155</sup>. W celu otrzymania poliazometin o dużych ciężarach cząsteczkowych stosuje się modyfikację metody syntezy przez zastosowanie różnych rozpuszczalników lub ich mieszanin. Na przykład stosowano słabo kwaśne rozpuszczalniki, tj. *m*-krezol, który może tworzyć wiązania wodorowe z atomem azotu grupy iminowej, eliminując w ten sposób oddziaływania łańcuch – łańcuch, które powodują szybsze wytrącenie produktu<sup>155</sup>. W literaturze można znaleźć również inne metody otrzymywania poliazometin w roztworze, np. w wyniku reakcji nitryli z fenolami, estrami fenolowymi lub związkami organometalicznymi oraz w wyniku redukcji wodorem oksymów lub nitryli<sup>156</sup>. Również metodą syntezy (P)Az jest reakcja azydków aromatycznych z aldehydami w obecności fosfin (reakcja *Aza-witting*)<sup>157</sup>. Poliazometiny można również otrzymać w wyniku elektropolimeryzacji małych cząsteczkowych Az zakończonych grupami elektroaktywnymi, tj. tiofenem, pirolem czy karbazolem<sup>158–160</sup>. Warstwy z trudno rozpuszczalnych poliazometin o wysokim ciężarze cząsteczkowym można również otrzymać metodą CDV, czyli osadzania chemicznego z fazy gazowej z diaminy i dialdehydu<sup>161,162</sup>.

Zainteresowanie tą grupą związków jako materiałów mogących znaleźć zastosowanie w organicznej optoelektronice wynika z obecności podwójnego wiązania  $\text{-HC=N-}$  (wiązanie iminowe), które jest izoelektryczne do wiązania  $\text{C=C}$ <sup>155,163</sup>. Wynika to, z różnicy elektroujemności pomiędzy atomem węgla (2,55) oraz azotu (3,05), która wynosi 0,5. Dlatego o właściwościach elektronowych (poli)azometin decyduje w głównej mierze wolna para elektronowa na atomie azotu oraz obecność różnych podstawników chemicznych wokół wiązania iminowego. Ponadto, obecność wolnej pary elektronowej powoduje, że (P)Az posiadają zdolności do kompleksowania metali<sup>164</sup> oraz protonowania<sup>165</sup>. Należy również zaznaczyć, że wiązanie azometinowe występuje zazwyczaj w formie *trans* i jest przesłaniane przez orbitale  $\pi$  pierścieni aromatycznych<sup>155</sup>. Uwaga badaczy, jaka ostatnio skupiła się na poszukiwaniu nowych (P)Az wynika z doskonałych właściwości termicznych, mechanicznych i optycznych tych związków<sup>24</sup>. Z drugiej strony poliazometiny charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych oraz niskimi ciężarami cząsteczkowymi, co stanowi istotną wadę w procesie przygotowywania urządzeń optoelektronicznych<sup>166</sup>. Dolui i współpracownicy<sup>167</sup> opisali politiofeny zawierające w pozycji  $\beta$  podstawniki z wiązaniem iminowym, które zastosowali do konstrukcji ogniw fotowoltaicznych o architekturze ITO/PEDOT:PSS/PAz:TiO<sub>2</sub>/Al. Wydajność *PCE* urządzeń mieściła się w zakresie od 0,102 do 0,125%. Iwan i współpracownicy<sup>168</sup> otrzymali azometiny zawierające benzotiazol i długie łańcuchy alifatyczne, które wykorzystano następnie do OPV, wydajność urządzeń dochodziła do 0,1%. Bradley i współpracownicy<sup>162</sup> zaprezentowali poliazometiny otrzymane metodą CDV z aldehydu tereftalowego i 1,4-diaminobenzenu, które wykorzystano jako warstwy emisyjne w OLED o różnej architekturze. Opisane diody emitowały światło fioletowe, a gęstość prądu dla maksimum luminancji wynosiła 16 mA/cm<sup>2</sup>. Najczęściej azometiny i poliazometiny badane są jako materiały elektrochromowe<sup>161,163,169-174</sup>. Skene i współpracownicy<sup>175-183</sup> opisali serię symetrycznych i niesymetrycznych azometin otrzymanych z 2,5-diaminotiofeno-3,4-estru dietylowego kwasu karboksylowego (DAT) (rysunek 24). Dla większości związków zbadano ich właściwości absorpcyjne, emisyjne oraz elektrochemiczne (tabela 2). Porównując właściwości absorpcyjne azometin **Az-1a-d**, można zauważyć że wprowadzenie bardziej elektrodonorowych elementów strukturalnych, tj. EDOT czy bitiofenu powoduje znaczne przesunięcie batochromowe pasm absorpcyjnych o odpowiednio 32 nm (**Az-1c**) i 52 nm (**Az-1d**) względem azometin zawierających pojedynczy pierścień tiofenowy (**Az-1a,b**) (tabela 2)<sup>175-177</sup>.

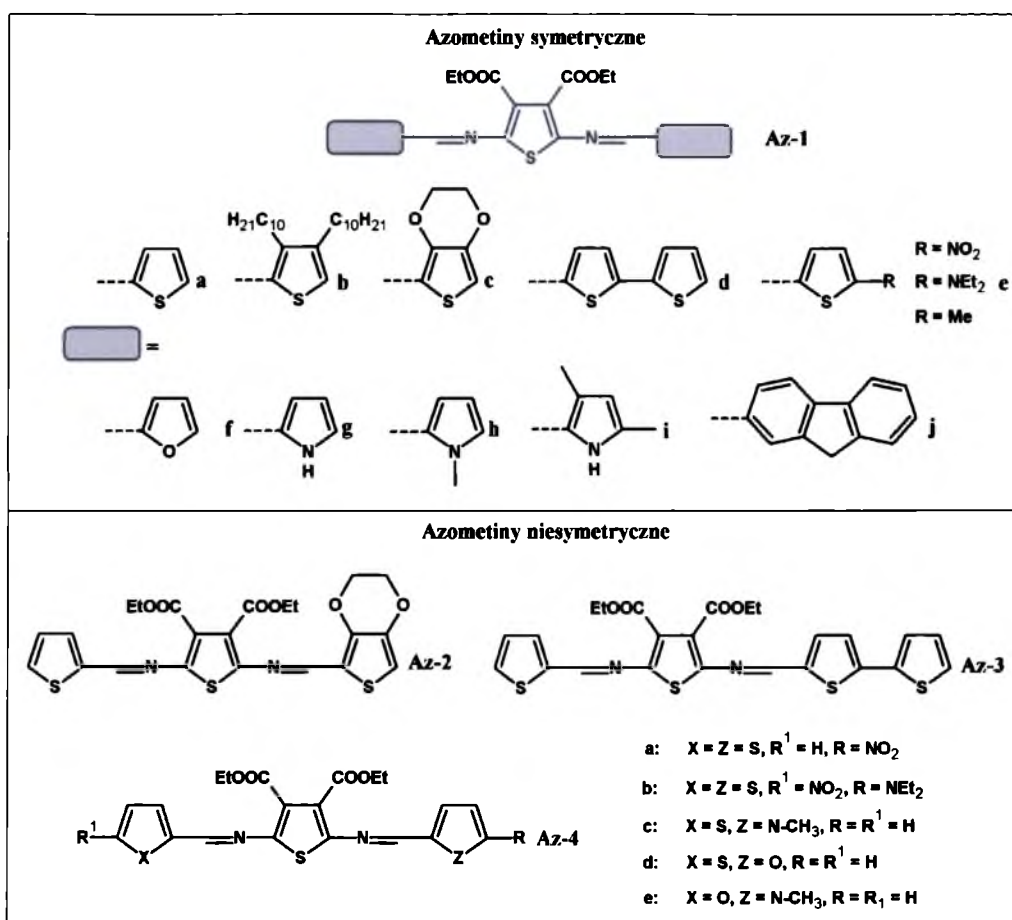
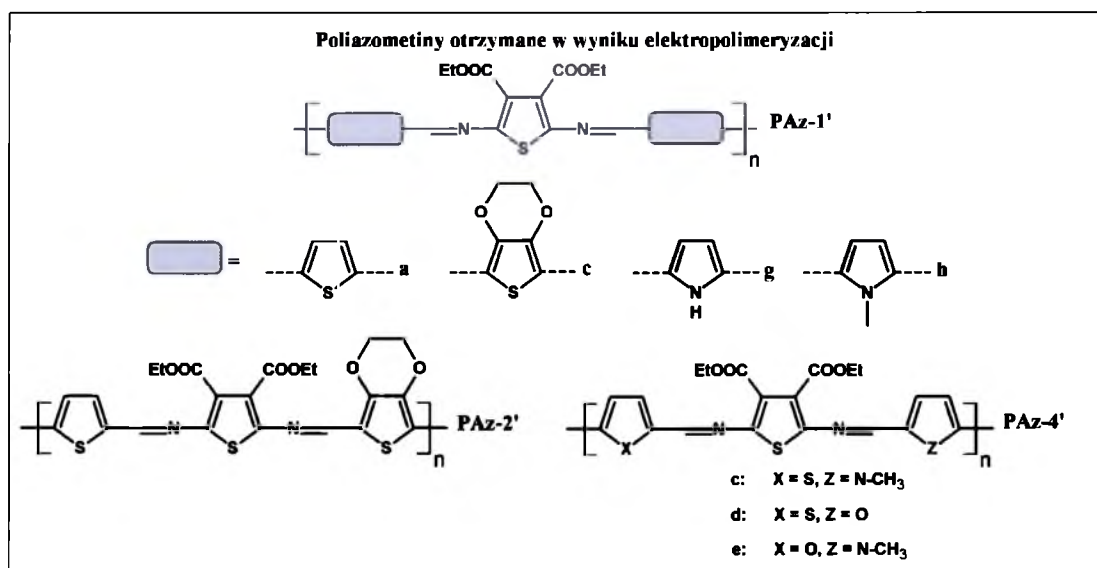
Rysunek 24. Budowa chemiczna azometin opisanych w literaturze<sup>175-183</sup>.

Tabela 2. Wybrane właściwości azometin przedstawionych na rysunku 24.

| Nazwa                  | $\lambda_{maks}$<br>[nm] | $\lambda_{em}$<br>[nm] | $E_g^{opt}$<br>[eV] | HOMO<br>[eV] | LUMO<br>[eV] | $E_g$<br>[eV] | Lit.    |
|------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------|--------------|--------------|---------------|---------|
| Az-1a                  | 440                      | 534                    | 2,3                 | -5,6         | -2,5         | 3,1           | 175     |
| Az-1b                  | 440                      | 529                    | 2,3                 |              |              |               | 175     |
| Az-1c                  | 472                      | 600                    |                     | -5,4         | -3,3         | 2,1           | 176     |
| Az-1d                  | 492                      |                        | 1,9                 | -5,0         | -3,1         | 1,9           | 177     |
| Az-1e-NO <sub>2</sub>  | 481                      | 589                    | 2,1                 | -5,4         | -3,0         | 2,4           | 178     |
| Az-1e-NEt <sub>2</sub> | 555                      | 659                    | 2,0                 | -4,7         | -2,7         | 2,0           |         |
| Az-1e-Me               | 427                      | 559                    | 2,2                 | -5,2         | -3,0         | 2,2           |         |
| Az-1f                  | 430                      | 494                    | 2,4                 | -5,3         | -3,2         | 2,1           | 181     |
| Az-1g                  | 452                      | 504                    | 2,3                 | -5,3         | -3,0         | 2,3           |         |
| Az-1h                  | 457                      | 583                    | 2,3                 | -5,1         | -3,0         | 2,1           | 181,183 |
| Az-1i                  | 492                      |                        |                     |              |              | 2,7           |         |
| Az-1j                  | 457                      | 531                    | 2,2                 | -5,8         | -3,6         | 2,2           | 182     |
| Az-2                   | 458                      | 566                    | 2,4                 | -5,5         | -3,3         | 2,2           | 176     |
| Az-3                   | 492                      | 592                    | 2,2                 | -5,1         | -3,0         | 2,1           | 177     |
| Az-4a                  | 470                      | 614                    | 2,3                 | -5,3         | -3,0         |               | 178     |
| Az-4b                  | 588                      | 660                    | 1,9                 | -5,0         | -3,1         |               |         |
| Az-4c                  | 457                      | 540                    | 2,2                 | -5,4         | -3,1         | 2,3           | 181,183 |
| Az-4d                  | 420                      | 525                    | 2,3                 | -5,3         | -3,2         | 2,1           |         |
| Az-4e                  | 452                      | 531                    | 2,5                 | -5,4         | -3,1         | 2,3           |         |

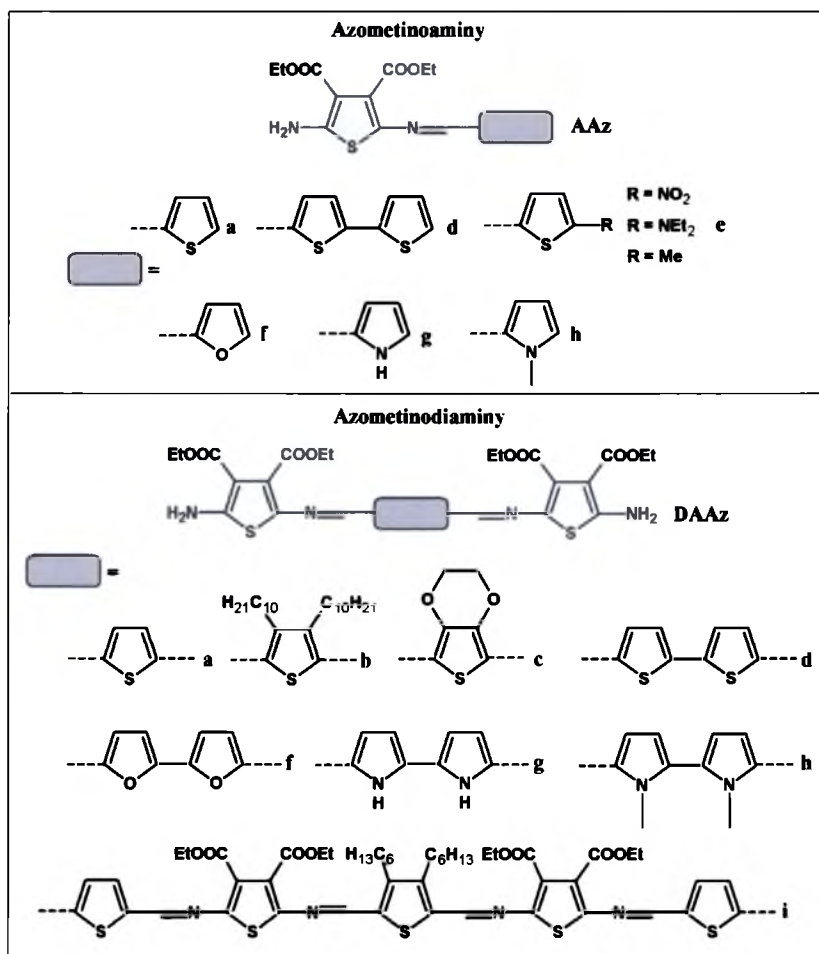
Wprowadzenie dodatkowych podstawników wyciągających elektrony tj.  $-\text{NO}_2$  oraz  $-\text{NEt}_2$  również powodowało silne przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji o odpowiednio 41 nm (**Az-1e-NO<sub>2</sub>**) i 111 nm (**Az-1e-NEt<sub>2</sub>**), natomiast obecność grup metylowych powodowała przesunięcie hipsochromowe  $\lambda_{\text{maks}}$  o 13 nm (**Az-1e-Me**)<sup>178</sup>. Budowa chemiczna opisanych związków miała istotny wpływ również na właściwości emisyjne. Położenie  $\lambda_{\text{em}}$  mieściło się w zakresie od 529 nm do 659 nm. Pasma emisyjne o najniższej energii obserwowano dla **Az-1e-NEt<sub>2</sub>** ( $\lambda_{\text{em}} = 659$  nm). Aczkolwiek należy wspomnieć, że wszystkie związki charakteryzowały się niską wydajnością kwantową emisji, tj. w zakresie  $10^{-4}$  do  $10^{-3}$ . Właściwości elektrochemiczne tych związków były zbliżone, tj. obserwowano dwa *quazi*-odwracalne, jednoelektronowe procesy utleniania, które odpowiednio odpowiadają za utworzenie kationorodnika i dikationu<sup>175</sup>. W przypadku dwóch pierwszych związków potencjały utleniania były właściwie takie same (**Az-1a**: 1,16 V; **Az-1b**: 1,17 V), natomiast wprowadzenie grup o silnych właściwościach elektronodonorowych powodowało obniżenie tych potencjałów (**Az-1c**: 1,10 V; **Az-1d**: 1,02 V), a co za tym idzie, obserwowano podwyższenie energii poziomu HOMO wraz ze wzrostem właściwości donorowych podstawników (tabela 2). Również podstawienie pierścieni tiofenowych powodowało obniżenie potencjału utleniania względem **Az-1a** do odpowiednio 1,1 V dla **Az-1e-NO<sub>2</sub>**, 0,4 V dla **Az-1e-NEt<sub>2</sub>** oraz 0,9 V dla **Az-1e-Me**<sup>178</sup>. Obecność grupy nitrowej, spowodowała, że dla **Az-1e-NO<sub>2</sub>** obserwowano sześcieelektronowy odwracalny proces redukcji przy potencjale -0,5 V<sup>178</sup>. Opisano także azometyny, w których pierścienie tiofenowe zastąpiono innymi pierścieniami aromatycznymi (**Az-1f-j**) (rysunek 24)<sup>181-183</sup>. Tylko w przypadku gdy azometina zakończona była pierścieniem furanowym (**Az-1f**) obserwowano przesunięcie hipsochromowe położenia  $\lambda_{\text{maks}}$  (o 10 nm) i  $\lambda_{\text{em}}$  (o 40 nm) względem **Az-1a**<sup>181</sup>. Iminy zawierające pochodne pirolu (**Az-1g-i**) wykazywały przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{maks}}$ , które było tym większe im więcej grup metylowych znajdowało się w cząsteczce, odpowiednio o 12 nm dla **Az-g**, o 17 nm dla **Az-1h** i o 452 nm dla **Az-1i**<sup>179-181</sup>. Natomiast w przypadku, gdy w strukturze azometiny znajdował się fluoren (**Az-1j**) przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  wynosiło 17 nm<sup>182</sup>. Ponadto, **Az-1j**, wykazywała znacznie wyższą wydajność kwantową emisji (0,40) niż pozostałe azometyny. Azometyny **Az-1f-i** ulegały jednoelektronowemu procesowi utleniania przy potencjale w zakresie od 0,8 V do 1 V. Tylko w przypadku **Az-1i** proces ten był odwracalny, dzięki obecności końcowej grupy metylowej stabilizującej powstający kationorodnik<sup>179</sup>. Najniższy potencjał utleniania stwierdzono dla **Az-1h**, zawierającej N-podstawiony pierścień pirolowy. **Az-1j** ulegała nieodwracalnym,

jednoelektronowym procesom utlenienia (1,2 V) i redukcji (-1,2 V) z utworzeniem rodników<sup>182</sup>. W przypadku niesymetrycznych azometin **Az-2-4** (rysunek 25, tabela 2) obserwowano podobny wpływ budowy chemicznej na właściwości optyczne i elektrochemiczne, jak dla azometin symetrycznych<sup>176-178,181,183</sup>. Tylko w przypadku **Az-4d**, która zawierała pierścień furanowy obserwowano przesunięcie hipsokromowe maksimum pasma absorpcji (o 20 nm) oraz emisji (o 9 nm) względem **Az-1a**<sup>181,183</sup>. W pozostałych przypadkach stwierdzono silne przesunięcie batokromowe  $\lambda_{\text{maks}}$  i  $\lambda_{\text{em}}$ , przy czym największe przesunięcie wykazywała **Az-4b** zawierająca podstawnik  $-\text{NEt}_2$  ( $\lambda_{\text{maks}} = 148 \text{ nm}$  i  $\lambda_{\text{em}} = 126 \text{ nm}$ ). Potencjał utlenienia dla tego związku był najniższy (0,7 V)<sup>178</sup>. Potencjał utlenienia pozostałych imin mieścił się w zakresie od 1,0 V do 1,2 V. Wszystkie niesymetryczne azometiny wykazywały dwa jednoelektronowe procesy utleniania z utworzeniem odpowiednio kationorodnika i dirodnika, które następnie ulegały reakcji sprzęgania krzyżowego, co pozwoliło na otrzymanie polimerów (rysunek 25)<sup>181</sup>. Podobnie jak w przypadku **Az-1e-NO<sub>2</sub>**, również dla niesymetrycznych azometin zawierających grupę nitrową obserwowano odwracalny proces redukcji, przy potencjale odpowiednio -0,6 V (**Az-4a**) i -0,7 V (**Az-4b**)<sup>178</sup>.



Rysunek 25. Budowa chemiczna poliazometin otrzymanych w wyniku anodowego sprzęgania wybranych azometin<sup>181,183</sup>.

Ta sama grupa naukowców opisała również aminy i diaminy zawierające w strukturze wiązania iminowe (rysunek 26)<sup>176-179,181,183-185</sup>.



Rysunek 26. Budowa chemiczna (di)amin zawierających wiązania iminowe opisanych w literaturze<sup>176-179,181,183-185</sup>.

Tabela 3. Wybrane właściwości (di)amin przedstawionych na rysunku 26.

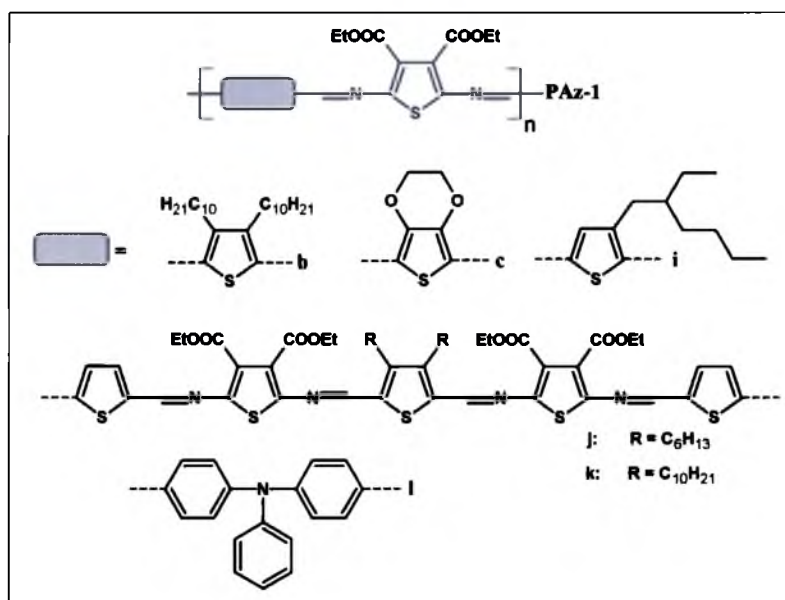
| Nazwa                  | $\lambda_{maks}$ [nm] | $\lambda_{em}$ [nm] | $E_g^{opt}$ [eV] | HOMO [eV] | LUMO [eV] | $E_g$ [eV] | Lit. |
|------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|-----------|-----------|------------|------|
| AAz-a                  | 400                   | 480                 | 2,6              | -4,9      | -2,3      | 2,6        | 177  |
| AAz-d                  | 466                   | 541                 | 2,3              | -4,8      | -2,5      | 2,3        | 177  |
| AAz-e-NO <sub>2</sub>  | 490                   | 637                 | 2,0              | -5,5      | -3,2      |            | 178  |
| AAz-e-NEt <sub>2</sub> | 452                   | 542                 | 2,3              | -4,7      | -2,2      |            |      |
| AAz-e-Me               | 404                   | 516                 | 2,3              | -5,1      | -2,4      |            |      |
| AAz-f                  | 390                   | 469                 | 2,7              | -5,3      | -3,1      | 2,2        | 181  |
| AAz-g                  | 391                   | 474                 | 2,7              | -5,1      | -2,5      | 2,6        |      |
| AAz-h                  | 390                   | 472                 | 2,7              | -5,1      | -2,5      | 2,6        |      |
| DAAz-a                 | 530                   | 594                 | 2,2              | -5,2      | -3,1      | 2,1        | 176  |
| DAAz-b                 | 505                   |                     | 2,3              |           |           | 1,7        | 179  |
| DAAz-c                 | 548                   | 619                 | 2,2              | -5,1      | -3,5      | 1,6        | 176  |
| DAAz-i                 | 502; 537              |                     | 1,9              | -5,4      | -3,5      | 1,1        | 184  |



Widma absorpcyjne i emisyjne **AAz** (za wyjątkiem **AAz-b**, **AAz-e-NO<sub>2</sub>**) były przesunięte hipsochromowo względem odpowiadającym im **Az-1**, co związane jest przede wszystkim ze zmniejszeniem koniugacji, wraz ze spadkiem liczby pierścieni aromatycznych w strukturze amin. Natomiast w przypadku diamin obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{maks}}$  (65 – 90 nm) i  $\lambda_{\text{em}}$  (19 – 90 nm). Wpływ budowy pierścieni aromatycznych oraz podstawników był taki sam jak w przypadku wcześniej omawianej grupy azometin (**Az**, rysunek 24) (tylko dla **AAz-e-NEt<sub>2</sub>** wpływ grupy dietyloaminowej nie był tak silny w przypadku właściwości optycznych). Położenie maksimów pasm absorpcyjnych i emisyjnych zebrano w tabeli 3. Również właściwości elektrochemiczne amin i diamin były zbliżone do azometin. **AAz-a,d** oraz **DAAz-a-c,i** ulegały jednoelektrodowym, odwracalnym procesom utleniania, a w przypadku **DAAz-i** obserwowano tylko jeden proces utleniania<sup>184</sup>. W przypadku **AAz-e** obserwowano dwa *quazi*-odwracalne procesy utleniania. Ponownie zauważalny był silny wpływ grupy dietyloaminowej, ponieważ dla **AAz-e-NEt<sub>2</sub>** stwierdzono najniższy potencjał utleniania. **AAz-f-g** ulegały dwóm jednoelektronowym procesom utleniania, aczkolwiek były one nieodwracalne<sup>181</sup>. Przymuszczalnie jest to związane z niestabilnością powstającego kationorodnika, który ulega reakcji sprzęgania anodowego, dając produkty przedstawione na rysunku 26 tj. diaminy **DAAz-f-h**. Obecność grupy aminowej, powodowała obniżenie potencjału utleniania względem **Az**, który mieścił się w zakresie od 0,4 V do 1,1 V, ze względu na donorowy charakter grupy  $-\text{NH}_2$ <sup>177</sup>. Dla **AAz-e-NO<sub>2</sub>**, podobnie jak dla wszystkich poprzednio opisanych związków zawierających grupę  $\text{NO}_2$ , obserwowano odwracalny proces redukcji, przy potencjale  $-0,7 \text{ V}$ <sup>178</sup>. W porównaniu z typowymi półprzewodnikami organicznymi zawierającymi tiofen lub wiązania podwójne węgiel – węgiel, azometiny zawierające ten sam element strukturalny posiadały niższy potencjał utleniania. Prawdopodobnie wynika to z obecności dwóch grup estrowych wyciągających elektrony<sup>177</sup>. Właściwości elektrochemiczne wyżej opisanych azometin zależą głównie od właściwości  $\pi$ -donorowych heterocykli, tj. najniższe potencjały utleniania zarejestrowano dla związków zawierających pochodne pirolu, następnie furanu i tiofenu<sup>181</sup>. Ponadto, można wnioskować, że podstawienie pięciocłonowych heterocylicznych pierścieni aromatycznych w pozycji  $\alpha - \alpha'$ , stabilizuje powstający w czasie utleniania kationorodnik, dzięki czemu związki te charakteryzują się odwracalnym lub *quazi*-odwracalnym procesem utleniania<sup>179</sup>.

Ta sama grupa z Kanady<sup>154,176,184,186</sup> opisała również poliazometiny otrzymane z diaminy tiofenowej z podstawnikami estrowymi, o budowie chemicznej zaprezentowanej

na rysunku 27. **PAz-1b**, otrzymana w wyniku polikondensacji w roztworze, charakteryzowała się dobrą rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników organicznych oraz wysoką stabilnością termiczną (rozkład powyżej 300°C)<sup>186</sup>. Wagowo średni ciężar cząsteczkowy (względem polistyrenu) dla tego polimeru wynosił 15 000 g/mol (DI = 1,3). Maksimum pasma absorpcji polimeru obserwowano przy 663 nm, natomiast  $\lambda_{em}$  wynosiła 791 nm. Ponadto, obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{maks}$  dla warstwy w stosunku do roztworu.

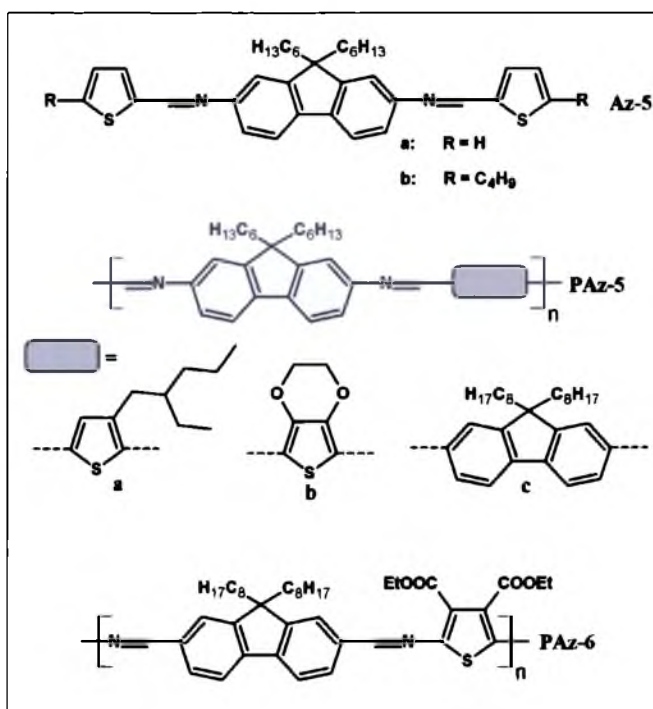


Rysunek 27. Poliazometiny zawierające pierścienie tiofenowe z podstawnikami estrowymi<sup>154,161,176,184,186,187</sup>.

Dla **PAz-1b** obserwowano jeden *quazi*-odwracalny proces utleniania przy potencjale 0,54 V oraz nieodwracalny proces redukcji przy potencjale -0,69 V, zachodzący na pierścieniu tiofenowym. Poziomy energetyczne HOMO, LUMO dla tego polimeru wynosiły odpowiednio -4,8 eV i -3,8 eV. Polimer **PAz-1b** zastosowano w OFET jako półprzewodnik<sup>188</sup>. Polimer transportował zarówno dziury jak i elektrony z ruchliwością około  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . **PAz-1c**, ze względu na to, że była nierozpuszczalna, otrzymano ją w wyniku termicznej polimeryzacji na ITO<sup>176</sup>. Maksimum pasma absorpcji polimeru w ciele stałym (625 nm) było nieznacznie przesunięte hipsochromowo względem **PAz-1b**. **PAz-1c** ulegała odwracalnemu procesowi utleniania przy potencjale 0,8 V. **PAz-1i**, również otrzymana w wyniku polikondensacji w roztworze ( $M_w = 15\,700 \text{ g/mol}$ , DI = 1,45) wykazywała  $\lambda_{maks}$  625 nm w roztworze w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Poziomy energetyczne HOMO, LUMO **PAz-1i** wyznaczone elektrochemicznie wynosiły odpowiednio -5,5 eV

i  $-4,0$  eV a  $E_g$   $1,5$  eV. Poliazometyny **PAz-1b** oraz **PAz-1i** testowano w ogniwach fotowoltaicznych w mieszaninie z P3HT<sup>154</sup>. Wartość *PCE* opisanych urządzeń wynosiła odpowiednio  $0,22\%$  (**PAz-1b**) i  $0,07\%$  (**PAz-1i**), aczkolwiek obserwowano dość wysokie  $V_{OC}$ , tj  $0,65$  V oraz  $0,56$  V. Poliazometyny **PAz-1j,k** otrzymane w wyniku polikondensacji w roztworze charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością. Poprzez wydłużenie czasu reakcji dla **PAz-1j** z 24 do 72 godzin otrzymano polimery o wyższym ciężarze cząsteczkowym, gdzie liczba merów ( $n$ ) wynosiła odpowiednio 5 i 14. Z drugiej strony spowodowało to również wzrost dyspersyjności z  $1,11$  do  $1,71$ . Dla **PAz-1k**, którego syntezę prowadzono przez 72 godziny liczba merów również wynosiła 14, a  $M_w/M_n = 1,89$ . W widmach absorpcyjnych i emisyjnych w zakresie UV-vis polimerów obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{maks}$  (od  $540$  nm do  $626$  nm) i  $\lambda_{em}$  (od  $678$  nm do  $755$  nm) wraz ze wzrostem liczby merów, co ponownie związane jest ze wzrostem koniugacji w polimerach. Obserwowano również przesunięcie batochromowe  $\lambda_{maks}$  o około  $20$  do  $48$  nm w cieple stałym w porównaniu z roztworem. **PAz-1j,k** ulegały jednoelektronowemu nieodwracalnemu procesowi utleniania. Energia poziomu HOMO mieściła się w zakresie od  $-5,4$  do  $-5,6$  eV i malała o  $0,1$  eV wraz ze wzrostem koniugacji. Należy zaznaczyć, że położenie maksimum pasm absorpcyjnych i emisyjnych opisanych powyżej poliazometin były przesunięte batochromowo względem odpowiadającym im azometin (**Az-1b,c**) oraz diamin (**DAz-b,c,i**). Polimer **PAz-1l** otrzymano metodą termicznej kopolimeryzacji na podłożu<sup>161</sup>. Położenie maksimum absorpcji dla przygotowanego polimeru jako wartości wynosiło  $460$  nm. **PAz-1l** wykazywał silne właściwości elektrochromowe nawet w atmosferze powietrza<sup>161</sup>.

Na ogół (poli)azometyny wykazują słabe właściwości emisyjne, prawdopodobnie jest to związane ze sprzężeniem spinowo-orbitalnym, które może pojawić się gdy w wzbudzonej cząsteczce znajdują się ciężkie atomy (np. siarka). Po wzbudzeniu cząsteczki, zamiast relaksacji następuje zmiana spinu i przejście do stanu tripletowego (rysunek 7). Emisja światła ze stanu  $T_1$  jest utrudniona i następuje znacznie później, dodatkowo emitowane światło posiada niższą energię (fosforescencja)<sup>175</sup>. Zjawisko to można zaobserwować w przypadku wyżej opisanych (poli)azometin zawierających atomy siarki, azotu lub tlenu, dla których wydajność emisji była bardzo niska. Natomiast Skene i współpracownicy<sup>182,189-191</sup> opisali (P)Az charakteryzujące się wysoką emisją światła, zawierające w strukturze pochodne fluorenu. Rysunek 28 przedstawia struktury wybranych związków.



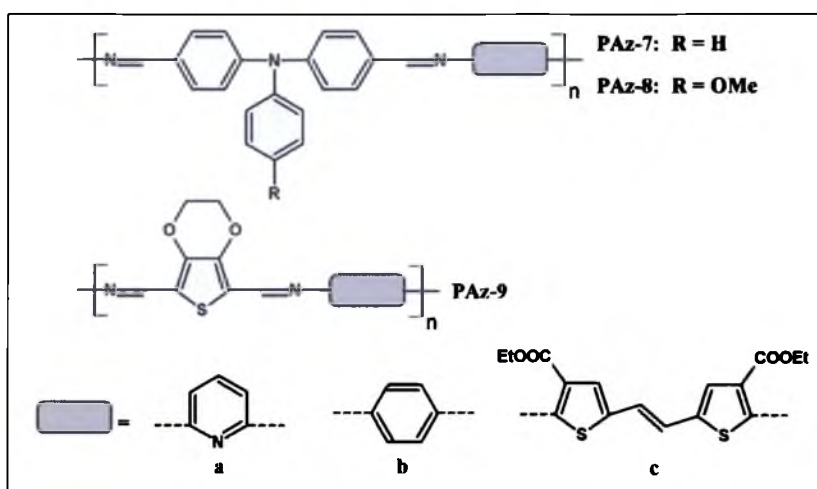
Rysunek 28. (Poli)azometyny o właściwościach luminescencyjnych, zawierające w strukturze fluoren<sup>190,191</sup>.

Tabela 4. Wybrane właściwości (poli)azometin przedstawionych na rysunku 28<sup>191</sup>.

| Nazwa         | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] | $\lambda_{\text{em}}$ [nm] | $\Phi$ | $E_g^{\text{opt}}$ [eV] | HOMO [eV] | LUMO [eV] | $E_g$ [eV] |
|---------------|------------------------------|----------------------------|--------|-------------------------|-----------|-----------|------------|
| <b>Az-5a</b>  | 388                          | 468                        | 0,27   | 2,53                    | -5,20     | -2,67     | 2,5        |
| <b>Az-5b</b>  | 395                          | 475                        | 0,12   | 2,41                    | -5,16     | -2,70     | 2,4        |
| <b>PAz-5a</b> | 415                          | 473                        | 0,15   | 1,58                    | -4,88     | -3,67     | 1,2        |
| <b>PAz-5b</b> | 475                          | 495                        | 0,26   | 2,04                    | -4,98     | -3,63     | 1,3        |
| <b>PAz-5c</b> | 425                          | 551                        | 0,19   | 2,20                    | -5,94     | -3,53     | 2,4        |
| <b>PAz-6</b>  | 514; 553                     | 576                        | 0,13   | 2,11                    | -5,16     | -3,47     | 1,7        |

Wagowo średni ciężar cząsteczkowy otrzymanych polimerów mieścił się w zakresie od 9 300 g/mol (**PAz-5a**) do 16 400 g/mol (**PAz-6**), a  $M_w/M_n$  wynosił od 1,20 (**PAz-5a**) do 1,72 (**PAz-5b**). Poliazometyny charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Najniższą temperaturę rozkładu zarejestrowano dla **PAz-6** (320°C) zawierającego tiofen z podstawnikami estrowymi, natomiast najwyższą temperaturę rozkładu wykazywały **PAz-5b** i **c** (380°C). Wyznaczone metodą DSC temperatury zeszklenia mieściły się w zakresie od 115 do 148°C i najniższe zarejestrowano dla **PAz-5a** zawierającego tiofen z długimi podstawnikami alifatycznymi. W widmach absorpcyjnych związków małocząsteczkowych **Az-5a,b** obserwowano jedno pasmo absorpcyjne z maksimum odpowiednio przy 388 nm i 395 nm. Związki te emitowały światło o długości fali odpowiednio 468 nm i 475 nm, wydajność kwantowa luminescencji wynosiła 0,27 (**Az-5a**) i 0,12 (**Az-5b**). Po protonowaniu kwasem trifluoroctowym (TFA) obserwowano przesunięcie

batochromowe pasm emisyjnych (o 52 nm dla **Az-5a** i o 65 nm dla **Az-5b**) oraz wzrost wydajności kwantowej emisji do odpowiednio 0,86 i 0,42. Zarówno widma absorpcyjne i emisyjne polimerów w roztworze były przesunięte batochromowo względem związków małowcząsteczkowych. Największe przesunięcie obserwowano dla **PAz-6**, zawierającego tiofen z podstawnikami estrowymi. Położenie maksimów absorpcji i emisji poliazometin w roztworze przedstawiono w tabeli 4. W ciele stałym w postaci warstwy obserwowano duże przesunięcie batochromowe pasm absorpcyjnych (o 18 – 27 nm, za wyjątkiem **PAz-6**, tylko 5 nm) i emisyjnych (o 46 – 73 nm, za wyjątkiem **PAz-5c**, tylko 12 nm) w stosunku do roztworu. Największe przesunięcia zarejestrowano dla **PAz-5a**. W przypadku protonowania za pomocą TFA, najwyższe przesunięcie pasm absorpcyjnych w kierunku niższych energii obserwowano dla **PAz-5c** (85 nm), najniższe natomiast dla **PAz-6** (12 nm). Wydajność kwantowa emisji polimerów była zbliżona do związków małowcząsteczkowych i mieściła się w zakresie od 0,13 (**PAz-6**) do 0,26 (**PAz-5b**). Związki małowcząsteczkowe ulegały procesowi utleniania przy potencjale odpowiednio 0,92 V (**Az-5a**) i 0,90 V (**Az-5b**). Dla związku w którym pierścieniu tiofenowe były podstawione w pozycji  $\alpha$  (**Az-5a**), proces utleniania był odwracalny. Dla drugiego związku zarejestrowano *quazi*-odwracalny proces anodowy. Wszystkie polimery ulegały zarówno procesom utleniania i redukcji. Tylko w przypadku **PAz-5c** oba procesy były nieodwracalne, natomiast w przypadku **PAz-5b** oba procesy były odwracane. Najniższy potencjał utleniania zarejestrowano dla **PAz-5b** (0,71 V), następne dla **PAz-5a** (0,84 V), **PAz-6** (0,93 V), natomiast najwyższy dla **PAz-5c** (1,54 V). Na tej podstawie można stwierdzić, że charakter elektrono-donorowy maleje w szeregu: EDOT > tiofen podstawiony łańcuchem alifatycznym > tiofen podstawiony grupami estrowymi > fluoren. Opisane powyżej związki wykazywały również właściwości elektrochromowe<sup>190,191</sup>. Skene i współpracownicy<sup>192,193</sup> opisali także poliazometiny, zawierające trifenyloaminę lub EDOT otrzymane metodą polikondensacji termicznej na podłożu (rysunek 29). W tabeli 5 zestawiono wybrane właściwości tych polimerów. Widma absorpcyjne poliazometin zawierających EDOT (**PAz-9**) były przesunięte batochromowo względem **PAz-7,8** zawierających trifenyloaminę. Ponadto, wprowadzenie do polimeru pierścieni tiofenowych połączonych mostkiem etylenowym (**PAz-c**), również powoduje duże przesunięcie  $\lambda_{\text{maks}}$  w kierunku niższych energii. Można zauważyć wpływ podstawnika R przy trifenyloaminie na właściwości absorpcyjne, tj. wprowadzenie grupy metoksyłowej skutkuje przesunięciem batochromowym  $\lambda_{\text{maks}}$ .



Rysunek 29. Budowa chemiczna poliazometin zawierających w strukturze trifenyloaminę lub EDOT<sup>192,193</sup>.

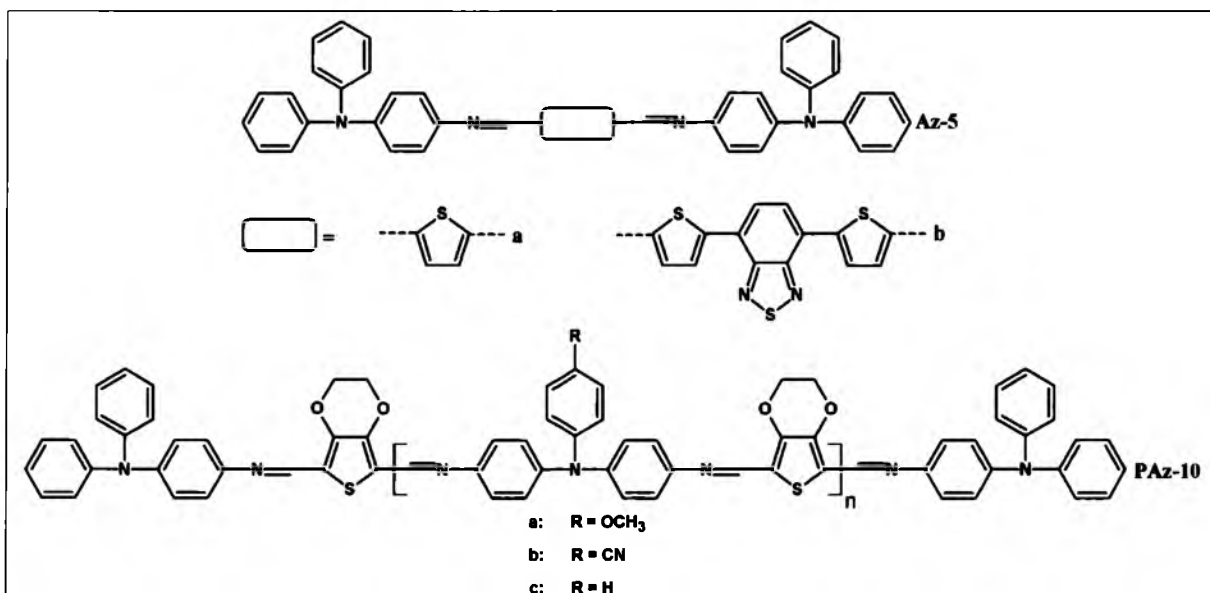
Tabela 5. Wybrane właściwości poliazometin przedstawionych na rysunku 29.

| Nazwa  | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] | $E_{\text{ox}}$ [V] | $E_{\text{red}}$ [V] | Lit. |
|--------|------------------------------|---------------------|----------------------|------|
| PAz-7a | 370                          | 1,50                | -1,75                | 192  |
| PAz-8a | 414                          | 1,30                | -1,77                |      |
| PAz-7b | 409                          | 1,26                | -1,78                | 193  |
| PAz-8b | 418                          | 1,44                | -1,52                |      |
| PAz-9b | 449                          | 1,52                | -0,09                |      |
| PAz-7c | 453                          | 1,21                | -1,56                |      |
| PAz-8c | 465                          | 1,26                | -                    |      |
| PAz-9c | 750                          | 0,73                | -1,60                |      |

PAz wykazywały stabilny elektrochromizm, zarówno przy domieszkowaniu chemicznym i elektrochemicznym obserwowano przesunięcie batochromowe pasm absorpcyjnych. Najniższe potencjały utlenienia zarejestrowano dla PAz-c, zawierających tiofen, ze względu na jego silne donorowe właściwości, ponadto, polimer PAz-9c, zawierający EDOT uległ odwracalnemu procesowi utleniania przy najniższym potencjale (0,73 V). Tylko w przypadku polimerów PAz-8b i PAz-9b, proces utleniania był nieodwracalny, w pozostałych przypadkach można mówić o *quazi*-odwracalnym utlenianiu. Autorzy<sup>192,193</sup> opisali również badania dotyczące wpływu grubości warstwy naniesionej na ITO na odwracalność procesów redox. Zarówno zbyt gruba jak i zbyt cienka warstwa uniemożliwia zaobserwowanie odwracalności procesu. W pierwszym przypadku gruba warstwa zachowuje się jak izolator, natomiast w przypadku cienkich warstw obserwuje się powolną dyfuzję elektrolitu przez warstwę.

Dingemans i współpracownicy<sup>194,195</sup> otrzymali małowcząsteczkowe azometiny (Az-5) oraz poliazometiny (PAz-10) zawierające trifenyloaminę (rysunek 30), dla których

wykonali badania optyczne i elektrochemiczne. Wybrane wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 6.



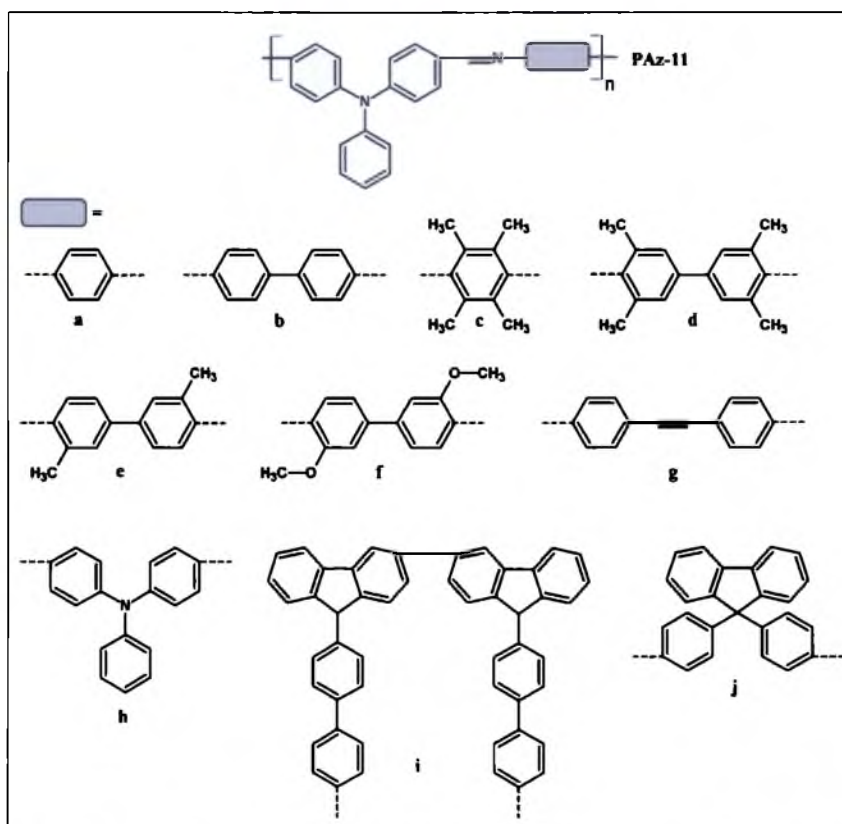
Rysunek 30. (Poli)azometyny zawierające w strukturze trifenyloaminę i różne pochodne tiofenu<sup>194,195</sup>.

Tabela 6. Wybrane właściwości (poli)azometin przedstawionych na rysunku 30.

| Nazwa   | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm]<br>w CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm]<br>warstwa | $E_g^{\text{opt}}$ [eV] | HOMO [eV] | LUMO [eV] | Lit. |
|---------|---|---|-------------------------|-----------|-----------|------|
| Az-5a   | 306; 467  | 314; 463                                | 2,19                    | -5,3      | -3,13     | 194  |
| Az-5b   | 306; 389; 520   | 310; 400; 538                           | 1,88                    | -5,3      | -3,36     |      |
| PAz-10a | 310; 484  | 313; 487                                | 1,9                     | -4,8      | -2,9      | 195  |
| PAz-10b | 324; 454  | 335; 467                                | 2,1                     | -4,8      | -2,7      |      |
| PAz-10c | 318; 491  | 310; 500                                | 2,0                     | -4,8      | -2,8      |      |

W widmach absorpcyjnych (P)Az w roztworze w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i w warstwie zarejestrowano dwa (Az-5a, PAz-10) lub trzy pasma absorpcyjne (Az-5b) (tabela 6). Widma absorpcyjne iminy Az-5b, zawierającej w zarówno tiofen i benzotiadiazol było przesunięte batochromowo względem Az-5a, zawierającej tylko tiofen. Można zauważyć znaczny wpływ podstawników przy trifenyloaminie na właściwości absorpcyjne PAz-10. Elektroakceptorowy podstawnik (CN) w PAz-10b spowodował przesunięcie hipsochromowe pasma wysokoenergetycznego w stosunku do niepodstawionego polimeru (PAz-10c). Dla PAz-10a nie obserwowano przesunięcia batochromowego  $\lambda_{\text{maks}}$ , czego oczekiwano po prowadzeniu grupy elektronodonorowej (OMe). Zauważono jednak poszerzenie widma, co skutkowało mniejszą przerwą energetyczną. Stwierdzono przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{maks}}$  w warstwie w stosunku do roztworu dla wszystkich opisanych związków, za wyjątkiem Az-5a. Związki małowcząsteczkowe Az-5 ulegały

dwóm procesom utleniania, przy czym pierwszy z nich był odwracalny.  $E_{\text{ox(onset)}}$  był nieznacznie niższy dla **Az-5b** (0,79 V) niż dla **Az-5a** (0,85 V), a energia orbitalu HOMO wynosiła około -5,3 eV. Poliazometyny (**PAz-10**) ulegały procesowi utleniania przy znacznie niższym potencjale (od 0,35 V do 0,38 V) i tylko w przypadku niepodstawionego **PAz-10c** proces ten był nieodwracalny. Dla **Az-5** i **PAz-10** nie zarejestrowano redukcji. Obie grupy związków zastosowano jako warstwy aktywne w OPV. Dla urządzeń o architekturze ITO/PEDOT:PSS/(P)**Az**:PCBM(1:2)/LiF/Al uzyskano najwyższą  $PCE = 0,35\%$  (**Az-5b**). Dla polimerów wydajność  $PCE$  wynosiło od 0,02 do 0,04%. Poprzez zmianę architektury urządzenia dla **Az-5** uzyskano wydajność powyżej 1%. Tak znaczna poprawa wydajności była możliwa, dzięki zastąpieniu kwaśnego PEDOT:PSS (który może powodować protonowanie wiązania iminowego) tlenkiem molibdenu ( $\text{MoO}_x$ ). Znaczenie miał również czas wygrzewania warstwy – najlepsze wyniki uzyskano dla urządzeń wygrzewanych przez 60 min w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Ostatecznie PC[60]BM zastąpiono PC[70]BM o szerszym zakresie absorpcji, a warstwę aktywną wygrzewano w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 30 min. Tak skonstruowane ogniwo dawało najwyższe  $PCE = 1,21\%$  (**Az-5a**). Kolejne **PAz** otrzymane w wyniku polikondensacji dialdehydu 4,4'-diformylotrifenyloaminy z różnymi diaminami aromatycznymi przedstawia rysunek 31<sup>196,197</sup>.

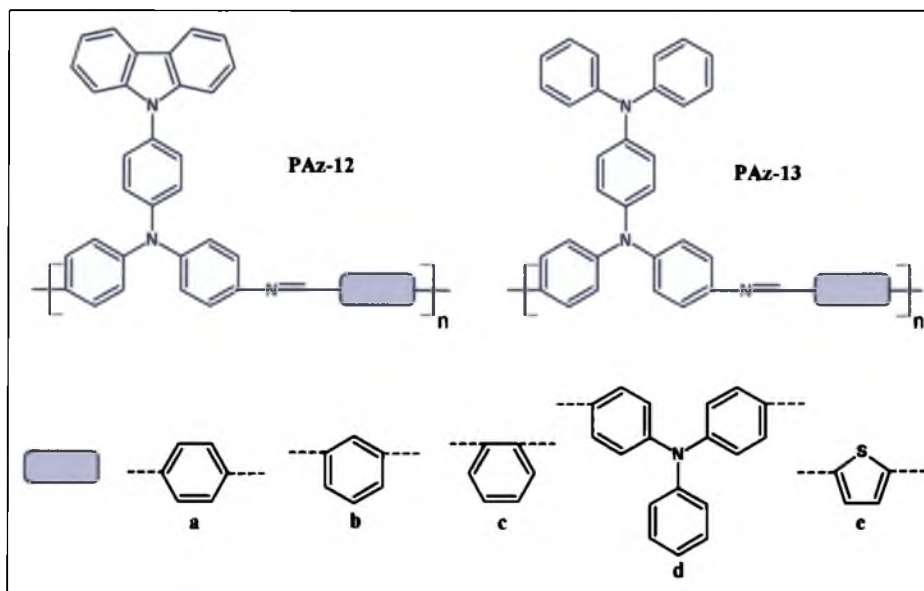


Rysunek 31. Budowa chemiczna PAz zawierających w strukturze trifenyloaminę<sup>196,197</sup>.



Poliazometyny **PAz-11a-f** charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością, większość z nich była rozpuszczalna w takich rozpuszczalnikach, jak THF, DMF, DMA i NMP<sup>196</sup>. W termogramach DSC obserwowano temperatury zeszklenia w zakresie od 178°C do 275°C. **PAz-11a,b,g-j** charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną ( $T_{5\%}$  powyżej 450°C)<sup>197</sup>. Tylko w przypadku trzech polimerów, tj. **PAz-11c,d,i** w widmach absorpcyjnych zarówno w roztworze jak i w ciele stałym obserwowano dwa pasma absorpcyjne z maksimach odpowiednio w  $\text{CHCl}_3$  przy: 337 i 387 nm, 340 i 390 nm oraz 304 i 397 nm. W pozostałych przypadkach obserwowano tylko jedno pasmo absorpcji z maksimum w zakresie od 399 nm do 426 nm. Wszystkie opisane PAz emitowały światło zielononiebieskie z  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 462 nm do 483 nm. Wyznaczona elektrochemicznie przerwa energetyczna mieściła się w przedziale od 1,41 eV (**PAz-11h**) do 2,93 eV (**PAz-11**).

Niu i współpracownicy<sup>165</sup> opisali poliazometyny zawierające trifenyloaminę i różne grupy aromatyczne (rysunek 32).

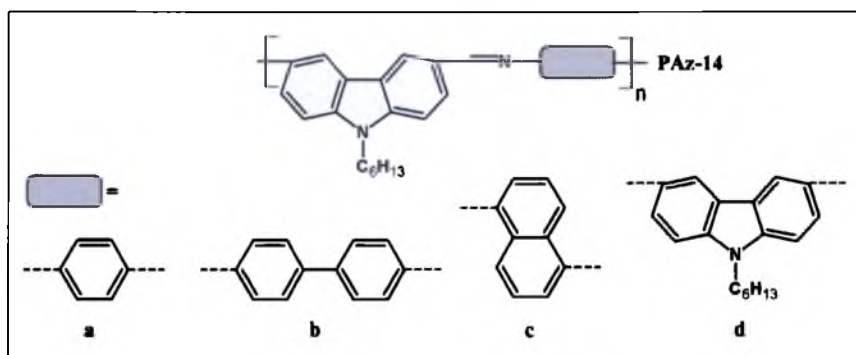


Rysunek 32. Poliazomeiny otrzymane z dwóch różnych pochodnych trifenyloaminy<sup>165</sup>.

Otrzymane polimery były dobrze rozpuszczalne (w  $\text{CHCl}_3$ , DMSO, NMP, DMA, DMF, THF). Ciężary cząsteczkowe, wyznaczone metodą GPC, wskazywały, że otrzymane związki są raczej oligomerami. Związki zawierające karbazol miały charakter krystaliczny, w przeciwieństwie do pozostałych polimerów. **PAz-12** i **13** charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną ( $T_{5\%}$  w zakresie od 323°C do 459°C). W widmach absorpcyjnych **PAz-12** i **13** w  $\text{CHCl}_3$ , obserwowano intensywne pasmo z  $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 419 nm do

500 nm, pochodzące od przejścia  $\pi-\pi^*$  wynikającego z koniugacji trifenyloaminy z pierścieniami aromatycznymi połączonymi za pomocą wiązania iminowego. W widmach emisyjnych również obserwowano jedno pasmo emisyjne w zakresie od 460 nm do 635 nm. Pasma absorpcyjne i emisyjne **PAz-12**, zawierających karbazol, były przesunięte hipsochromowo względem **PAz-13**. Natomiast, dla polimerów zawierających pierścienie tiofenowe obserwowano silne przesunięcie batochromowe maksimów absorpcji i emisji (odpowiednio **PAz-12e**  $\lambda_{\text{maks}} = 474$  nm i 604 nm, **PAz-13e**  $\lambda_{\text{maks}} = 500$  nm i 635 nm) w porównaniu z pozostałymi poliiminami. Dla wszystkich badanych PAz zarejestrowano trzy odwracalne piki utleniania przy potencjałach około 0,9 V, 1,1 V oraz 1,4 V. Ponadto można zauważyć, że **PAz-12** ulegały łatwiej procesowi utleniania aniżeli odpowiadające im **PAz-13**, a co za tym idzie energia poziomu HOMO dla **PAz-12** (-5,19 eV – -5,02 eV) była niższa niż dla **PAz-13** (-4,83 eV – -4,69 eV).

Poliiazometyny, otrzymane w wyniku polikondensacji dialdehydu zawierającego *N*-podstawiony karbazol z różnymi diaminami (rysunek 33) opisali Grigoras i Antonaia<sup>198</sup>.



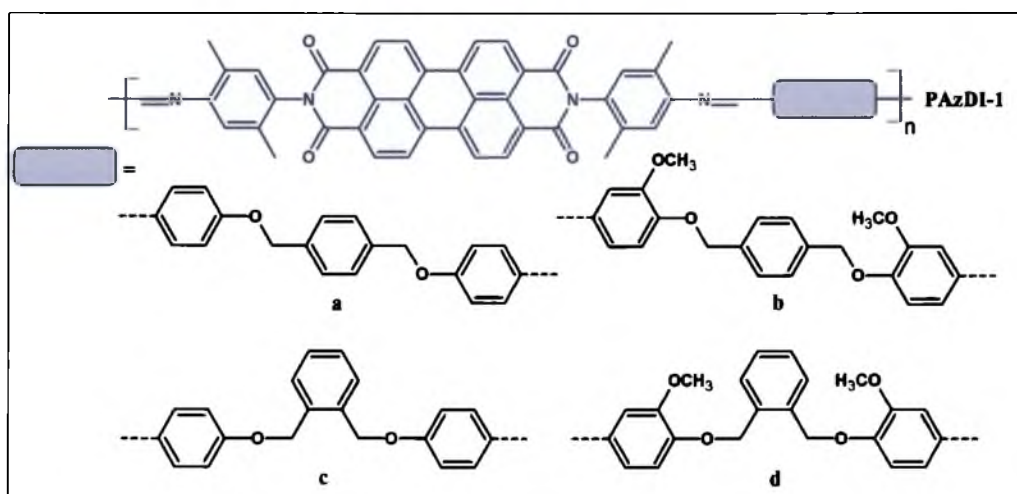
Rysunek 33. Budowa chemiczna PAz otrzymanych z *N*-podstawionego dialdehydu karbazolowego<sup>198</sup>.

Poliiminy **PAz-14b** i **c** były praktycznie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast pozostałe polimery były całkowicie rozpuszczalne we wszystkich badanych rozpuszczalnikach ( $\text{CHCl}_3$ , 1,2-dichloroetan, o-dichlorobenzen, DMF, DMA, NMP, THF, DMSO).  $M_w$  rozpuszczalnych frakcji poliazometin mieścił się w zakresie od 2 080 do 6 250 g/mol, natomiast dyspersyjność od 1,29 do 1,82. W termogramach TGA nie obserwowano znacznego ubytku masy poniżej 320°C w atmosferze powietrza. Natomiast analiza DSC wykazała, że tylko w przypadku **PAz-14b**, nie obserwowano temperatury zeszklenia, dla pozostałych polimerów  $T_g$  mieściła się w zakresie od 133 do 235°C. W widmach absorpcyjnych w zakresie UV-vis, wykonanych dla roztworów

w  $\text{CHCl}_3$ , obserwowano dwa pasma absorpcyjne. Pierwsze w zakresie od 250 do 330 nm, związane w przejściami elektronowymi  $\pi-\pi^*$  pomiędzy karbazolem i innymi pierścieniami aromatycznymi. Drugie pasmo absorpcyjne, w zakresie od 340 do 430 nm, może być związane z przejściami  $n-\pi^*$  pomiędzy wiązaniem iminowym i pierścieniami aromatycznymi. Pasma absorpcyjne **PAz-14d**, zawierającego w merze dwie cząsteczki karbazolu, były przesunięte bathochromowo względem pozostałych polimerów **PAz-14a-d**.

### 2.3.3. Związki zawierające pierścienie imidowe i wiązania iminowe

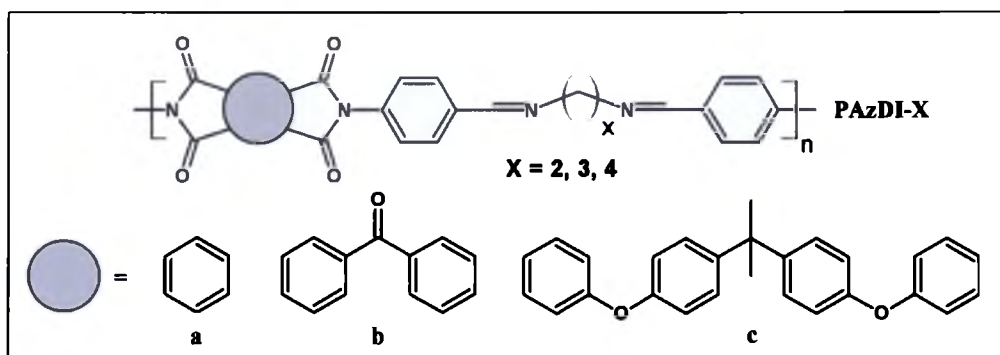
(Poli)azmetinoimidy ((**P**)**AzI**), czyli związki zawierające jednocześnie pierścienie imidowe i wiązania iminowe to nowa grupa związków, która praktycznie nie była dotychczas badana, jednak wydają się wyjątkowo interesująca. Wprowadzenie pierścieni imidowych pełniących rolę akceptora elektronów oraz odpowiedniego fragmentu będącego donorem elektronów pozwala na otrzymanie układu donor-akceptor, znajdującego szerokie zastosowanie w optoelektronice. Znalaziono tylko kilka prac dotyczących tego typu związków<sup>199–203</sup>, za wyjątkiem publikacji naszej grupy badawczej<sup>204–207</sup>. Kaya i współpracownicy<sup>199</sup> opisali dobrze rozpuszczalne poliazometyny zawierające diimid perylenowy w wyniku polikondensacji diaminy zawierającej pierścienie imidowe (**DAPDI**) z dialdehydami zawierającymi mostki eterowe (rysunek 34).



Rysunek 34. Budowa chemiczna poliazometinodiimidów perylenowych<sup>199</sup>.

W widmach absorpcyjnych polimerów obserwowano charakterystyczne pasmo wibroniczne ( $\lambda_{\text{maks}} = 459, 490, 527 \text{ nm}$ ) pochodzące od diimidu perylenowego. **PAzDI-1** emitowały światło żółte o  $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$  (przy wzbudzeniu  $\lambda_{\text{wzb}} = 535 \text{ nm}$ ). PAzDI

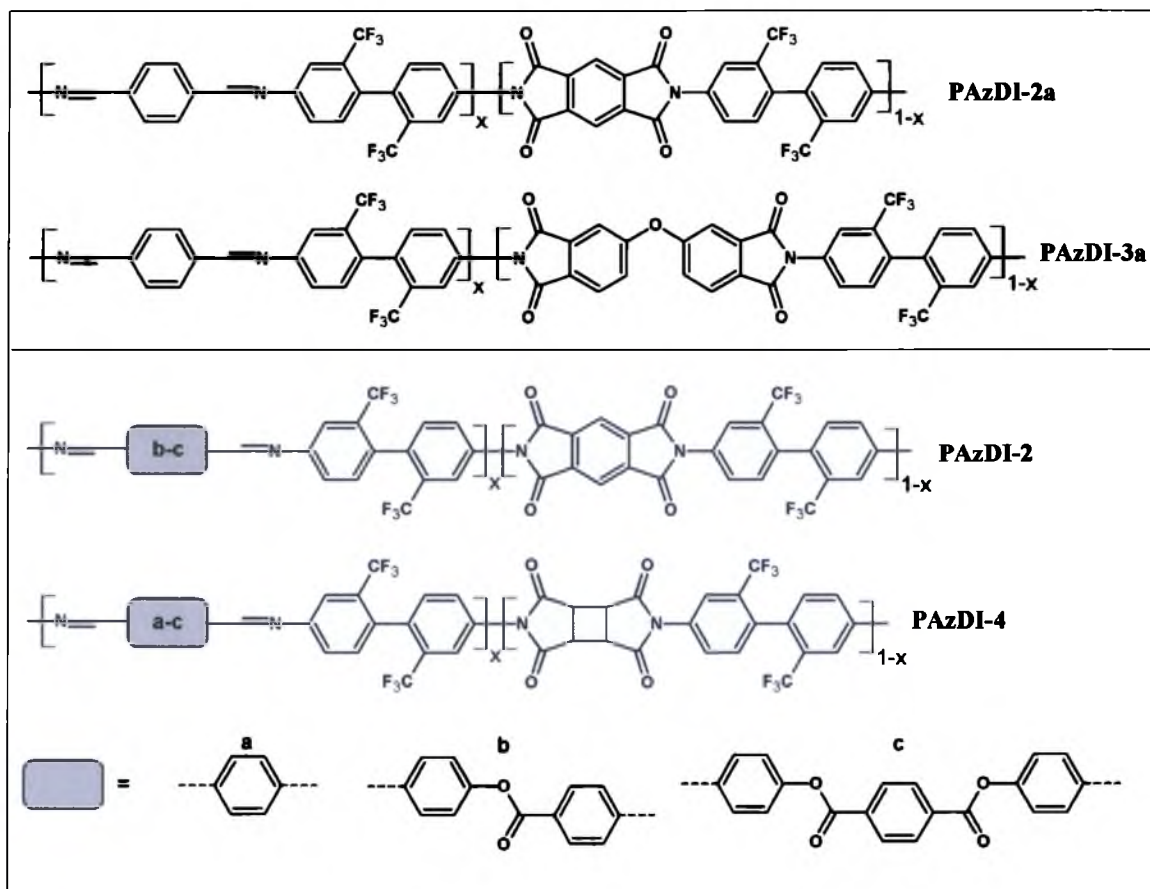
charakteryzowały się dobrą stabilnością termiczną ( $T_{20\%}$  w zakresie od 292°C do 400°C) oraz wysoką pozostałością próbki po ogrzaniu do 1000°C (32 – 44%). Dla wszystkich opisanych PAzDI w termogramach DSC obserwowano  $T_g$  w zakresie od 128°C do 145°C. W cyklowoltamperogramach obserwowano dwa odwracalne procesy redukcji przy potencjałach -0,46 V i -0,72 V (względem Ag/AgCl) pochodzące od redukcji diimidu perylenowego oraz dwa nieodwracalne piki przy około -1,80 V i -1,90 V pochodzące odpowiednio od redukcji grupy iminowej oraz grupy karbonylowej. Polimery ulegały nieodwracalnemu procesowi utleniania, przy potencjale około 1,80 V. Elektrochemiczna przerwa energetyczna wynosiła około 2 eV, natomiast energia orbitali HOMO i LUMO wynosiła odpowiednio około -6 eV i -3,98 eV. Przewodnictwo opisanych polimerów mieściło się w zakresie od  $10^{-10}$  do  $10^{-9}$  S/cm<sup>2</sup>, które wzrastało pod wpływem domieszkowania za pomocą jodu. Koytepe i współpracownicy<sup>200</sup> opisali właściwości termiczne polimerów otrzymanych w wyniku polikondensacji 1,2-bis(*p*-dimetyloamino-fenyl)imino)alkanów z trzema dibezwodnikami fталowymi (rysunek 35).



Rysunek 35. Budowa chemiczna poliazometinodiimidów fталowych<sup>200</sup>.

Otrzymane polimery charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością w wysokowrzących rozpuszczalnikach, tj. NMP, DMSO, DMA czy DMF, ponadto wprowadzenie większej liczby grup metylenowych ( $\text{CH}_2$ )  $x=4$ , pozwoliło na otrzymane związków rozpuszczalnych w THF po podgrzaniu. Lepkość zredukowana (0,5 g/ml w NMP, 30°C), mieściła się w zakresie 0,99 – 2,05 dl/g. Temperatury zeszklenia dla tych polimerów były w zakresie od 182°C do 254°C i najwyższe były w przypadku polimerów zawierających więcej grup  $\text{CH}_2$ . Opisane PAzDI charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną ( $T_{10\%}$  w zakresie od 447°C do 533°C) oraz wysoką pozostałością próbki po ogrzaniu do 900°C (31-45%). Hasegawa i współpracownicy<sup>201,202</sup> opisali dwie serie kopolimerów zawierających różne

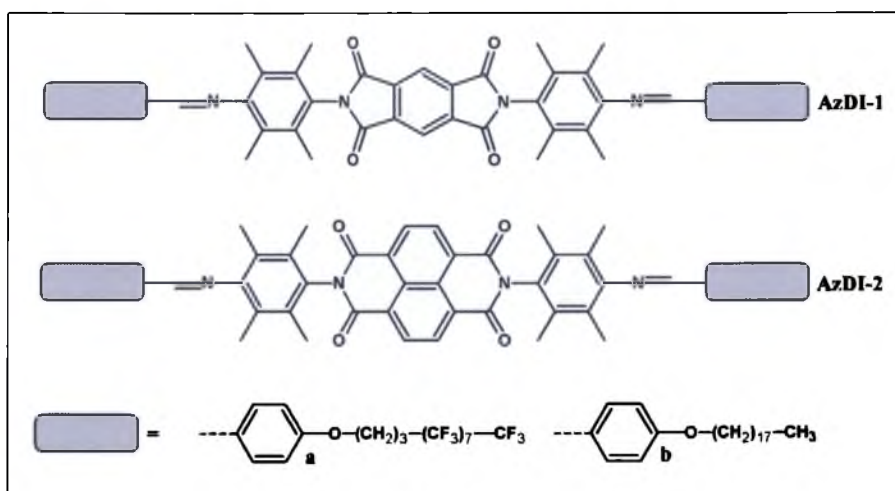
stosunki molowe pięcioczłonowych pierścieni imidowych i wiązań iminowych (rysunek 36).



Rysunek 36. Budowa chemiczna poliazmetinodiimidów ftalowych<sup>201,202</sup>.

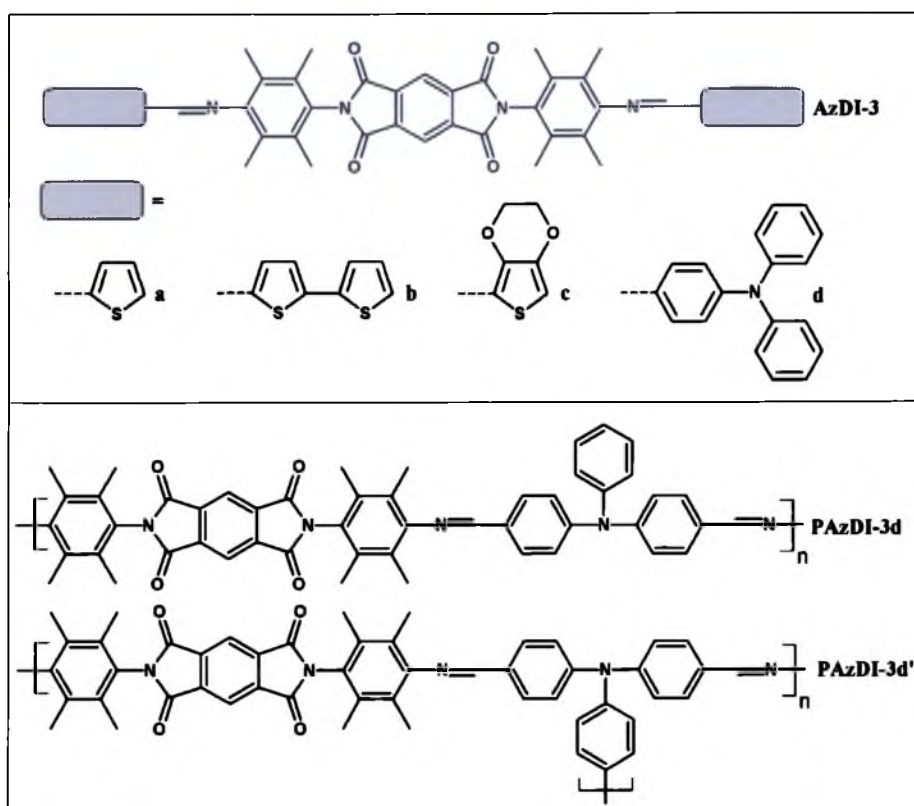
Otrzymane kopolimery charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną ( $T_{5\%}$  w zakresie od 431°C do 491°C) oraz wysoką  $T_g$  (w zakresie 247°C - 382°C). Otrzymano również polimery niezawierające wiązań iminowych ( $x=0$ ), które miały wyższą stabilność termiczną i temperaturę zeszklenia w porównaniu z kopolimerami. Z drugiej strony wprowadzenie wiązań iminowych powodowało wzrost współczynnika rozszerzalności cieplnej. Wprowadzenie do struktury wiązań estrowych (PAzDI-2b-c) powodowało znaczny spadek  $T_g$ , która wynosiła 260°C dla PAzDI-2b i 247°C dla PAzDI-2c) w stosunku do pozostałych polimeramów, dla których  $T_g$  było powyżej 300°C. W naszej grupie badawczej, otrzymano azometinodiimidy naftalenowe z długimi łańcuchami alkoksyłowymi<sup>204,205</sup> (rysunek 37). Wszystkie otrzymane związki wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne. Opisane AzDI ftalowe charakteryzowały się znacznie wyższą stabilnością termiczną ( $T_{5\%}$  odpowiednio 409°C dla AzDI-1a, 422°C dla AzDI-1b)

aniżeli odpowiadające im diimidy naftalenowe ( $T_{5\%} = 175^{\circ}\text{C}$  dla **AzDI-2a**,  $T_{5\%} = 168^{\circ}\text{C}$  dla **AzDI-2b**).



Rysunek 37. Azometinodiimidy ftalowe i naftalenowe zawierające długie łańcuchy alkoksylowe<sup>204,205</sup>.

Porównując właściwości absorpcyjne obu grup, można zauważyć, że **AzDI-2** absorbują światło w szerszym zakresie (do 380 nm, co jest związane z obecnością diimidu naftalenowego) podczas, gdy **AzDI-1** absorbują w zakresie do 330 nm. Również pasma emisyjne **AzDI-2** ( $\lambda_{em} = 442 - 550$  nm) były przesunięte batochromowo względem pasm emisyjnych **AzDI-1** ( $\lambda_{em} = 390 - 504$  nm). Dla wszystkich badanych związków zarejestrowano w pełni odwracalny proces redukcji w kierunku anionorodnika zlokalizowanego na diimidzie naftalenowym bądź ftalowym, przy czym w przypadku **AzDI-1** obserwowano tylko jeden pik przy potencjale około -1,20 V, natomiast dla **AzDI-2** zarejestrowano dwa piki redukcji odpowiednio około -0,96V oraz -1,44 V. Opisane związki ulegały również utlenianiu, w przypadku **AzDI-1b** i **AzDI-2b**, zarejestrowano jeden *quasi*-odwracalny proces przy potencjale 0,64V, natomiast dla **AzDI-1a** obserwowano jeden odwracalny proces utleniania (0,68 V), a dla **AzDI-2a** dwa nieodwracalne piki przy odpowiednio 0,49 i 0,71 V (wszystkie potencjały zmierzono względem ferrocenu). Poziomy energetyczne LUMO dla diimidów naftalenowych były położone niżej (-3,84 eV) niż dla diimidów ftalowych (-3,72 eV). Natomiast, energia poziomów HOMO mieściła się w zakresie od -5,44eV do -5,29 eV. Przerwa energetyczna dla **AzDI-1** była wyższa (1,63 - 1,68 eV) niż dla **AzDI-2** (1,47 - 1,61 eV). Opisano również azometinodiimidy ftalowe zakończone pochodnymi tiofenu<sup>206</sup> oraz trifenyloaminą i poliazometinodiimidy zawierające trifenyloaminę<sup>207</sup> (rysunek 38).



Rysunek 38. (Poli)azometinodiimidy fталowe zawierające w strukturze pochodne tiofenu lub trifenyloaminę<sup>206,207</sup>.

Zarówno związki małowcząsteczkowe jak i polimery charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną (odpowiednio  $T_{5\%}$  w zakresie 376 – 427°C oraz 392 – 438°C). Związki małowcząsteczkowe wykazywały cechy szkieł molekularnych i w termogramach DSC obserwowano zarówno temperatury topnienia (363 – 426°C) i temperatury zeszklenia (176 – 241°C). W przypadku związków zawierających pochodne tiofenu oraz polimerów zawierających trifenyloaminę, w widmach absorpcyjnych obserwowano jedno pasmo absorpcyjne z maksimum przy 290 nm (**AzDI-3a**), 355 nm (**AzDI-3b**), 300 nm (**AzDI-3c**), 338 nm, 380 nm (**PAzD-3d**) i 376 (**PAzD-3d'**), aczkolwiek w przypadku **AzDI-3a** i **3c** obserwowano ugięcie przy około 350 nm. Natomiast w przypadku **AzDI-3d**, zawierającego trifenyloaminę, w widmach elektronowych pojawiły się dwa pasma absorpcyjne, przy  $\lambda_{maks}$  = 295 nm i 360 nm. Opisanе związki emitowały światło zielone z maksimum emisji około 470 nm dla **AzDI-3a-c** i **PAzDI-3d'** oraz światło zielononiebieskie dla **AzDI-3d** i **PAzDI-3d** ( $\lambda_{maks}$  około 440 nm). W przypadku związków zawierających trifenyloaminę zaobserwowano przesunięcie hipsokromowe pasm emisyjnych wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Wszystkie związki ulegały odwracalnemu procesowi redukcji, przy czym w przypadku **AzDI-3a-c** obserwowano dwa

piki redukcji. Potencjały pierwszej redukcji mieściły się w zakresie od -1,05 do -1,12 V, natomiast potencjały drugiej redukcji mieściły się w przedziale od -1,72 do -1,80 V. Potencjały utleniania mieściły się w zakresie od 0,30 do 0,58 V, przy czym utlenianie było odwracalne tylko w przypadku **AzDI-3d**. Energie poziomów HOMO LUMO oraz  $E_g$  były bardzo zbliżone, odpowiednio HOMO w zakresie od -5,12 do -5,40 eV i LUMO od -3,70 do -3,77 eV. Najniższą  $E_g$  posiadał azometinodiimid zakończony bitiofenem (1,38 eV, **AzDI-3b**), natomiast najwyższą polimer liniowy zawierający trifenyloaminę (1,70 eV, **PAzDI-3d**). Związki **AzDI-3a** i **b** zastosowano w urządzeniach fotowoltaicznych o architekturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**AzDI**(1:1)/Al. Wydajność *PCE* urządzeń mieściła się w zakresie od 0,69 do 0,90%. Obserwowano bardzo wysokie  $V_{OC}$  dla **AzDI-3b** (1,04 V). Natomiast **AzDI-3d** użyto do konstrukcji OLED o architekturze ITO/PEDOT:PSS/**AzDI-3b**:FIrpic/TPBi/LiF/Al., jako matrycę dla emitera. Napięcie pracy dla urządzenia wynosiło 5,5 V, podczas gdy luminancja 10 cd/m<sup>2</sup>.



### 3. Część badawcza

Związki organiczne, zarówno małowczątkowe jak i polimery, budzą duże zainteresowanie ze względu na potencjalne zastosowanie w (opto)elektronice w miejsce do tej pory stosowanych związków nieorganicznych. Możliwości aplikacyjne nowych materiałów zależą od wielu czynników. Zasadniczym wymaganiem (opto)elektroniki jest uzyskanie półprzewodników o wysokiej stabilności, dobrej przetwarzalności oraz posiadających odpowiednie właściwości elektronowe. Szeroko badane do tej pory związki skoniugowane stwarzają pewne problemy technologiczne związane głównie z ich słabą przetwarzalnością oraz brakiem odpowiedniej stabilności chemicznej i termicznej. Ich niestabilność, czyli uleganie degradacji w wyniku kontaktu z tlenem lub parą wodną znajdującymi się w powietrzu, niekorzystnie wpływa w miarę upływu czasu na parametry urządzeń. W związku z tym prowadzone są prace mające na celu otrzymanie nowych, przetwarzanych materiałów o z góry założonych właściwościach. Aby zaprojektować związki o odpowiednich właściwościach koniecznym wydaje się być poznanie zależności pomiędzy budową chemiczną, a właściwościami istotnymi z punktu widzenia ich zastosowań. W pracy przedstawiono trzy grupy związków, zaprojektowane tak, aby możliwe było przeanalizowanie wpływu budowy chemicznej na wybrane właściwości fizykochemiczne.

#### 3.1. Projektowanie, synteza i charakterystyka strukturalna

Biorąc pod uwagę stawiane wymagania materiałowe, zaprojektowano i otrzymano trzy grupy związków zawierających w swojej strukturze:

- pierścienie imidowe: (ko)poliimidyny,
- wiązania iminowe: (poli)azometyny,
- jednocześnie pierścienie imidowe i wiązania iminowe: (poli)azometino-diimidyny.

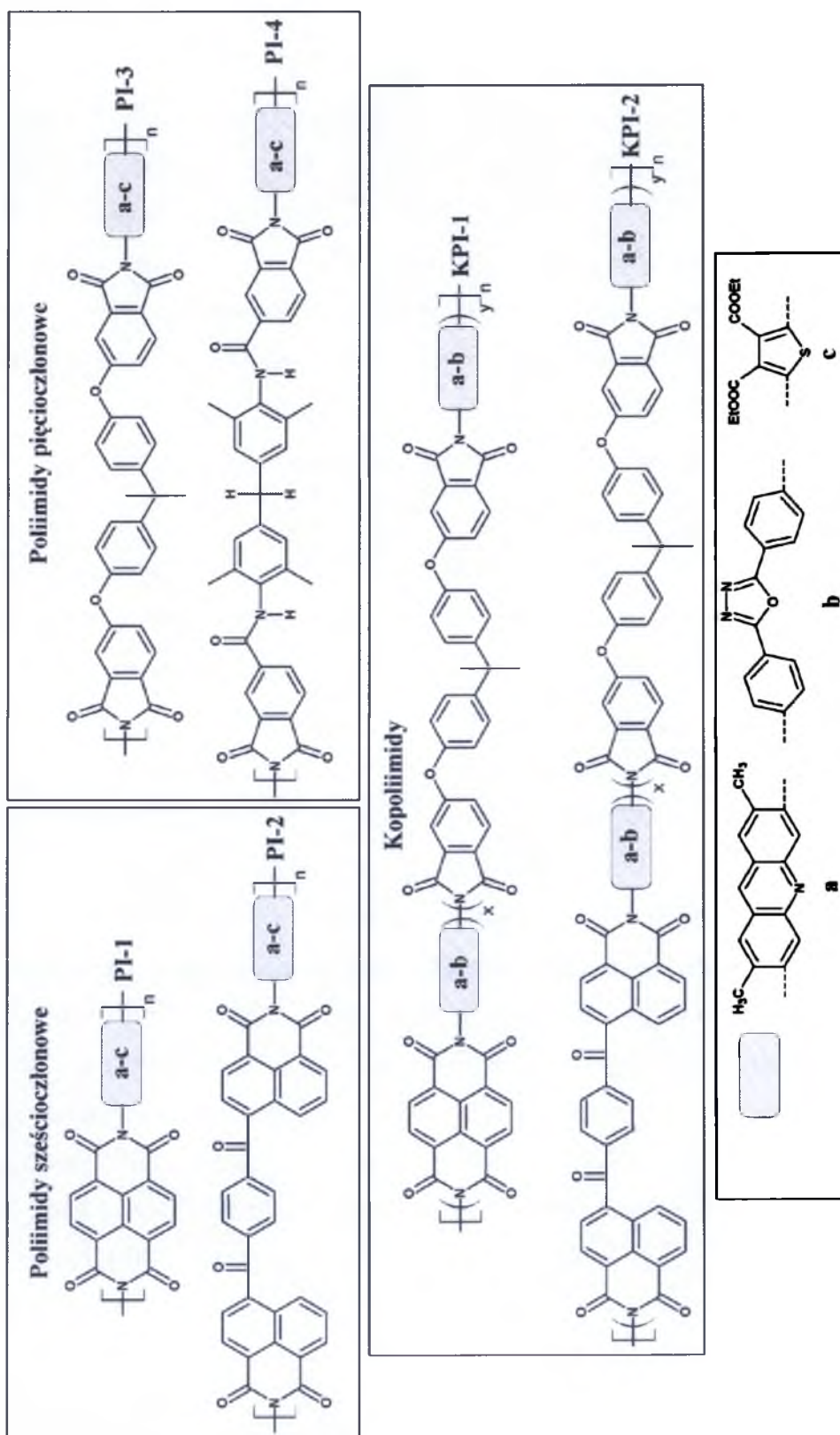
Wybór tego typu związków podyktowany był, przede wszystkim, ich właściwościami elektronowymi. Aromatyczne ugrupowania imidowe wykazują aktywność elektronoakceptorową – stanowią półprzewodniki typu- $n$ <sup>89,92</sup>. (Poli)imidyny oprócz wysokiej temperatury zeszklenia i stabilności termicznej, charakteryzują się wysokim progiem uszkodzenia optycznego, odpornością mechaniczną, odpornością na działanie substancji chemicznych, oraz dobrymi właściwościami adhezyjnymi<sup>81</sup>. (Poli)azometyny (**Az**, **PAz**), to grupa związków organicznych zawierających podwójne wiązanie węgiel–azot ( $-N=CH-$ ),

zdolne do protonowania i kompleksowania. Ponadto, wiązanie iminowe jest izoelektryczne do podwójnego wiązania węgiel-węgiel, co sprawia, że azometyny stają się dobrą alternatywą dla typowych związków skoniugowanych<sup>181</sup>. Zaletą (P)Az jest łatwość syntezy oraz brak szkodliwych produktów ubocznych. Ostatnia z zaprojektowanych grup związków – (poli)azometinodiimidy (AzNDI oraz PAzNDI), to połączenie dwóch poprzednich rodzajów związków, zatem oczekuje się, że będą one stanowić układy donorowo-akceptorowe (*p-n*). Powinny one charakteryzować się również wysoką stabilnością termiczną oraz optyczną. Budowę chemiczną otrzymanych związków potwierdzano za pomocą spektroskopii w podczerwieni i analizy elementarnej, oraz tam gdzie było to możliwe za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego. Do analizy budowy nadcząsteczkowej zastosowano metodę szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Dla wybranych polimerów określono ich ciężary cząsteczkowe. Przeprowadzono także ilościowe badania rozpuszczalności.

### 3.1.1. (Ko)poliimidy

(Ko)poliimidy ((K)PI) o budowie chemicznej przedstawionej na rysunku 39 otrzymano na drodze polikondensacji dibezwodników aromatycznych z trzema diaminami, tj. Akrydyną Żółtą (2,7-dimetyloakrydyno-3,6-diaminą (DAA)), diaminą ze strukturą oksadiazolu (2,5-bis-(4-aminofenyl)-1,3,4-oksadiazolem (DAO)) lub diaminą z pierścieniem tiofenowym podstawionym grupami estrowymi (2,5-diamino-3,4-esterem etylowym kwasu dikarboksytiofenu, (DAT)). Otrzymane (K)PI opisano w czterech publikacjach<sup>208–211</sup>. Polimery podzielono na trzy grupy, ze względu na budowę pierścienia imidowego (rysunek 39). Do syntezy poliimidów sześcioczłonowych użyto dibezwodników zawierających układ naftalenowy, tj. dibezwodnika kwasu 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylogowego (NTDA) (PI-1) oraz dibezwodnika kwasu 4,4'-teraftaloilo-bis(1,8-naftalenodikarboksylogowego) (NDDA) (PI-2). Poliimidy pięcioczłonowe otrzymano z dibezwodnika kwasu 4,4'-(4,4'-izopropylideno-difenoksy)-bisftalodikarboksylogowego (PDDA) (PI-3) zawierające mostki eterowe oraz z dibezwodnika kwasu bis(3'',4''-dikarboksybenzoiloamino-4''-(2,2''-dimetylo)fenyl)metanowego (MDDA) (PI-4) zawierającego mostki amidowe. Syntezę PI-1 i PI-2 prowadzono w NMP w obecności katalitycznych ilości kwasu benzoowego. W pierwszej kolejności, rozpuszczono substraty w podwyższonej temperaturze (około 90°C), następnie roztwór ogrzewano w temperaturze 205°C, kontrolując przebieg reakcji za pomocą spektroskopii FTIR. Czas

reakcji wynosił od 20 do 48 godzin, co związane jest z niską reaktywnością dibezwodników naftalenowych<sup>212,213</sup>.



Rysunek 39. Budowa chemiczna otrzymanych (ko)poliimidów.

W widmach absorpcyjnych w podczerwieni **PI-1** i **PI-2** obserwowano zanik charakterystycznych pasm absorpcyjnych pochodzących od dibezwodników naftalenowych (około  $1780\text{ cm}^{-1}$  i  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) i pojawienie się w ich miejsce pasm pochodzących od odpowiednio niesymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O w pierścieniu imidowym, przy liczbach falowych w zakresie  $1720 - 1712\text{ cm}^{-1}$  i  $1690 - 1674\text{ cm}^{-1}$  dla **PI-1** oraz  $1712 - 1700\text{ cm}^{-1}$  i  $1672 - 1660\text{ cm}^{-1}$  dla **PI-2**. Ponadto w widmach FTIR otrzymanych poliimidów obserwowano pasma związane z drganiami deformacyjnymi pierścienia imidowego w zakresie  $776 - 757\text{ cm}^{-1}$ . Ze względu na znacznie wyższą reaktywność dibezwodników pięciocłonowych, syntezę **PI-3** i **PI-4** prowadzono w mieszaninie NMP i 1,2-dichlorobenzenu (80/20 v/v) w temperaturze  $180^{\circ}\text{C}$  przez 4 godziny. Synteza oraz właściwości termiczne i optyczne poliimidów **PI-3b** oraz **PI-4b** zostały wcześniej opisane w literaturze<sup>139</sup>. W widmach absorpcyjnych obserwowano charakterystyczne pasma absorpcyjne typowe dla niesymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O zakresie  $1784 - 1778\text{ cm}^{-1}$  i  $1738 - 1725\text{ cm}^{-1}$  dla **PI-3** oraz  $1784 - 1779\text{ cm}^{-1}$  i  $1732 - 1722\text{ cm}^{-1}$  dla **PI-4**, w miejsce pasm charakterystycznych dla dibezwodników ftalowych (około  $1850\text{ cm}^{-1}$  i  $1780\text{ cm}^{-1}$ ). Pasma, związane z drganiami deformacyjnymi 5-członowego pierścienia imidowego obserwowano w zakresie  $748 - 742\text{ cm}^{-1}$  (**PI-3**) oraz  $730 - 724\text{ cm}^{-1}$  (**PI-4**), czyli przy niższych częstotliwościach niż dla pierścieni 6-członowych. Ponieważ poliimidy sześciocłonowe wykazywały słabą rozpuszczalność, otrzymano również cztery kopolimery, zawierające w swojej strukturze oprócz pierścieni sześciocłonowych, pięciocłonowe pierścienie imidowe. Analizując rozpuszczalność poliimidów ftalowych, do syntezy kopolimerów wybrano obok dibezwodników naftalenowych, 5-członowy dibezwodnik z mostkami eterowymi (PDDA). Reakcje przeprowadzono w stosunku molowym 1:0,5:0,5 diaminy do dibezwodników. W pierwszej kolejności rozpuszczono diaminę i dibezwodnik naftalenowy w NMP w temperaturze  $90^{\circ}\text{C}$ , następnie do roztworu dodano dibezwodnik ftalowy PDDA i podwyższono temperaturę do  $205^{\circ}\text{C}$ . Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą spektroskopii FTIR. W widmach absorpcyjnych IR obserwowano zarówno pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązania C=O w imidzie 5-członowym ( $1777 - 1772\text{ cm}^{-1}$ ) i 6-członowym ( $1732 - 1711\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1676 - 1659\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drgań deformacyjnych ( $780 - 767\text{ cm}^{-1}$ ,  $754 - 748\text{ cm}^{-1}$ ). Dla **PI-3,4** oraz **KPI** wykonano widma  $^1\text{H}$  NMR w DMSO. W widmach protonowych **PI-3** i **KPI** zarejestrowano charakterystyczny singlet w zakresie 1,70 do 1,99 ppm pochodzący od grup metylowych. Dla **PI-4** obserwowano trzy charakterystyczne singlety pochodzące od

odpowiednio grup metylowych (w zakresie od 2,17 do 2,24 ppm), grupy metylenowej (3,83 – 3,89 ppm) oraz od protonu w wiązaniach amidowych (9,11 – 10,14 ppm). W widmach **KPI-1** obserwowano dodatkowo singlet pochodzący od protonów w pierścieniu naftalenowym (odpowiednio 8,86 ppm dla **KPI-1a** i 8,78 ppm dla **KPI-1b**). Na podstawie widm  $^1\text{H}$  NMR dla **KPI** można stwierdzić, że łańcuchu polimeru znajduje się dwa lub trzy razy więcej merów z pierścieniami pięciocłonowymi niż z naftalenowymi. Wynika to ze znacznie niższej reaktywności dibezwodników 6-członowych<sup>212,213</sup>. Analiza elementarna (**KPI**) wykazała dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi i otrzymanymi wartościami zawartości procentowej azotu i wodoru. Jednak zaobserwowano znaczne braki w zawartości węgla, co prawdopodobnie wynika z trudności w spalaniu (**KPI**) spowodowanej ich wysoką stabilnością termiczną<sup>214</sup>.

Dla wybranych polimerów, tj. **PI-3a,c** oraz **PI-4a,c** wyznaczono ciężary cząsteczkowe metodą chromatografii żelowej (GPC) w dimetyloformamidzie (DMF) przy pomocy standardów polistyrenowych o wąskim rozrzucie ciężarów cząsteczkowych. Chromatogramy analizowanych polimerów nie miały charakteru unimodalnego. Tylko w przypadku **PI-3a** możliwe było określenie dyspersyjności ( $DI = 1,46$ ). Wagowo i liczbowo średni ciężar cząsteczkowy ( $M_w$  i  $M_n$ ) tego polimeru wynosił odpowiednio 23 929 g/mol i 16 409 g/mol. W przypadku pozostałych polimerów, rozrzut ciężarów cząsteczkowych był tak duży, że niemożliwe było określenie  $M_w$  i  $M_n$  które mieściły się z zakresie odpowiednio:  $M_w$ : 27 769 g/mol (46%) – 3 656 g/mol (2,7%),  $M_n$ : 24 663 g/mol – 3 605 g/mol (**PI-4a**);  $M_w$ : 14 242 g/mol (19%) – 2 855 g/mol (17%),  $M_n$ : 13 670 g/mol – 2 801 g/mol (**PI-3c**);  $M_w$ : 11 461 g/mol (45%) – 3 257 g/mol (18%),  $M_n$ : 11 082 g/mol – 3 188 g/mol (**PI-4c**). Wykonano dodatkowo pomiar lepkości zredukowanej ( $\eta_{red}$ ) (tabela 7) w NMP w temperaturze 25°C. Porównując wyniki uzyskane z badań lepkościowych i chromatograficznych można zaobserwować korelację pomiędzy ciężarem cząsteczkowym i lepkością zredukowaną. Największe wartości  $M_w$  i  $\eta_{red}$  oznaczono dla polimeru **PI-4a**, natomiast najniższe dla **PI-3c**. Analizując wartości  $\eta_{red}$  i  $M_w$  można zauważyć, że najniższe ciężary cząsteczkowe posiadają poliimidy otrzymane z DAT. Należy zaznaczyć, że wyniki otrzymane metodą GPC w oparciu o wzorce polistyrenowe, w przypadku badanych polimerów mają jedynie znaczenie porównawcze, podobnie jak wartości lepkości zredukowanej.

Rozpuszczalność otrzymanych poliimidów badano ilościowo (2,5 mg/ml) w sześciu rozpuszczalnikach (tabela 7). Otrzymane poliimidy charakteryzowały się słabą rozpuszczalnością, tylko polimery zawierają w swojej strukturze tiofen z grupami

estrowymi (PI-c) oraz ftalimidy (PI-3,4) były rozpuszczalne w NMP w temperaturze pokojowej.

Tabela 7. Rozpuszczalność syntezowanych (ko)poliimidów.

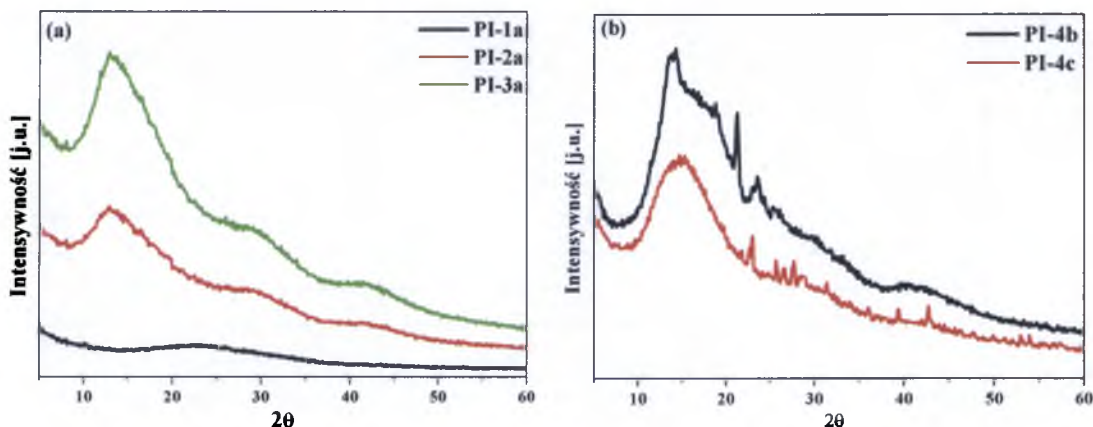
| Nazwa  | Rozpuszczalnik |      |                    |                   |                                 |     | $\eta_{red}$<br>[dl/g] |
|--------|----------------|------|--------------------|-------------------|---------------------------------|-----|------------------------|
|        | NMP            | DMSO | cyklo-<br>heksanon | CHCl <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | THF |                        |
| PI-1a  | +              | ±    | -                  | ±                 | -                               | -   | 0,54                   |
| PI-1b  | ±              | ±    | -                  | -                 | -                               | -   | -                      |
| PI-1c  | ++             | +    | ±                  | +                 | ±                               | ±   | 0,18                   |
| PI-2a  | ±              | ±    | -                  | ±                 | -                               | -   | -                      |
| PI-2b  | ±              | ±    | -                  | -                 | -                               | -   | -                      |
| PI-2c  | ++             | +    | ±                  | +                 | +                               | ±   | 0,18                   |
| PI-3a  | ++             | ++   | ++                 | +                 | ±                               | ±   | 0,33                   |
| PI-3b  | ++             | ++   | +                  | +                 | ±                               | ±   | -                      |
| PI-3c  | ++             | ++   | ++                 | ++                | ++                              | ++  | 0,04                   |
| PI-4a  | ++             | ++   | -                  | -                 | -                               | -   | 0,54                   |
| PI-4b  | ++             | ++   | -                  | -                 | -                               | -   | -                      |
| PI-4c  | ++             | ++   | ++                 | ++                | ++                              | ++  | 0,06                   |
| KPI-1a | ++             | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   | 0,87                   |
| KPI-1b | ++             | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   | 0,26                   |
| KPI-2a | ++             | ++   | ±                  | ±                 | ±                               | ±   | 0,17                   |
| KPI-2b | ++             | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   | 0,41                   |

2,5 mg/1ml. (++) rozpuszczalny w temperaturze pokojowej (+) rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (±) częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (-) nierozpuszczalny  
 $\eta_{red}$  – lepkość zredukowana – c = 0,2 g/100 ml w NMP, T = 25°C

Otrzymane poliimidy charakteryzowały się słabą rozpuszczalnością, tylko polimery zawierające w swojej strukturze tiofen z grupami estrowymi (PI-c) oraz pięciocłonowe pierścienie imidowe (PI-3,4) były rozpuszczalne w NMP w temperaturze pokojowej. Analizując wpływ diaminy użytej do syntezy na rozpuszczalność, można zauważyć, że tiofen z podstawnikami estrowymi (PI-c) powoduje poprawę rozpuszczalności, natomiast wprowadzenie do polimeru oksadiazolu (PI-b) prowadzi do znacznego jej obniżenia. Najtrudniej rozpuszczalne były polimery zawierające imid naftalenowy z mostkami karbonyłowymi (PI-2) oraz wiązania amidowe (PI-4). Natomiast wprowadzenie do łańcucha polimeru wiązań eterowych (PI-3), powoduje poprawę zdolności do rozpuszczania. Otrzymane kopoliimidy charakteryzowały się znacznie lepszą rozpuszczalnością, aniżeli odpowiadające im polimery. Rozważając rozpuszczalność PI należy mieć na uwadze nie tylko ich budowę chemiczną, ale również ich ciężary cząsteczkowe. Brak rozpuszczalności PI-4a w niskowrzących rozpuszczalnikach, może wynikać z wysokich wartości  $M_w$  i  $\eta_{red}$ . Podobnie dobra rozpuszczalność PI-c

zwierających tiofen z podstawnikami estrowymi może być spowodowana mniejszym ciężarem cząsteczkowym.

W celu określenia struktury nadcząsteczkowej otrzymanych poliimidów poddano je badaniom strukturalnym metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (X-ray).

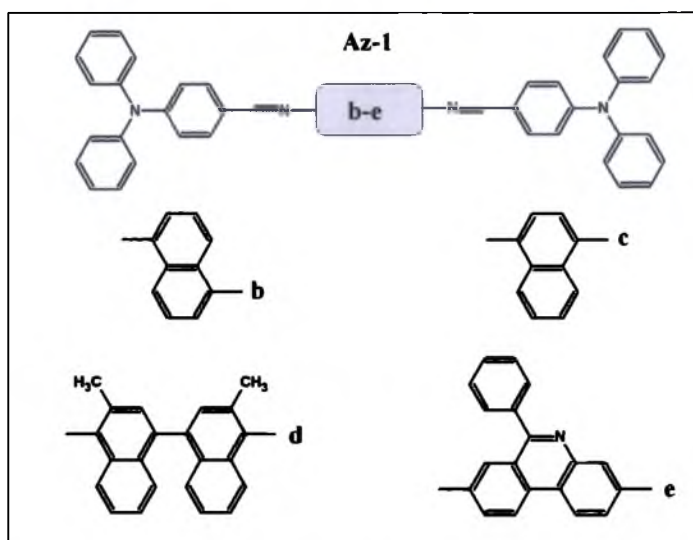


Rysunek 40. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliimidów.

Większość otrzymanych poliimidów miała charakter amorficzny (rysunek 40a), tzn. w dyfraktogramach rentgenowskich obserwowano szerokie amorficzne halo z położeniem kątowym  $10-25^\circ$ ,  $25-35^\circ$  oraz  $35-50^\circ$ . Dwa polimery (PI-4b,c) zawierające mostki amidowe miały charakter częściowo krystaliczny (rysunek 40b), w ich dyfraktogramach obserwowano refleksy braggowskie pochodzące od obszarów uporządkowanych.

### 3.1.2. (Poli)azometyny

W niniejszej pracy otrzymano zarówno związki małowcząsteczkowe jak i polimery zawierające wiązanie iminowe. Azometyny (Az) otrzymano na drodze kondensacji komercyjnie dostępnych diamin aromatycznych (1,5-diaminonaftalenu, 1,4-diaminonaftalenu, 3,3'-dimetylnaftydyny, 3,8-diamino-6-fenylofenantrydyny) z 4-(difenylamino)benzaldehydem (rysunek 40). Syntezę azometin prowadzono w dichloroetanie w obecności katalitycznych ilości kwasu *para*-toluenosulfonowego (PTS). Otrzymane iminy o budowie chemicznej przedstawionej na rysunku 41 opisano w pracy<sup>215</sup>.



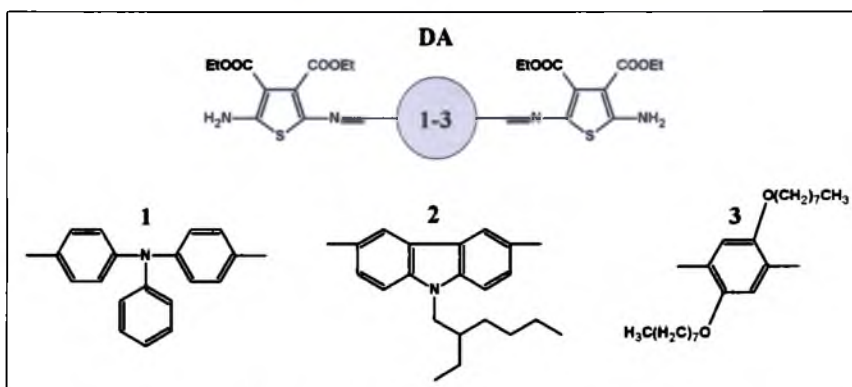
Rysunek 41. Budowa chemiczna otrzymanych azometin.

W widmach FTIR azometin obserwowano charakterystyczne pasma pochodzące od wiązania iminowego w zakresie liczb falowych od  $1631 - 1603 \text{ cm}^{-1}$ . Zmiany częstości drgań mogą wynikać ze zmian stałych siłowych (czyli koniugacji pomiędzy podwójnym wiązaniem  $\text{-C=N-}$  a pierścieniem fenylovym) jak i ze zmian w rozkładzie mas atomowych. Wraz ze wzrostem koniugacji, następuje zmniejszenie energii wiązania iminowego i jego wydłużenie, co za tym idzie, w układach bardziej skoniugowanych pasmo absorpcyjne występuje przy niższych częstotliwościach. Zmiany częstości można przypisać zmianom koniugacji, gdy inne metody badawcze też to potwierdzą (NMR, UV-vis) Najmniejsze częstości pasm absorpcyjnych wiązania  $\text{C=N}$  obserwowano dla Az zawierających układ naftalenowy (**Az-1b,c**), przy czym, najmniejszą energię wiązań odnotowano dla symetrycznej azometiny otrzymanej z 1,4-diaminonaftalenu (**Az-1c**:  $\nu = 1603 \text{ cm}^{-1}$ ), a w drugiej kolejności dla układu niesymetrycznego (**Az-1b**:  $\nu = 1616 \text{ cm}^{-1}$ ). Najwyższą częstość wiązania iminowego ( $1631 \text{ cm}^{-1}$ ) zaobserwowano dla azometiny zawierającej układ bisnaftalenowy (**Az-1d**). Prawdopodobnie wynika to z obecności podstawników metylowych zakłócających planarną strukturę cząsteczki. W widmach  $^1\text{H NMR}$  sygnał pochodzący od atomu wodoru przy wiązaniu iminowym obserwowano w zakresie  $8,37 - 8,56 \text{ ppm}$ . Tylko w przypadku **Az-1e** protony wiązania iminowego dawały dwa singlety, przy  $8,38 \text{ ppm}$  i  $8,56 \text{ ppm}$ . Wynika to z braku symetrii fenylofenatroliny znajdującej się pomiędzy dwoma wiązaniami  $\text{CH=N}$ . Dodatkowo, obecność pierścienia fenylowego powoduje ograniczenie rotacji. W przypadku pozostałych trzech azometin można znaleźć taką samą zależność pomiędzy budową chemiczną a sprzężeniem



$\pi$ -elektronowym. Najwyższe przesunięcie chemiczne odnotowano dla symetrycznej **Az-1c** (8,47 ppm) najniższe natomiast dla **Az-1d** (8,37 ppm). Wyniki analizy elementarnej wykazują dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi i wyznaczonymi zawartościami procentowymi azotu i wodoru. Zawartość procentowa węgla była nieznacznie niższa od wartości teoretycznej, co może wynikać z trudności w spalaniu<sup>214</sup>.

W wyniku kondensacji 2,5-diamino-3,4-esteru etylowego kwasu dikarboksytiofenu (DAT) z komercyjnie dostępnymi dialdehydami, tj. 4,4'-diformylotrifenyloaminą, 9-(2-etyloheksylo)-karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem lub 2,5-bis(oktyloksy)tereftaldehydem w stosunku molowym 4:1, otrzymano diaminy z wiązaniami iminowymi **DA-1-3**, o budowie chemicznej przedstawionej na rysunku 42. Reakcje prowadzono w etanolu z katalitycznymi ilościami kwasu trifluorooctowego (TFA). Po dodaniu do mieszaniny substratów katalizatora, nastąpiło natychmiastowe wytrącenie produktu w postaci pomarańczowego (**DA-1**), żółtego (**DA-2**) lub czerwonego (**DA-3**) osadu.



Rysunek 42. Budowa chemicznasyntezowanych diamin z wiązaniem iminowym.

W widmach  $^1\text{H}$  NMR diamin (**DA**) zaobserwowano dwa charakterystyczne sygnały. Pierwszy pochodzący od grupy aminowej, odpowiednio przy 6,28 ppm (**DA-1**) 6,30 ppm (**DA-2**) i 7,98 ppm (**DA-3**) oraz sygnał grupy iminowej ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ), jako singlet przy 7,91 ppm (**DA-1**) 8,15 ppm (**DA-2**) i 8,22 ppm (**DA-3**). W widmach absorpcyjnych IR diamin (**DA-1-3**) zarejestrowano charakterystyczne pasma absorpcyjne dla aminy pierwszorzędowej, tj pasma drgań rozciągających przy liczbach falowych odpowiednio dla **DA-1**:  $3445\text{ cm}^{-1}$ ,  $3342\text{ cm}^{-1}$ , dla **DA-2**:  $3322\text{ cm}^{-1}$ ,  $3399\text{ cm}^{-1}$ , oraz dla **DA-3**:  $3328\text{ cm}^{-1}$ ,  $3404\text{ cm}^{-1}$ . Ponadto widoczne były pasma absorpcyjne grup iminowych,  $1670\text{ cm}^{-1}$  (**DA-1**),  $1659\text{ cm}^{-1}$  (**DA-2**) i  $1650\text{ cm}^{-1}$  (**DA-3**). Dodatkowo, budowę diamin (**DA-2**, **DA-3**) potwierdzono stosując spektrometrię mas (HRMS). Wartości masy cząteczkowej obliczone

na podstawie przyjętego wzoru sumarycznego i wyznaczone doświadczalnie z zastosowaniem spektrometrii mas pozostają w zadawalającej zgodności. Obecność sygnałów masowych, odpowiednio  $[M] = 816,31$  dla **DA-2** i  $[M] = 871,40$  dla **DA-3**, odpowiadającym masie cząsteczkowej związku, oraz sygnałów  $[M+Na^+] = 838,29$  (**DA-2**) i  $[M+Na^+] = 894,38$  (**DA-3**) jako kationu, potwierdza strukturę otrzymanych diamin.

Otrzymane azometyny (**Az-1**) oraz diaminy (**DA**) charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością. Wszystkie związki zawierające trifenyloaminę były rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w badanych rozpuszczalnikach (tabela 8). Diaminy zawierające w swojej strukturze karbazol oraz fenyl z podstawnikami alkoksyłowymi były rozpuszczalne w niskowrzących rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej, natomiast w NMP, DMSO i cykloheksanone po podgrzaniu.

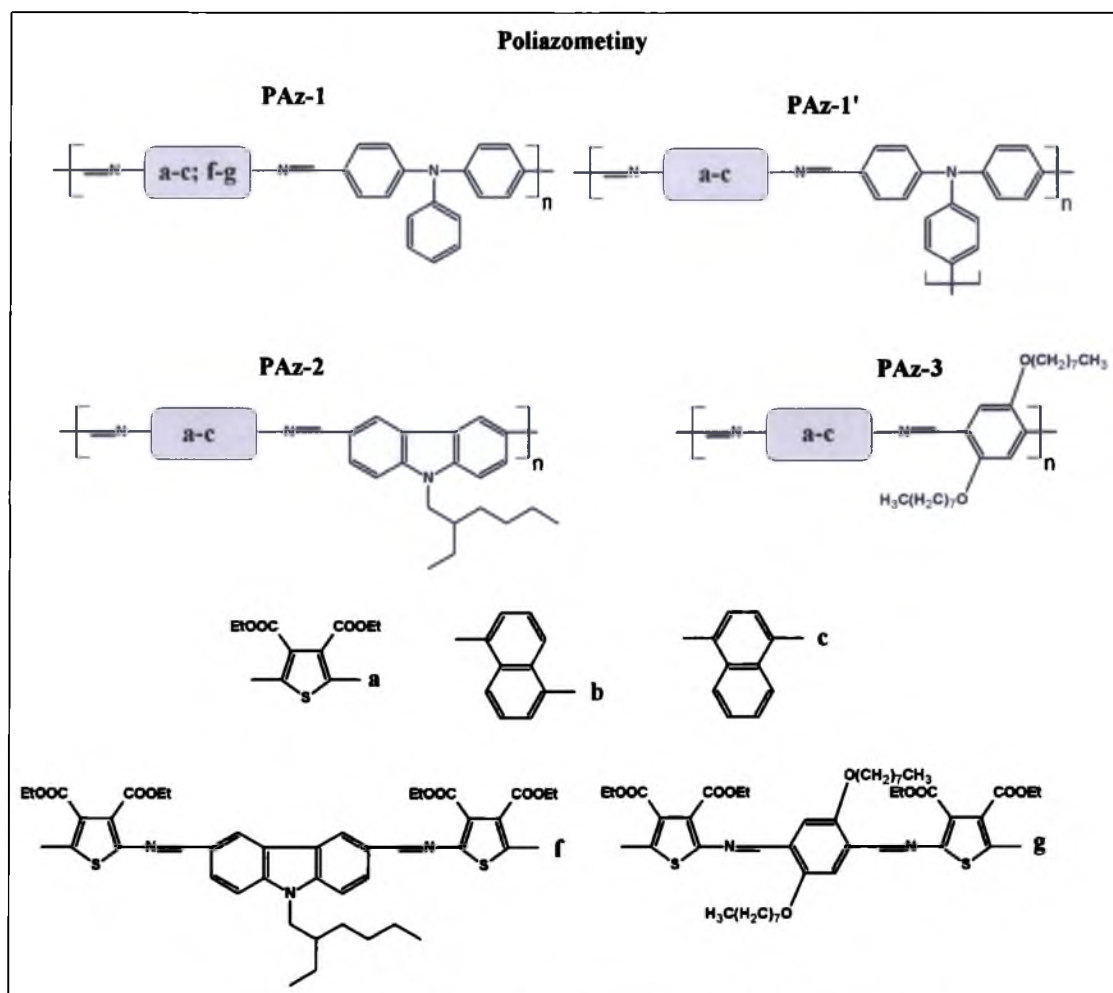
Tabela 8. Rozpuszczalność azometin oraz diamin z wiązaniem iminowym.

| Nazwa        | Rozpuszczalnik |      |               |                   |                                 |     |
|--------------|----------------|------|---------------|-------------------|---------------------------------|-----|
|              | NMP            | DMSO | cykloheksanon | CHCl <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | THF |
| <b>Az-1b</b> | ++             | ++   | ++            | ++                | ++                              | ++  |
| <b>Az-1c</b> | ++             | ++   | ++            | ++                | ++                              | ++  |
| <b>Az-1d</b> | ++             | ++   | ++            | ++                | ++                              | ++  |
| <b>Az-1e</b> | ++             | ++   | ++            | ++                | ++                              | ++  |
| <b>DA-1</b>  | ++             | ++   | ++            | ++                | ++                              | ++  |
| <b>DA-2</b>  | +              | +    | +             | ++                | ++                              | ++  |
| <b>DA-3</b>  | +              | +    | +             | ++                | ++                              | ++  |

2,5 mg/1ml. (++) rozpuszczalny w temperaturze pokojowej (+) rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (±) częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (-) nierozpuszczalny

Związki otrzymane z diamin naftalenowych (**Az-1b-d**) były ciałami krystalicznymi po wytrąceniu z reakcji w temperaturze pokojowej, natomiast **Az-1e**, zawierająca fenantrydynę, miała charakter amorficzny. Ponadto, związki te wykazywały cechy szkieł molekularnych, które opisano w rozdziale 3.2.2.2.. Analiza rentgenowska potwierdziła krystaliczny charakter diamin, w dyfraktogramach rentgenowskich obserwowano wyraźnie refleksy braggowskie.

Kolejnym etapem pracy była synteza poliazometin (rysunek 43), które podzielono na dwie grupy, pierwsza z nich zawierała w swojej strukturze tiofen z podstawnikami estrowymi (**PAz-a,f,g**), do syntezy których użuto również otrzymanych wcześniej diamin (**DA**) (rysunek 43), natomiast druga – naftalen (**PAz-b,c**)<sup>216</sup>.



Rysunek 43. Budowa chemiczna otrzymanych poliazometin.

Syntezy polimerów prowadzono głównie w DMA w obecności katalizatora (TFA lub PTS). Jednak synteza polimerów **PAz-2b,c** oraz **PAz-3b,c** w DMA nie pozwoliła na otrzymanie porządanego produktu, dlatego poszukiwano innego rozpuszczalnika. Związki te otrzymano dopiero prowadząc reakcję w etanolu. Po dodaniu katalizatora (TFA) nastąpiło wytrącenie osadu, na podstawie tego, można wnioskować, że otrzymane związki były raczej oligomerami. W widmach IR obserwowano pojawienie się charakterystycznych pasm absorpcyjnych, świadczących o obecności wiązania  $-\text{CH}=\text{N}-$  w zakresie  $1648 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ . Dla polimerów zawierających w swojej strukturze tiofen pasma te były przesunięte w kierunku większych częstotliwości, powyżej  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , ponadto w widmach kopolimerów **PAz-1f** i **PAz-1g** obserwowano dwa pasma pochodzące od dwóch rodzajów wiązania iminowego, odpowiednio  $1645, 1630 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $1648$  i  $1636 \text{ cm}^{-1}$ . Prawdopodobnie pasma o wyższej energii pochodzą od wiązania pomiędzy tiofenem a trifenyloaminą. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku diamin, tj. najwyższą energię miały wiązania iminowe w diaminie **DA-1** ( $1670 \text{ cm}^{-1}$ ). Ponadto,

w widmach IR obserwowano pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązania C=O w grupie estrowej (1722 – 1709 cm<sup>-1</sup>). W przypadku polimerów zawierających naftalen, pasma absorpcyjne wiązania -CH=N- obserwowano poniżej 1626 cm<sup>-1</sup>, przy czym najdalej przesunięte były pasma absorpcyjne w polimerach zawierających trifenyloaminę (1626 – 1621 cm<sup>-1</sup>), natomiast najniższą energię miały pasma związków z pierścieniem fenylowym z podstawnikami alkoksylowymi (1605 cm<sup>-1</sup> i 1600 cm<sup>-1</sup>). Dodatkowo w widmach w podczerwieni dla związków otrzymanych z aldehydu karbazolowego i tereftalowego obserwowano intensywne pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązań alifatycznych C-H (2930 – 2926 cm<sup>-1</sup>). Na podstawie widm FTIR, można potwierdzić wcześniejszą tezę, że związki otrzymane z diamin naftalenowych, są raczej oligomerami. Ponieważ w większości przypadków, w widmach tych polimerów obserwowano obecność pasma w zakresie 2735 – 2724 cm<sup>-1</sup>, związanego z drganiami rozciągającymi wiązania C-H w grupie aldehydowej. Również wyniki analizy elementarnej wskazują na obecność grup końcowych, co wynika ze znacznych różnic zawartości procentowej węgla pomiędzy wartościami obliczonymi i eksperymentalnymi.

Dla poliazometin zawierających w swojej strukturze pierścień tiofenowy, wyznaczono ciężary cząsteczkowe oraz dyspersyjność metodą GPC w tetrahydrofuranie (THF). Podobnie jak dla poliimidów, wyznaczono również lepkość zredukowaną ( $\eta_{red}$ ) metodą wiskozymetryczną. Oznaczone ciężary cząsteczkowe polimerów oraz ich lepkości zredukowane wyznaczone metodą wiskozymetryczną przedstawiono w tabeli 9. Największe ciężary cząsteczkowe posiadały poliazometiny otrzymane z dialdehydu tereftalowego z podstawnikami alkoksylowymi (**PAz-3a**, **PAz-1g**). Natomiast polimery zawierające w swojej strukturze pochodne karbazolu (**PAz-2a**, **PAz-1f**) posiadały najniższe ciężary cząsteczkowe.

Tabela 9. Oszacowane ciężary cząsteczkowe poliazometin oraz wartości lepkości zredukowanej.

| Symbol   | M <sub>w</sub><br>[g/mol] | M <sub>n</sub><br>[g/mol] | (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ) | $\eta_{red}$<br>[dL/g] |
|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| <b>PAz-1a</b>  | 6 426 <sup>1</sup>        | 3 571                     | 1,8                               | -                      |
|  | 10 922 <sup>2</sup>       | 7 444                     | 1,5                               | -                      |
| <b>PAz-1'a</b>   | -                         | -                         | -                                 | 0,12                   |
| <b>PAz-2a</b>  | 4 177                     | 1 774                     | 2,4                               | 0,16                   |
| <b>PAz-3a</b>  | 9 479                     | 4 693                     | 2,0                               | 0,45                   |
| <b>PAz-1f</b>  | 5 609                     | 2 059                     | 2,7                               | 0,24                   |
| <b>PAz-1g</b>  | 7 729                     | 3 403                     | 2,3                               | 0,32                   |
| $\eta_{red}$ – lepkość zredukowana (c = 0,2 g/100 ml w NMP, T = 25°C)<br>Czas reakcji: <sup>1</sup> 24 godziny, <sup>2</sup> 48 godzin |                           |                           |                                   |                        |

Na ogół  $M_w$  poliazometin zawierających trifenyloaminę (**PAz-1a**) są większe niż dla polimerów zawierających jednostki karbazolu, co może być spowodowane zawadą steryczną<sup>165</sup>. Wyznaczone metodą chromatograficzną  $M_w$  pozostają w dobrej zgodności z wartościami  $\eta_{red}$ . Wydłużenie czasu reakcji pozwoliło na otrzymanie polimeru o większym ciężarze cząteczkowym, oraz mniejszej dyspersyjności (1,5).

Ze względu na sztywną budowę łańcucha polimerowego, poliazometiny aromatyczne charakteryzują się na ogół słabą rozpuszczalnością. Rozpuszczalność otrzymanych poliazometin przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Rozpuszczalność poliazometin.

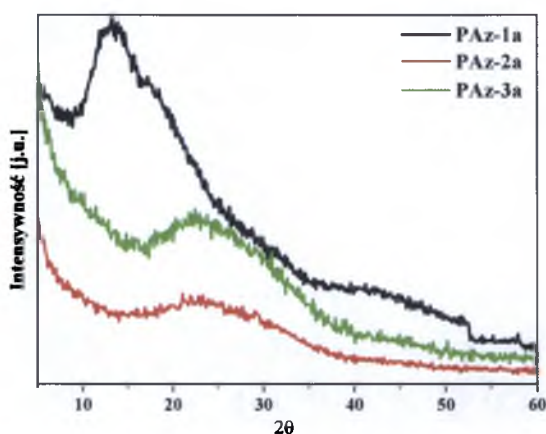
| Symbol         | Rozpuszczalnik |      |                    |                   |                                 |     |
|----------------|----------------|------|--------------------|-------------------|---------------------------------|-----|
|                | NMP            | DMSO | cyklo-<br>heksanon | CHCl <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | THF |
| <b>PAz-1a</b>  | ++             | ++   | ++                 | ++                | ++                              | ++  |
| <b>PAz-1'a</b> | ++             | ++   | ++                 | ++                | ++                              | ++  |
| <b>PAz-2a</b>  | ++             | +    | ++                 | ++                | ++                              | ++  |
| <b>PAz-3a</b>  | ++             | ++   | ++                 | ++                | ++                              | ++  |
| <b>PAz-1f</b>  | ++             | ++   | ++                 | ++                | ++                              | ++  |
| <b>PAz-1g</b>  | ++             | ++   | ++                 | ++                | ++                              | ++  |
| <b>PAz-1b</b>  | ±              | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| <b>PAz-1'b</b> | ±              | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| <b>PAz-2b</b>  | ±              | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| <b>PAz-3b</b>  | ±              | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| <b>PAz-1c</b>  | ±              | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| <b>PAz-1'c</b> | ±              | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| <b>PAz-2c</b>  | ±              | ±    | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| <b>PAz-3c</b>  | -              | -    | -                  | -                 | -                               | -   |

2,5mg/1ml. (++) rozpuszczalny w temperaturze pokojowej (+) rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (±) częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (-) nierozpuszczalny

Poliazometiny zawierające w swojej strukturze tiofen z podstawnikami estrowymi charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością i były rozpuszczalne we wszystkich badanych rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej (poza **PAz-2a** – rozpuszczalny w DMSO po podgrzaniu). Natomiast polimery otrzymane z diamin naftalenowych (**PAz-1-3b,c**) były nierozpuszczalne w żadnym z badanych rozpuszczalników. Wprowadzenie długich elastycznych łańcuchów alifatycznych ma na celu poprawę rozpuszczalności, z drugiej strony dwa skondensowane pierścienie aromatyczne w naftalenie prowadzą do zmniejszenia rozpuszczalności, ponieważ wprowadzenie sztywnych ugrupowania do szkieletu polimeru powoduje usztywnienie łańcucha<sup>198</sup>.

Ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność, a zatem brak możliwości zastosowania polimerów z naftalenem (PAz-1-3b,c), nie badano szczegółowo ich właściwości optycznych i elektrochemicznych.

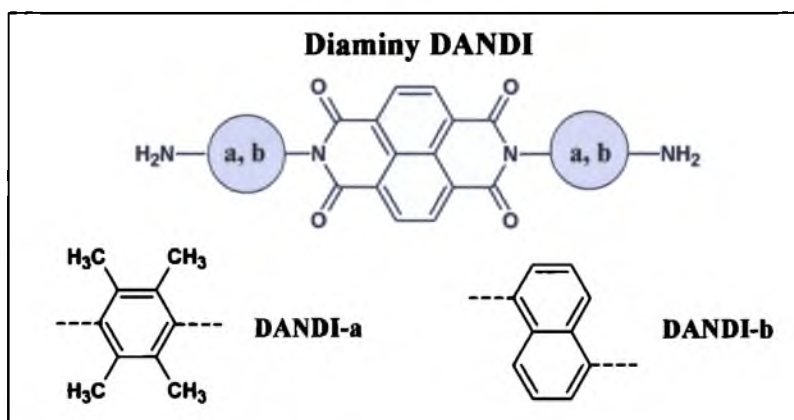
W dyfraktogramach poliazometin z grupą tiofenową, przedstawionych na rysunku 44, obserwuje się szerokie amorficzne halo z położeniem kątowym  $10 - 30^\circ$  (PAz-1a)  $17 - 40^\circ$  oraz brak refleksów braggowskich pochodzących od obszarów uporządkowanych, co potwierdza amorficzną strukturę badanych polimerów.



Rysunek 44. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliazometin.

### 3.1.3. (Poli)azometinodiimidy

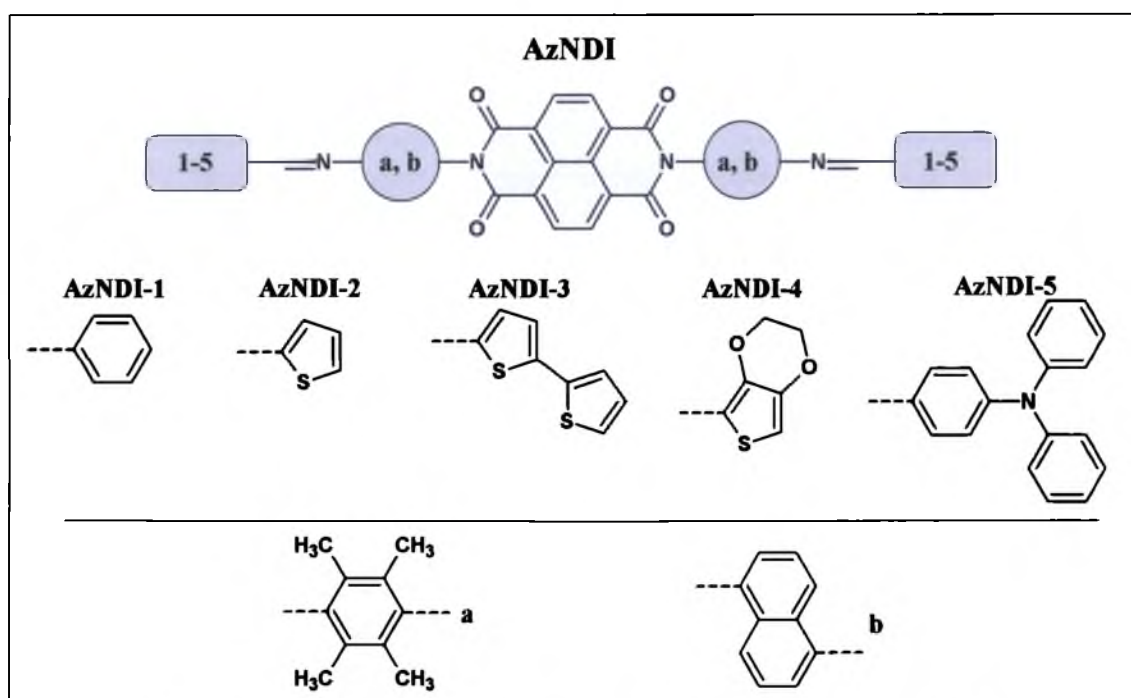
W celu otrzymania zaprojektowanych (poli)azometinodiimidów ((P)AzNDI, w pierwszej kolejności konieczne było otrzymanie diamin zawierających diimid naftalenowy, tj. DANDI (rysunek 46). Diaminy opisano w dwóch pracach<sup>206,207</sup>.



Rysunek 45. Budowa chemiczna diamin zawierających diimid naftalenowy.

Diaminy **DANDI** otrzymano w wyniku kondensacji dibezwodnika **NDTA** z trzykrotnym nadmiarem odpowiedniej diaminy: 2,3,5,6-tetrametyl-*p*-fenylenodiaminy (**DANDI-a**) lub 1,5-diaminonaftalenu (**DANDI-b**). W widmach  $^1\text{H NMR}$  sygnał pochodzący od grupy aminowej obserwowano przy 4,49 ppm (**DANDI-a**) oraz 5,92 ppm (**DANDI-b**). Natomiast w widmach FTIR obecność grup aminowych uwidoczniła się poprzez wystąpienie pasm pochodzących od drgań rozciągających ( $\nu = 3487, 3403 \text{ cm}^{-1}$  (**DANDI-a**) oraz  $\nu = 3438, 3365 \text{ cm}^{-1}$  (**DANDI-b**)) oraz deformacyjnych pierścienia imidowego  $1627 \text{ cm}^{-1}$  (**DANDI-a**) oraz  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (**DANDI-b**). Ponadto w widmach w podczerwieni obserwowano pasma pochodzące od odpowiednio symetrycznych i niesymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O w pierścieniu imidowym ( $1704, 1665 \text{ cm}^{-1}$  (**DANDI-a**),  $1708, 1673 \text{ cm}^{-1}$  (**DANDI-b**)), co świadczy o obecności diimidu naftalenowego. Wyniki analizy elementarnej pozostają w bardzo dobrej zgodności z wartościami obliczonymi.

Na następnym etapie diaminy **DANDI** użyto do reakcji kondensacji z pięcioma monoaldehydami, tj: benzaldehydem (**AzNDI-1**), 2-tiofenkarboksyaldehydem (**AzNDI-2**), 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydem (**AzNDI-3**), 2,3-dihydropieno[3,4-b][1,4]dioksyno-5-karboksyaldehydem (EDOT-CHO) (**AzNDI-4**) oraz 4-(difenylamino)benzaldehydem (**AzNDI-5**). Syntezy prowadzono w DMA w obecności katalizatora, PTS lub TFA. Budowę chemiczną otrzymanych **AzNDI** przedstawia rysunek 46. **AzNDI** opisano w czterech publikacjach<sup>206,207,217,218</sup>.



Rysunek 46. Budowa chemiczna azometinonaftalenodiimidów (**AzNDI**).

W widmach IR AzNDI obserwowano charakterystyczne pasma absorpcyjne pochodzące od symetrycznych i niesymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O imidu w zakresie odpowiednio: 1714 – 1711  $\text{cm}^{-1}$  i 1679 – 1674  $\text{cm}^{-1}$  (AzNDI-a), 1715 – 1714  $\text{cm}^{-1}$ , 1678 – 1674  $\text{cm}^{-1}$  (AzNDI-b). W widmach  $^1\text{H}$  NMR sygnał pochodzący od protonów w pierścieniu naftalenowym obserwowano jako singlet przy 8,80 – 8,90 ppm. Obecność wiązania iminowego w strukturze otrzymanych związków potwierdzają pasma absorpcyjne w zakresie 1639 – 1621  $\text{cm}^{-1}$  (AzNDI-a) oraz 1634 – 1607  $\text{cm}^{-1}$  (AzNDI-b). Należy zaznaczyć, że częstości pasm pochodzących od wiązania -C=N- były niższe dla AzNDI otrzymanych z diaminy zawierającej łączniki naftalenowe pomiędzy diimidem a wiązaniem iminowym (AzNDI-b). Podobnie jak w przypadku azometin, mniejsza częstotliwość pasma może być związana z mniejszą energią wiązania, a zatem lepszą koniugacją. Obserwacje te, potwierdzają również wyniki uzyskane ze spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego. Ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność, nie udało się zarejestrować widm  $^1\text{H}$  NMR dla związków otrzymanych z aldehydu tereftalowego (AzNDI-1). Sygnały pochodzące od protonu w wiązaniu iminowym, dla związków zawierających naftalen pomiędzy diimidem i wiązaniem iminowym (łącznik naftalenowy) (AzNDI-b) były znacznie przesunięte w kierunku wyższych wartości (8,47 – 8,95 ppm). Natomiast dla związków zawierających tetrametylofenyl między diimidem i wiązaniem iminowym (łącznik fenylowy) (AzNDI-a), singlet związany z wiązaniem -CH=N- obserwowano w zakresie 8,13 – 8,33 ppm. Ponadto, można zauważyć, że w związkach zakończonych pochodnymi tiofenu koniugacja pomiędzy pierścieniem aromatycznym a wiązaniem iminowym jest lepsza, niż w przypadku pierścieni fenylowych. Założenie to wymaga potwierdzenia innymi metodami. Najwyższe częstotliwości pasma wiązania iminowego w widmach FTIR obserwowano dla AzNDI zakończonych pierścieniem bezenowym (AzNDI-1a: 1639  $\text{cm}^{-1}$ , AzNDI-1b: 1634  $\text{cm}^{-1}$ ), oraz trifenyloaminą (AzNDI-5a: 1631  $\text{cm}^{-1}$ , AzNDI-5b: 1623  $\text{cm}^{-1}$ ). Również w widmach  $^1\text{H}$  NMR sygnały pochodzące od wiązania CH=N w związkach otrzymanych z aldehydu trifenyloaminy obserwowano przy najniższych przesunięciach chemicznych, tj. 8,13 ppm (AzNDI-6a) oraz 8,47 ppm (AzNDI-6b). Przeprowadzone badania ilościowe rozpuszczalności (tabela 11) wykazały, że otrzymane azometinodiimidy były raczej trudno rozpuszczalne. Na ogół AzNDI zawierające mostek naftalenowy pomiędzy pierścieniem imidowym, a wiązaniem iminowym (AzNDI-b) były lepiej rozpuszczalne w porównaniu ze związkami zawierającymi łącznik fenylowy (AzNDI-a). Najlepszą rozpuszczalnością charakteryzowały się związki zakończone objętościowymi grupami trifenyloaminy



(AzNDI-5a i AzNDI-5b), natomiast najtrudniej rozpuszczalne były te otrzymane z benzaldehydu (AzNDI-1a i AzNDI-1b).

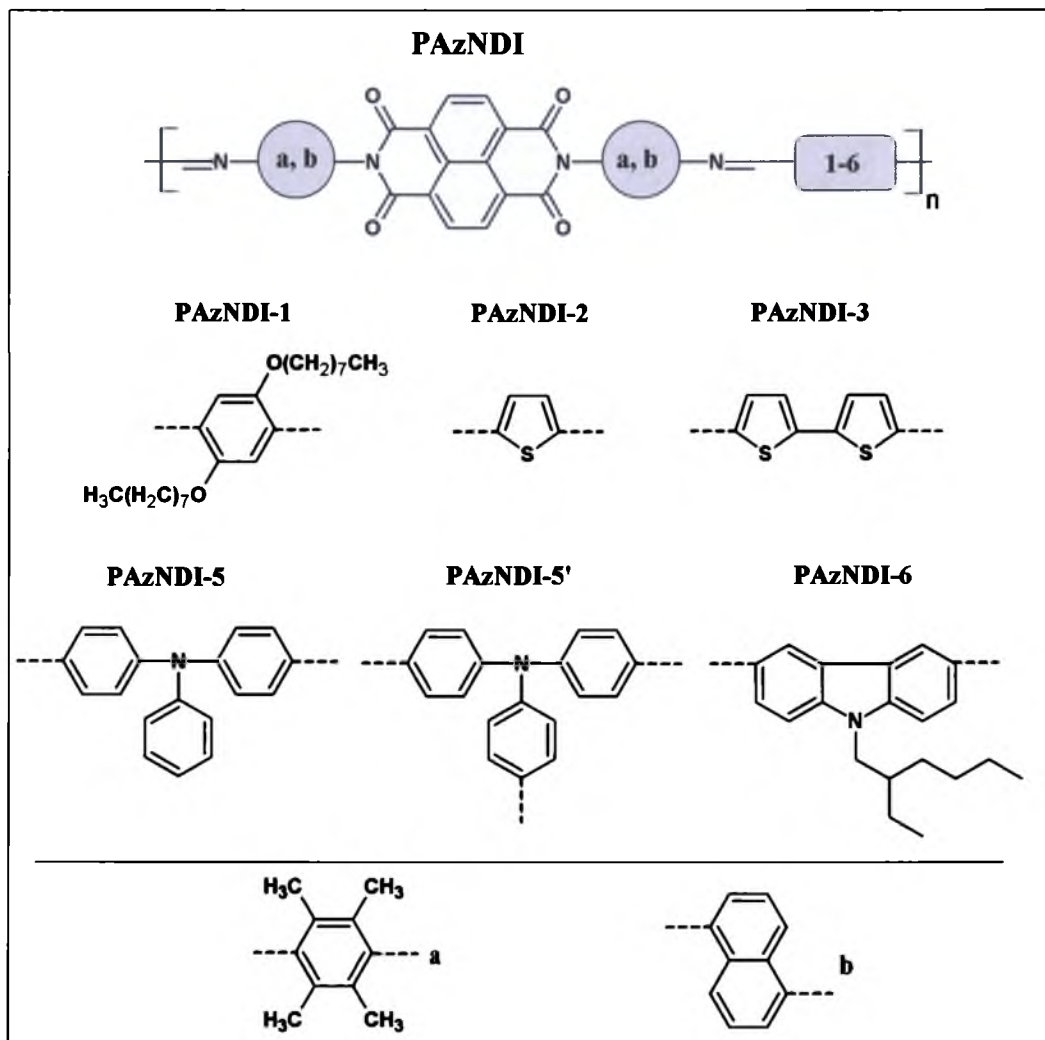
Tabela 11. Rozpuszczalność AzNDI.

| Symbol   | Rozpuszczalnik |      |                    |                   |                                 |     |
|----------|----------------|------|--------------------|-------------------|---------------------------------|-----|
|          | NMP            | DMSO | cyklo-<br>heksanon | CHCl <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | THF |
| DANDI-a  | +              | ++   | +                  | ++                | ±                               | ±   |
| AzNDI-1a | ±              | ±    | -                  | -                 | -                               | -   |
| AzNDI-2a | +              | +    | +                  | +                 | +                               | +   |
| AzNDI-3a | ++             | +    | ++                 | +                 | +                               | +   |
| AzNDI-4a | +              | ±    | ±                  | +                 | ±                               | ±   |
| AzNDI-5a | ++             | ++   | +                  | ++                | +                               | ±   |
| DANDI-b  | +              | ++   | ±                  | ±                 | ±                               | ±   |
| AzNDI-1b | +              | ±    | ±                  | ±                 | +                               | ±   |
| AzNDI-2b | ++             | ++   | +                  | +                 | +                               | ±   |
| AzNDI-3b | ++             | ++   | +                  | +                 | +                               | ±   |
| AzNDI-4b | ++             | ++   | -                  | ±                 | ±                               | -   |
| AzNDI-5b | ++             | ++   | +                  | ++                | ++                              | ±   |

2,5mg/1ml; (++) rozpuszczalny w temperaturze pokojowej (+) rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (±) częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (-) nierozpuszczalny

Opisane wcześniej związki małowczątkowe (AzNDI) stanowiły związki modelowe dla otrzymanych poliazometinodiimidów (PAzNDI), których struktury przedstawia rysunek 47. PAzNDI opisano w czterech publikacjach<sup>206,207,217,218</sup>. W celu otrzymania polimerów diaminy DANDI skondensowano z pięcioma dialdehydami oraz trialdehydem, tj. aldehydem 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowym (PAzNDI-1), 2,5-tiofendikarboksyaldehydem (PAzNDI-2), 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehydem (PAzNDI-3), 4,4'-diformylotrifenyloaminą (PAzNDI-5), tris(4-formylofenylo)aminą (PAzNDI-5') oraz 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem (PAzNDI-6). Budowę chemiczną otrzymanych polimerów potwierdzono przede wszystkim za pomocą spektroskopii w podczerwieni, ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność otrzymanych związków. W widmach absorpcyjnych obserwowano zarówno pasma pochodzące od niesymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O przy pierścieniu imidowym (w zakresie 1718 – 1711 cm<sup>-1</sup> oraz 1680 – 1667 cm<sup>-1</sup>) oraz drgań deformacyjnych pierścienia imidowego (768 – 770 cm<sup>-1</sup>). Pasma absorpcyjne związane z drganiami rozciągającymi wiązania iminowego występowało w zakresie 1634 – 1604 cm<sup>-1</sup>. Tak samo jak w przypadku związków małowczątkowych, częstości pasm pochodzących od wiązania -CH=N- była mniejsza dla polimerów z łącznikami

naftalenowymi (**PAzNDI-b** w zakresie  $1624 - 1604 \text{ cm}^{-1}$ ) niż z mostkami fenyłowymi (**PAzNDI-a** w zakresie  $1634 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ ).



Rysunek 47. Budowa chemiczna otrzymanych poliazometinodiimidów (**PAzNDI**).

W większości przypadków, można zauważyć, że pasmo absorpcyjne związane z obecnością grupy iminowej było przesunięte w kierunku niższych energii, w porównaniu ze związkami małowcząstkowymi (**AzNDI**). Wyjątkiem są polimery zawierające w swojej strukturze tryfenyloaminę – dla których pasmo to jest przesunięte w kierunku wyższych częstości w stosunku do związku modelowego. Przepuszczalnie najlepszą koniugację, czyli najmniejszą częstość pasm absorpcyjnych, obserwowano w polimerach zawierających tiofen (**PAzNDI-2a**:  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , **PAzNDI-2b**:  $1613 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz bitiofen (**PAzNDI-3a**:  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , **PAzNDI-3b**:  $1604 \text{ cm}^{-1}$ ). Otrzymane polimery charakteryzowały się bardzo słabą rozpuszczalnością (tabela 12), jedynie polimery otrzymane z **DANDI-a** oraz aldehydów tryfenyloaminy (**PAzNDI-5a** oraz **PAzNDI-5'a**) były rozpuszczalne

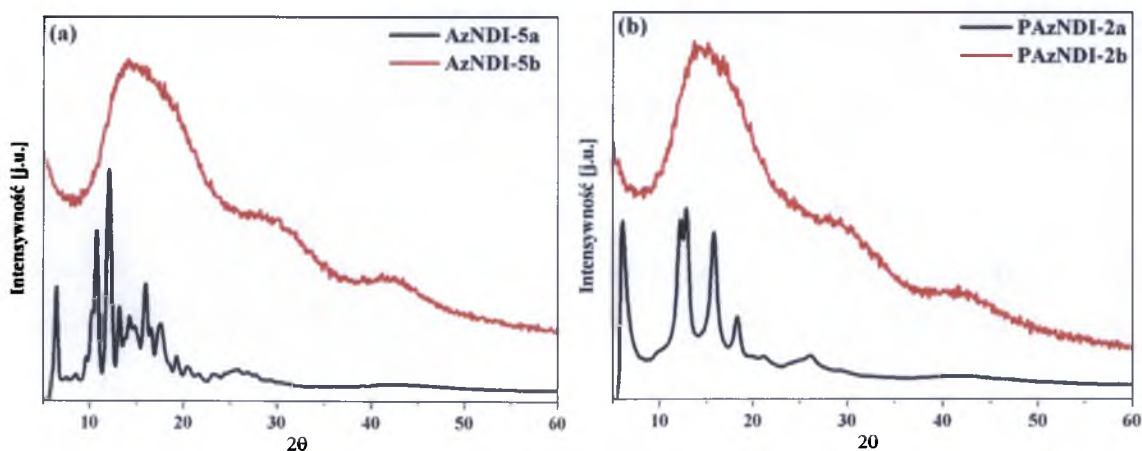
w chloroformie. Najtrudniej rozpuszczalne były PAzNDI z łącznikami naftalenowymi. Podobnie jak w przypadku poliazometin, mostki naftalenowe powodują usztywnienie struktury polimeru, co znacznie utrudnia rozpuszczalność.

Tabela 12. Rozpuszczalność PAzNDI.

| Nazwa      | Rozpuszczalnik |      |                   |                   |                                 |     |
|------------|----------------|------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-----|
|            | NMP            | DMSO | cyko-<br>heksanon | CHCl <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | THF |
| PAzNDI-1a  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-2a  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-3a  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-5a  | ±              | ±    | ±                 | ++                | ±                               | ±   |
| PAzNDI-5'a | ±              | ±    | ±                 | +                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-6a  | ±              | ±    | ±                 | +                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-1b  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-2b  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-3b  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-5b  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-5'b | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |
| PAzNDI-6b  | ±              | ±    | ±                 | ±                 | ±                               | ±   |

2,5mg/1ml. (++) rozpuszczalny w temperaturze pokojowej (+) rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (±) częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, (-) nierozpuszczalny

Różne łączniki, czyli grupy grupy znajdujące się pomiędzy pierścieniem imidowym a wiązaniem iminowym, wpływają również na strukturę nadcząsteczkową. Rysunek 48 przedstawia porównanie dyfraktogramów rentgenowskich związków otrzymanych z różnych diamin naftalendiimidowych.



Rysunek 48. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) AzNDI oraz (b) PAzNDI z mostkami fenylowymi i naftalenowymi

Wszystkie **(P)AzNDI-a** zawierające mostek fenylenowy miały charakter krystaliczny, w ich dyfraktogramach obserwowano wyraźne refleksy braggowskie. Natomiast druga grupa związków **((P)AzNDI-b)** miała charakter amorficzny, świadczy o tym szerokie amorficzne halo.

### 3.2. Badanie właściwości termicznych

Nie bez znaczenia dla zastosowań w (opto)elektronice są właściwości termiczne związków organicznych. Jednym z wymagań dla materiałów stosowanych w urządzeniach optoelektronicznych jest ich stabilność termiczna. Ma to szczególne istotnie znaczenie w przypadku OLEDów, ponieważ przyłożone napięcie powoduje powstawanie ciepła Joula<sup>10,106,219</sup>. Powstające ciepło może powodować zmniejszenie luminescencji, skrócenie czasu życia oraz przesunięcie widma emisji<sup>10</sup>. Przejścia fazowe mogą również mieć istotny wpływ na sprawność urządzeń optoelektronicznych. Np. wydzielające się ciepło może powodować wzrost kryształów, co w efekcie prowadzi do separacji faz i rozdzielenia elektrody od warstwy organicznej<sup>219</sup>. Związki organiczne stosowane w urządzeniach optoelektronicznych, powinny również charakteryzować się odpowiednio wysoką temperaturą zeszklenia ( $T_g$ ), Z drugiej strony związki małowcząsteczkowe, wykazujące cechy szkieł molekularnych w temperaturze pokojowej są interesujące pod kątem zastosowań w optoelektronice<sup>220-223</sup>. Szkla molekularne łączą w sobie właściwości amorficznych polimerów oraz łatwość otrzymywania jednolitych warstw przez rozwirowanie z rotworu, co jest trudne w przypadku związków krystalicznych. Stabilność termiczną otrzymanych związków badano metodą termogravimetryczną (TGA), tj. rejestrowano ubytek masy podczas dynamicznego ogrzewania próbki w atmosferze gazu obojętnego. Na podstawie otrzymanych termogramów wyznaczono temperatury 5 i 10% ubytku masy ( $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ) przyjmowane jako temperatury początku rozkładu termicznego), oraz pozostałość próbki po ogrzaniu do temperatury 800°C (CR, z *ang. char residue*). Temperatury maksymalnej szybkości rozkładu odczytano na podstawie krzywych różniczkowych (DTG, z *ang. differential thermogravimetric*). Ponadto, dla polimerów obliczono indeks tlenowy (LOI, z *ang. Limited Oxygen Index*) na podstawie zależności  $LOI = 17,5 + 0,4CR$ <sup>224</sup>, który służy do oceny palności polimerów. Temperaturę zeszklenia oraz temperaturę topnienia ( $T_i$ ) badano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).  $T_g$  odczytano z drugiego cyklu ogrzewania.

### 3.2.1. Stabilność termiczna

#### 3.2.1.1. Stabilność termiczna (ko)poliimidów

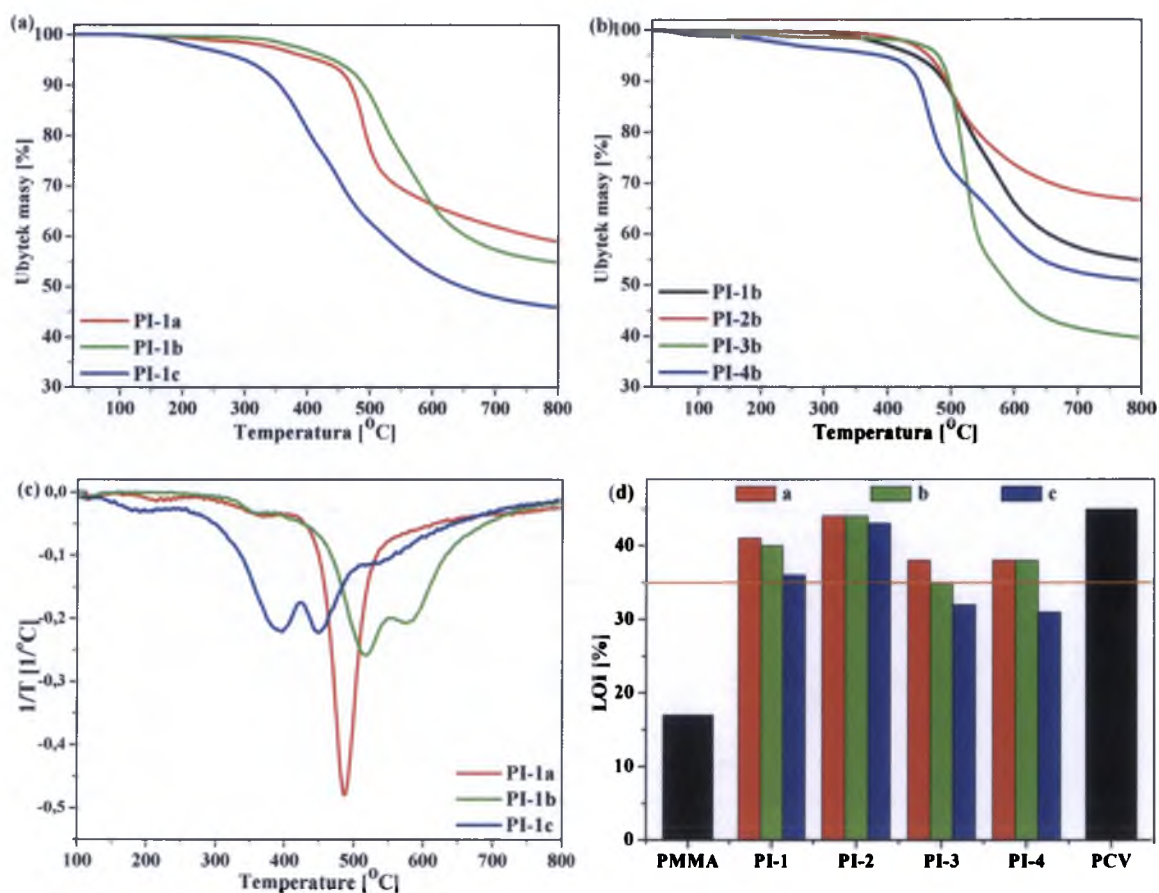
Poliimidy charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Syntezowane polimery wykazywały, na ogół, temperaturę, w której następuje 5% ubytek masy ( $T_{5\%}$ ) powyżej 300°C (tabela 13).

Tabela 13. Właściwości termiczne poliimidów.

| Symbol        | $T_{5\%}$<br>[°C] <sup>a</sup> | $T_{10\%}$<br>[°C] <sup>a</sup> | $T_{max}$<br>[°C] <sup>b</sup> | CR<br>[%] <sup>c</sup> | LOI<br>[%] <sup>d</sup> |
|---------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| <b>PI-1a</b>  | 418                            | 469                             | 486                            | 59                     | 41                      |
| <b>PI-1b</b>  | 440                            | 488                             | 515; 574                       | 55                     | 40                      |
| <b>PI-1c</b>  | 298                            | 353                             | 396; 449                       | 46                     | 36                      |
| <b>PI-2a</b>  | 370                            | 446                             | 351; 508                       | 66                     | 44                      |
| <b>PI-2b</b>  | 462                            | 491                             | 500                            | 66                     | 44                      |
| <b>PI-2c</b>  | 376                            | 419                             | 452                            | 64                     | 43                      |
| <b>PI-3a</b>  | 465                            | 477                             | 483                            | 51                     | 38                      |
| <b>PI-3b</b>  | 505                            | 516                             | 522                            | 43                     | 35                      |
| <b>PI-3c</b>  | 335                            | 380                             | 397; 496                       | 36                     | 32                      |
| <b>PI-4a</b>  | 210                            | 421                             | 463                            | 50                     | 38                      |
| <b>PI-4b</b>  | 437                            | 464                             | 463                            | 50                     | 38                      |
| <b>PI-4c</b>  | 180                            | 220                             | 300                            | 33                     | 31                      |
| <b>KPI-1a</b> | 475                            | 486                             | 492                            | 55                     | 40                      |
| <b>KPI-1b</b> | 382                            | 432                             | 487; 592                       | 52                     | 38                      |
| <b>KPI-2a</b> | 395                            | 438                             | 510                            | 59                     | 41                      |
| <b>KPI-2b</b> | 405                            | 451                             | 492                            | 51                     | 38                      |

<sup>a</sup>  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy.  
<sup>b</sup> Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu.  
<sup>c</sup> Pozostałość po podgrzaniu do 800°C w azocie. <sup>d</sup> Indeks tlenowy

Analizując wpływ budowy chemicznej na stabilność termiczną, zaobserwowano, że poliimidy otrzymane z diaminy z pierścieniem oksadiazolowym (DAO) (**PI-b**) charakteryzowały się najwyższą stabilnością termiczną ( $T_{5\%}$ , w zakresie 437 – 505°C). Natomiast obecność układu tiofenowego znacznie obniżała stabilność termiczną polimerów ( $T_{5\%}$ , w zakresie 180 – 376°C) (**PI-4c** – **PI-2c**). Przykładowe krzywe termogravimetryczne przedstawia rysunek 49a. Biorąc pod uwagę wpływ dibezwodnika użytego do polikondensacji na stabilność termiczną zaobserwowano, że najwyższe wartości  $T_{5\%}$  posiadały poliimidy zawierające imid pięcioczłonowy z mostkami eterowymi (465 – 505°C) (**PI-3**), najniższe natomiast poliamidoimidy (180 – 437°C) (**PI-4**) (rysunek 49b).



Rysunek 49. Krzywe termogravimetryczne poliimidów obrazujące (a) wpływ diaminy oraz (b) wpływ dibezwodnika użytych do polikondensacji na stabilność termiczną, (c) krzywe różniczkowe DTG, (d) obliczone wartości LOI dla poliimidów.

Podobna jest zależność pomiędzy budową chemiczną poliimidów, a pozostałością próbek po ogrzaniu do 800°C, a co za tym idzie wartością LOI. Na podstawie LOI, prawie wszystkie otrzymane poliimidy zakwalifikowano do grupy polimerów samogasnących (LOI > 35%), tzn. gasnących w krótkim czasie po usunięciu zewnętrznego źródła ognia<sup>224</sup>. Obecność tiofenu z podstawnikami estrowymi w łańcuchu polimeru powoduje obniżenie parametrów termicznych. Tylko poliimidy 5-członowe zawierające w swojej strukturze tiofen (PI-3,4c), miały LOI poniżej 35%. Najwyższe pozostałości próbki wykazywały poliimidy otrzymane z dibezwodnika naftalenowego z mostkami karbonyłowymi (PI-2), a LOI dla tych związków było zbliżone do poli(chloru winyłu)<sup>225</sup> (rysunek 49d).

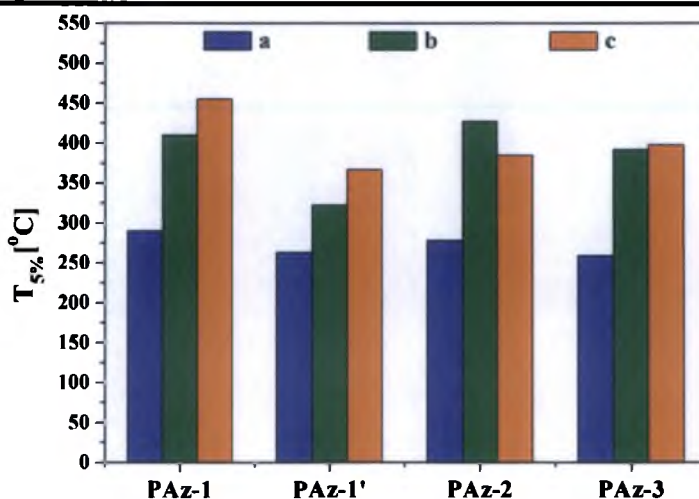
### 3.2.1.2. Stabilność termiczna (poli)azometin

Właściwości termiczne diamin z wiązaniem iminowym, azometin oraz poliazometin zebrano w tabeli 14.

Tabela 14. Właściwości termiczne (poli)azometin.

| Nazwa   | T <sub>5%</sub><br>[°C] <sup>a</sup> | T <sub>10%</sub><br>[°C] <sup>a</sup> | T <sub>max</sub><br>[°C] <sup>b</sup> | CR<br>[%] <sup>c</sup> |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| DA-1    | 204                                  | 271                                   | 195; 279; 378                         | 43                     |
| DA-2    | 255                                  | 278                                   | 274; 389; 455                         | 39                     |
| DA-3    | 265                                  | 282                                   | 280; 381                              | 30                     |
| Az-1b   | 430                                  | 440                                   | 457; 555                              | 31                     |
| Az-1c   | 351                                  | 423                                   | 366; 570                              | 40                     |
| Az-1d   | 407                                  | 424                                   | 435; 530                              | 28                     |
| Az-1e   | 440                                  | 457                                   | 482; 558                              | 34                     |
| PAz-1a  | 290                                  | 328                                   | 309; 585                              | 56                     |
| PAz-1'a | 263                                  | 317                                   | 350; 580                              | 53                     |
| PAz-2a  | 278                                  | 327                                   | 380; 475                              | 48                     |
| PAz-3a  | 259                                  | 294                                   | 262; 406                              | 32                     |
| PAz-1f  | 303                                  | 345                                   | 668; 478                              | 50                     |
| PAz-1g  | 297                                  | 331                                   | 410                                   | 44                     |
| PAz-1b  | 410                                  | 445                                   | 424; 579                              | 63                     |
| PAz-1'b | 322                                  | 415                                   | 412; 575                              | 69                     |
| PAz-2b  | 427                                  | 446                                   | 468                                   | 47                     |
| PAz-3b  | 392                                  | 400                                   | 410                                   | 27                     |
| PAz-1c  | 455                                  | 527                                   | 515; 582                              | 67                     |
| PAz-1'c | 367                                  | 518                                   | 500; 592                              | 71                     |
| PAz-2c  | 385                                  | 444                                   | 483                                   | 53                     |
| PAz-3c  | 398                                  | 404                                   | 413                                   | 27                     |

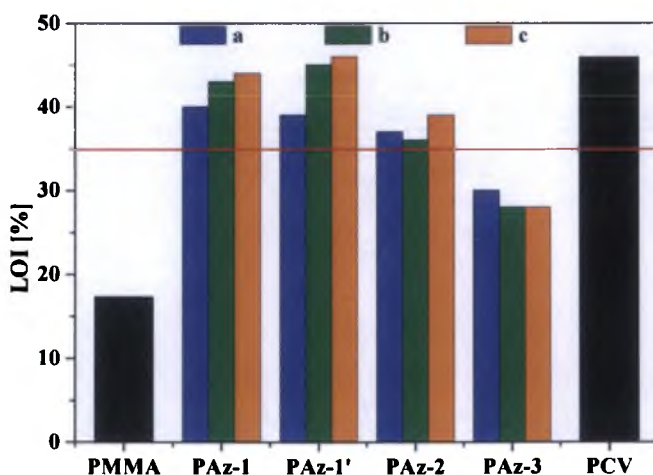
<sup>a</sup> T<sub>5%</sub>, T<sub>10%</sub> temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy.  
<sup>b</sup> Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu. <sup>c</sup> Pozostałość po podgrzaniu do 800°C w azocie.



Rysunek 50. Wpływ diamin użytej do syntezy na stabilność termiczną poliazometin.



Zarówno azometyny i poliazometyny charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Najniższe  $T_{5\%}$  wykazywały diaminy z wiązaniem iminowym (w zakresie 204 – 265°C), może być to również związane z obecnością tiofenu z podstawnikami estrowymi, który, podobnie jak w przypadku poliimidów, powoduje obniżenie stabilności termicznej. Podobny wpływ grupy tiofenowej, jak w przypadku poliimidów, zaobserwowano również w przypadku stabilności termicznej poliazometin, tj. PAz otrzymane z DAT wykazywały znacznie niższe temperatury początku rozkładu od pozostałych polimerów (rysunek 50), a nawet niższą od związków małowcząsteczkowych. Na ogół polimery liniowe były stabilniejsze niż polimery rozgałęzione, czyli PAz-1 posiadały wyższe wartości  $T_{5\%}$  niż PAz-1' (rysunek 50). Analizując wpływ budowy chemicznej dialdehydu zastosowanego do syntezy, zauważyć można, że na ogół poliiminy otrzymane z aldehydu 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowego, ze względu na obecność w cząsteczce podstawników alkoksylowych, charakteryzują się niską stabilnością termiczną, natomiast obecność trifenyloaminy prowadzi do jej wzrostu. Szczególnie widoczne jest to w porównaniu stabilności PAz-2a ( $T_{5\%} = 278^\circ\text{C}$ ) i PAz-3a ( $T_{5\%} = 259^\circ\text{C}$ ) z odpowiadającymi im kopolimerami zawierającymi trifenyloaminę obok karbazolu (PAz-1f  $T_{5\%} = 303^\circ\text{C}$ ) lub fenylu z podstawnikami alifatycznymi (PAz-1g  $T_{5\%} = 297^\circ\text{C}$ ). Podobnie jak wcześniej opisane poliimidy, większość otrzymanych PAz można zakwalifikować do grupy polimerów samogasnących. Rysunek 51 przedstawia zależność obliczonej wartości LOI od struktury poliazometin.



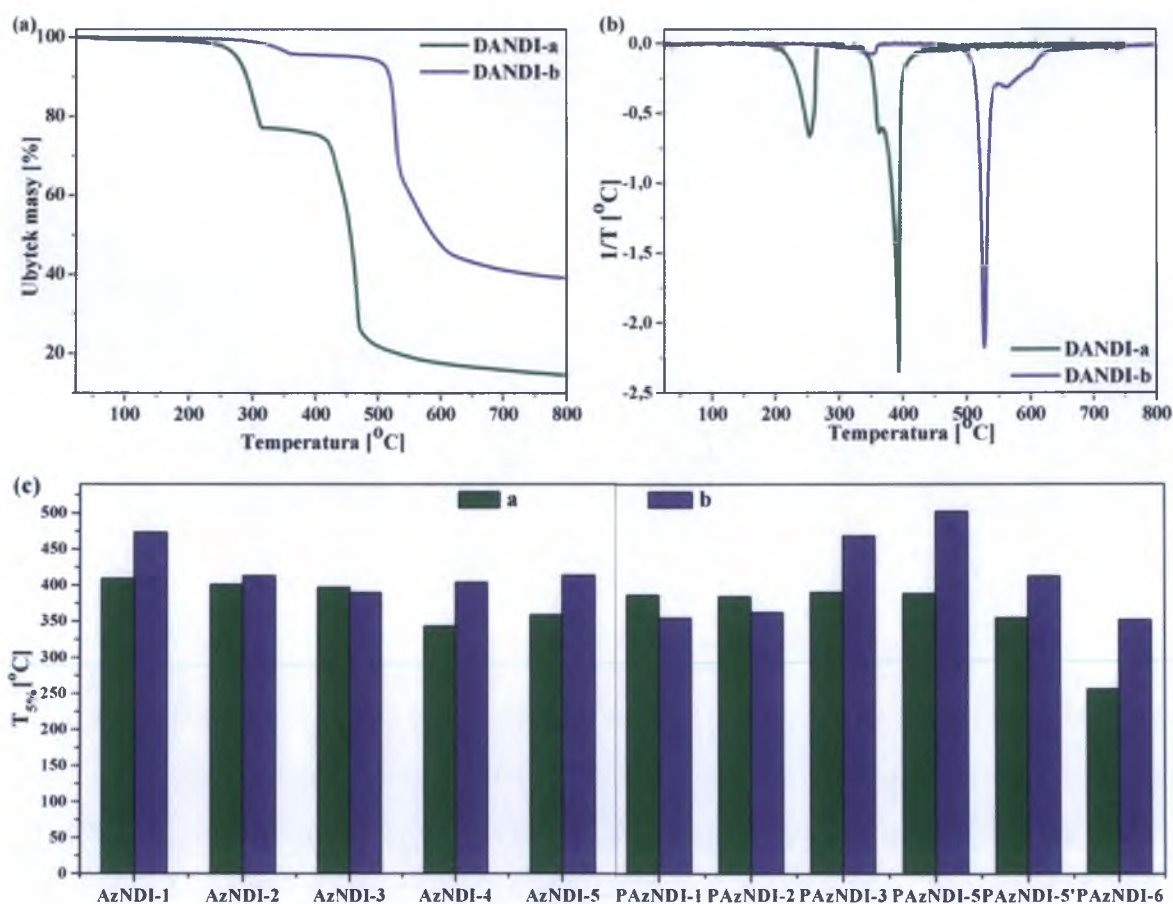
Rysunek 51. Wpływ struktury PAz na obliczone wartości LOI.

Indeks tlenowy poniżej 35% obserwowano tylko dla poliimin otrzymanych z dialdehydu tereftalowego z podstawnikami alifatycznymi (PAz-3 LOI w zakresie 28 – 30%).

Natomiast najniższą palnością charakteryzowały się polimery zawierające w swojej strukturze tryfenyloaminę (39 – 46%). Można również zauważyć, że polimery rozgałęzione wykazywały podobną pozostałość próbki w 800°C, jak odpowiadające im polimery liniowe.

### 3.2.1.3. Stabilność termiczna (poli)azometinodiimidów

Diaminy **DANDI-a,b** wykazywały wielostopniowy rozkład termiczny (rysunek 52a). Obliczono, że pierwszy etap rozkładu **DANDI-a** związany z 25% ubytkiem masy, odpowiada utracie grup aminowych oraz grup metylowych. Natomiast **DANDI-b** traci jedynie około 4,5% masy, które stanowią dwie grupy aminowe. Analizując dane przedstawione na rysunku 52a można również zauważyć, że **DANDI-b** jest bardziej stabilna termicznie ( $T_{5\%} = 467^\circ\text{C}$ ) aniżeli **DANDI-a** ( $T_{5\%} = 295^\circ\text{C}$ ).



Rysunek 52. (a) Krzywe termograwimetryczne oraz (b) krzywe DTG dla diamin DANDI, (c)  $T_{5\%}$  dla (P)AzNDI.

Podobną zależność stwierdzono także w przypadku pozostałych związków otrzymanych z tych diamin (tabela 15). W większości przypadków  $T_{5\%}$ , związków zawierających naftalen (**AzNDI-b** i **PAzNDI-b**) były wyższe, aniżeli odpowiadających im związków z pierścieniem fenylowym (**AzNDI-a** i **PAzNDI-a**) (rysunek 52c).

Tabela 15. Właściwości termiczne AzNDI.

| Nazwa             | $T_{5\%}$<br>[°C] <sup>a</sup> | $T_{10\%}$<br>[°C] <sup>a</sup> | $T_{max}$<br>[°C] <sup>b</sup> | CR<br>[%] <sup>c</sup> | LOI<br>[%] <sup>d</sup> |
|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| <b>DANDI-a</b>    | 295                            | 287                             | 325;460                        | 14                     |                         |
| <b>AzNDI-1a</b>   | 409                            | 417                             | 436                            | 12                     |                         |
| <b>AzNDI-2a</b>   | 401                            | 409                             | 420                            | 31                     |                         |
| <b>AzNDI-3a</b>   | 397                            | 403                             | 425                            | 33                     |                         |
| <b>AzNDI-4a</b>   | 343                            | 395                             | 414                            | 44                     |                         |
| <b>AzNDI-5a</b>   | 359                            | 416                             | 440                            | 15                     |                         |
| <b>DANDI-b</b>    | 467                            | 518                             | 353; 563                       | 39                     |                         |
| <b>AzNDI-1b</b>   | 473                            | 524                             | 553                            | 60                     |                         |
| <b>AzNDI-2b</b>   | 413                            | 472                             | 406; 565                       | 55                     |                         |
| <b>AzNDI-3b</b>   | 390                            | 472                             | 409; 540                       | 59                     |                         |
| <b>AzNDI-4b</b>   | 404                            | 487                             | 408; 553                       | 62                     |                         |
| <b>AzNDI-5b</b>   | 414                            | 450                             | 510                            | 50                     |                         |
| <b>PAzNDI-1a</b>  | 386                            | 397                             | 406                            | 33                     | 31                      |
| <b>PAzNDI-2a</b>  | 384                            | 397                             | 420                            | 43                     | 35                      |
| <b>PAzNDI-3a</b>  | 392                            | 402                             | 430                            | 48                     | 37                      |
| <b>PAzNDI-5a</b>  | 388                            | 412                             | 445                            | 37                     | 32                      |
| <b>PAzNDI-5'a</b> | 355                            | 390                             | 430                            | 42                     | 34                      |
| <b>PAzNDI-6a</b>  | 256                            | 395                             | 420                            | 46                     | 36                      |
| <b>PAzNDI-1b</b>  | 355                            | 394                             | 470                            | 46                     | 36                      |
| <b>PAzNDI-2b</b>  | 362                            | 495                             | 555                            | 58                     | 41                      |
| <b>PAzNDI-3b</b>  | 468                            | 483                             | 485                            | 52                     | 38                      |
| <b>PAzNDI-5b</b>  | 502                            | 525                             | 546                            | 65                     | 44                      |
| <b>PAzNDI-5'b</b> | 412                            | 494                             | 515                            | 54                     | 39                      |
| <b>PAzNDI-6b</b>  | 353                            | 465                             | 491                            | 50                     | 38                      |

<sup>a</sup>  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy. <sup>b</sup> Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu. <sup>c</sup> Pozostałość po podgrzaniu do 800°C w azocie. <sup>d</sup> Indeks tlenowy

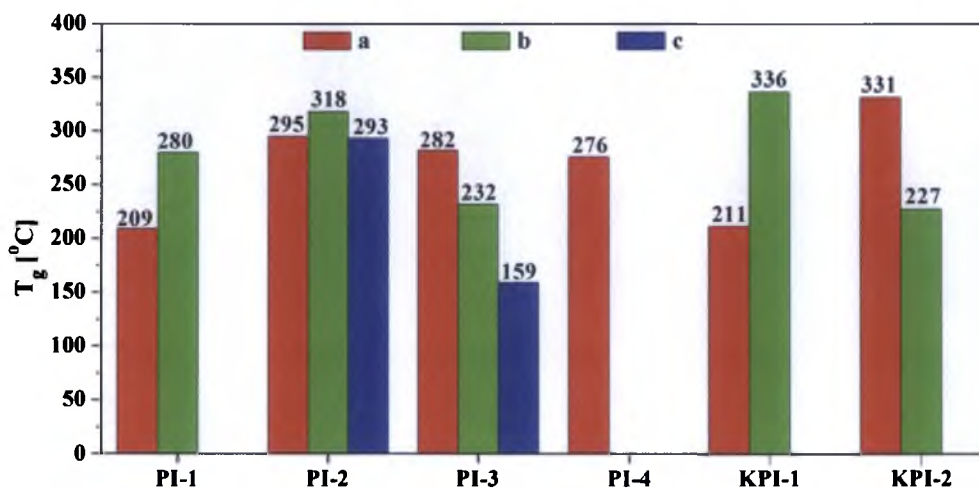
W przypadku związków małowartościowych, najwyższą stabilnością termiczną charakteryzowały się AzNDI zakończone pierścieniami fenyłowymi (**AzNDI-1a**:  $T_{5\%} = 409^{\circ}\text{C}$  oraz **AzNDI-1b**:  $T_{5\%} = 473^{\circ}\text{C}$ ) oraz tiofenowymi (**AzNDI-2a**:  $T_{5\%} = 401^{\circ}\text{C}$  oraz **AzNDI-2b**:  $T_{5\%} = 413^{\circ}\text{C}$ ). Najniższe  $T_{5\%}$  obserwowano natomiast dla związków zakończonych pierścieniami EDOT (**AzNDI-4a**:  $T_{5\%} = 343^{\circ}\text{C}$  oraz **AzNDI-4b**:  $T_{5\%} = 404^{\circ}\text{C}$ ). Porównując stabilność termiczną związków małowartościowych i odpowiadających im polimerów, w większości przypadków, można zauważyć, że temperatury początku rozkładu dla **PAzNDI** są niższe niż dla **AzNDI**. Tylko w przypadku

związków zawierających trifenyloaminę polimery liniowe były bardziej trwałe niż związki małowczątkowe. Podobnie jak w przypadku poliazometin, również **PAzNDI** rozgałęzione charakteryzowały się niższą stabilnością termiczną (**PAzNDI-5'a**:  $T_{5\%} = 355^{\circ}\text{C}$ , **PAzNDI-5'b**:  $T_{5\%} = 412^{\circ}\text{C}$ ) aniżeli polimery liniowe (**PAzNDI-5a**:  $T_{5\%} = 388^{\circ}\text{C}$ , **PAzNDI-5b**:  $T_{5\%} = 502^{\circ}\text{C}$ ). Nie zauważono natomiast wpływu budowy łańcuch polimerowego na palność, podobnie jak w przypadku poliazometin.

### 3.2.2. Badania właściwości termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej

#### 3.2.2.1. Temperatura zeszklenia (ko)poliimidów

Większość badanych PI dawała podobne profile DSC, tj. nie obserwowano pików endotermicznych wskazujących na temperatury topnienia. W termogramach DSC pozostałych polimerów widoczne były wyraźne przejścia szkliste, co również potwierdza amorficzny charakter otrzymanych PI (za wyjątkiem **PI-1c**, **PI-4b** i **PI-4c**).



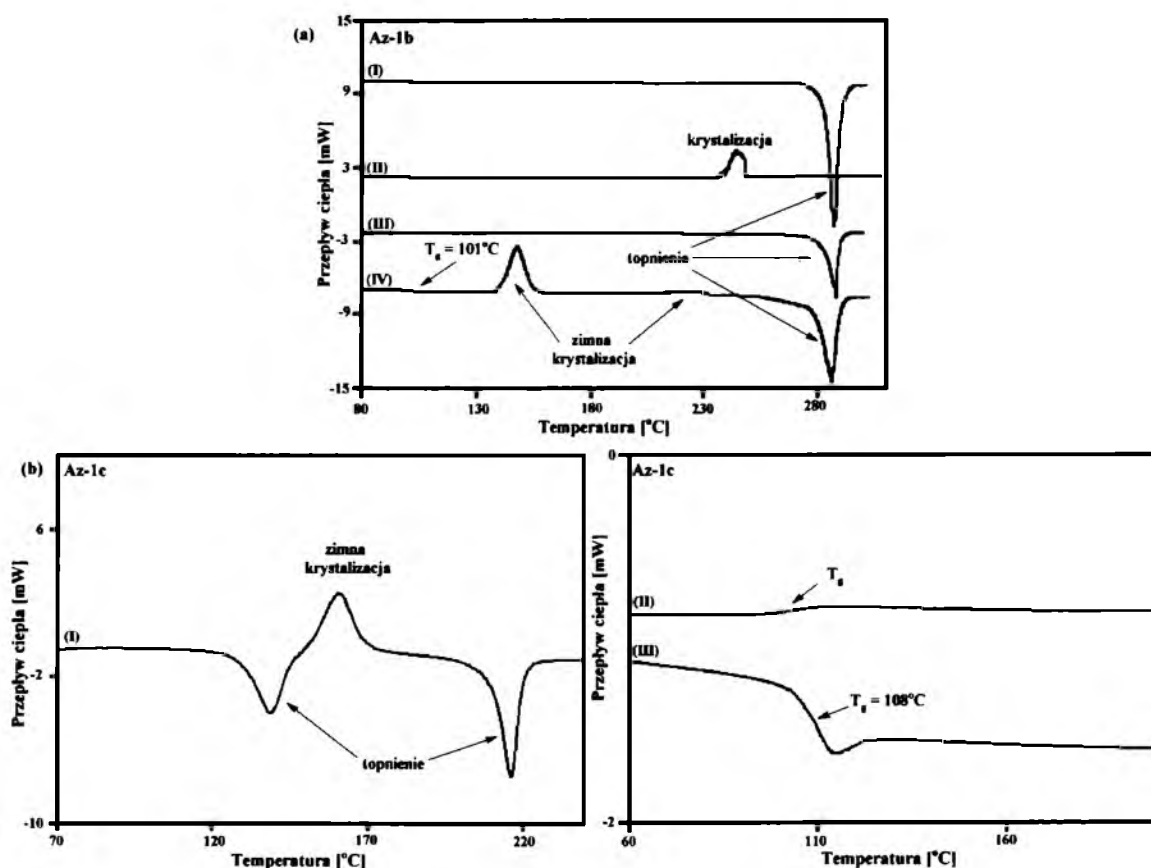
Rysunek 53. Temperatury zeszklenia dla (K)PI odczytane z 2-go biegu ogrzewania.

Wartości  $T_g$  (rysunek 53) odczytano z termogramów DSC drugiego cyklu ogrzewania, aczkolwiek, w wielu przypadkach przejście szkliste obserwowano już podczas pierwszego cyklu.  $T_g$  dla poliimidów mieściły się w zakresie od  $159^{\circ}\text{C}$  do  $336^{\circ}\text{C}$ . Na ogół, najniższe temperatury zeszklenia posiadały polimery otrzymane z dibenzodnia ftalowego z mostkami eterowymi (**PI-3** w zakresie  $159 - 282^{\circ}\text{C}$ ). Dla **PI-3c**, dla którego wyznaczono również najmniejszą wartość lepkości zredukowanej, co może wskazywać na mniejszy

ciężar cząsteczkowy, wykazywał najniższą  $T_g$  (159°C). W przypadku KPI, większe wartości  $T_g$  zarejestrowano dla polimerów o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, tj. dla KPI-1b i KPI-2a  $T_g$  i  $\eta_{red}$  wynosiły odpowiednio 336°C i 0,26 dl/g, oraz 331°C i 0,17 dl/g.

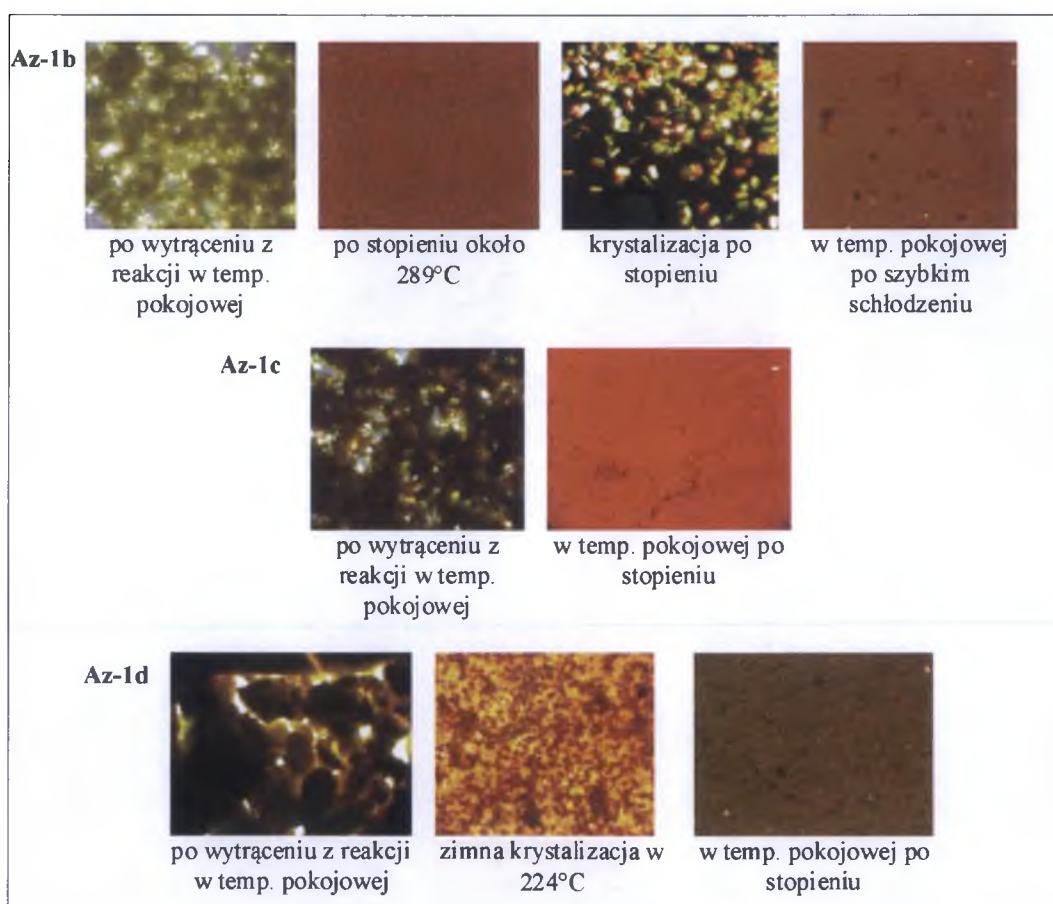
### 3.2.2.2. Temperatury topnienia i zeszklenia (poli)azometin

Kolejna grupa związków, (poli)azometiny, wykazywała bardzo zróżnicowane zachowanie. Przeprowadzone badania DSC azometin i diamin z wiązaniem iminowym wykazały że są one szklami molekularnymi (za wyjątkiem DA-3), czyli wykazywały one  $T_g^{221}$ . Termogram DSC dla Az-1b przedstawiono na rysunku 54a.



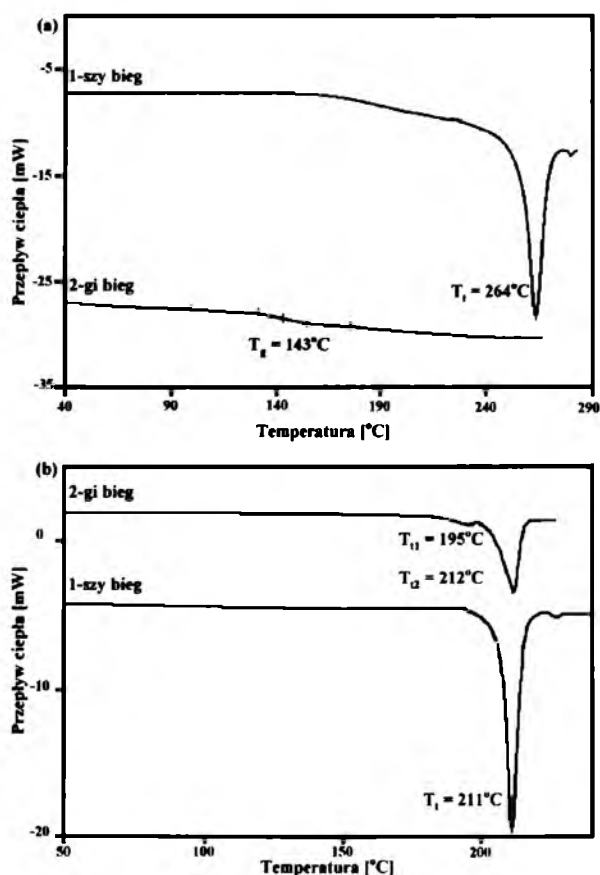
Rysunek 54. Termogramy DSC (a) Az-1b rejestrowane podczas (I) pierwszego cyklu ogrzewania (20°C/min), (II) chłodzenia (5°C/min), (III) drugiego cyklu ogrzewania 5°C/min, (IV) ogrzewania 20°C/min po szybkim chłodzeniu (b) Az-1c rejestrowane podczas (I) pierwszego cyklu ogrzewania (20°C/min), (II) chłodzenia (5°C/min) i (III) drugiego cyklu ogrzewania (20°C/min).

W pierwszym biegu ogrzewania ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) obserwuje się jeden endotermiczny pik przy  $288^{\circ}\text{C}$ , odpowiadający temperaturze topnienia. Podczas chłodzenia ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) zaobserwowano egzotermiczny proces krystalizacji w temperaturze  $245^{\circ}\text{C}$ . W wyniku ponownego ogrzewania ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) po schłodzeniu zaobserwowano topnienie w temperaturze  $289^{\circ}\text{C}$ . Stopiona próbka została szybko schłodzona za pomocą ciekłego azotu i podczas kolejnego ogrzewania zaobserwowano  $T_g$  w temperaturze  $108^{\circ}\text{C}$ , po której nastąpiła zimna krystalizacja (z ang. *cold crystallization*) ( $147^{\circ}\text{C}$  i  $223^{\circ}\text{C}$ ) i następnie topnienie ( $287^{\circ}\text{C}$ ). Takie zachowanie świadczy o silnych zdolnościach **Az-1b** do krystalizacji, których nie wykazywały pozostałe azometiny. Podczas pierwszego ogrzewania ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) **Az-1c** w temperaturze  $139^{\circ}\text{C}$  obserwowano endoterme, po której następowała zimna krystalizacja w temperaturze  $161^{\circ}\text{C}$ , oraz kolejne topnienie przy  $216^{\circ}\text{C}$ . W drugim biegu ogrzewania, po powolnym ochłodzeniu ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) obserwowano zeszklenie w temp  $101^{\circ}\text{C}$  (rysunek 54b).



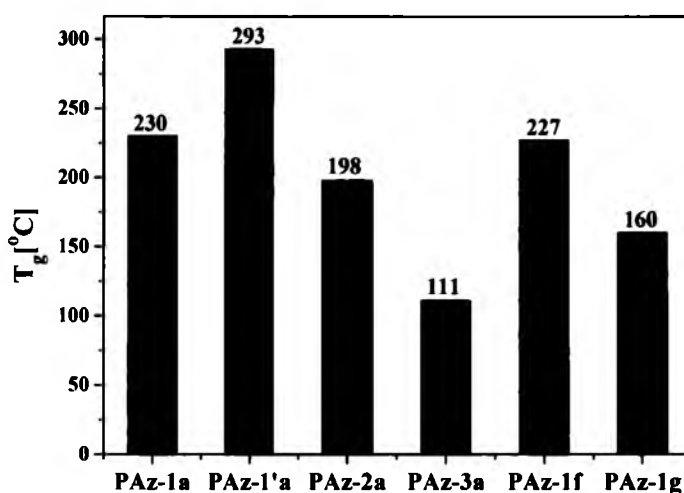
Rysunek 55. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla azometin.

Podobne zachowanie wykazywała **Az-1d**, w pierwszym biegu ogrzewania temperaturę zeszklenia obserwowano przy 136°C, po której następowała zimna krystalizacja (224°C) oraz topnienie (269°C). W drugim biegu ogrzewania, po schłodzeniu obserwowano tylko zeszklenie (139°C). W termogramach DSC azometyny **Az-1e** obserwowano wyłącznie zeszklenie ( $T_g = 222^\circ\text{C}$ ) zarówno w pierwszym i drugim biegu ogrzewania. Właściwości te potwierdzono również obserwacjami przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego (POM) (rysunek 55). W termogramach DSC diamin **DA-1,2**, podczas pierwszego biegu ogrzewania obserwowano tylko jeden endotermiczny pik, odpowiadający  $T_i$ , przy temperaturze, odpowiednio 264°C (**DA-1**) oraz 187°C (**DA-2**), natomiast w drugim biegu obserwowano tylko  $T_g$  (**DA-1**:  $T_g = 146^\circ\text{C}$ , **DA-2**:  $T_g = 98^\circ\text{C}$ ). W przypadku **DA-3**, w obu biegach ogrzewania zarejestrowano tylko temperaturę topnienia, przy czym, podczas pierwszego ogrzewania widoczny był jeden pik endotermiczny (211°C), natomiast, w drugim biegu zaobserwowano dwie  $T_i$ , odpowiednio przy 195°C i 212°C. Rysunek 56 przedstawia termogramy DSC diamin **DA-1** i **DA-3**.



Rysunek 56. Termogramy DSC diamin (a) **DA-1** oraz (b) **DA-3** (20°C/min).

W przypadku poliazometin, temperaturę topnienia odnotowano tylko dla polimerów **PAz-3b** ( $T_g = 209^\circ\text{C}$ ) i **PAz-3c** ( $T_g = 329^\circ\text{C}$ ) zawierających fenyl z podstawnikami alkoksylowymi, nie obserwowano natomiast  $T_g$ . Natomiast polimery **PAz-2b** i **c** nie wykazywały  $T_g$  i  $T_t$  w zadanym zakresie pomiarowym. Takie zachowanie może wynikać z wysokiej sztywności łańcucha polimerowego, w którym  $T_g$  może wstąpić poza zakresem pomiarowym. Dla pozostałych polimerów, w termogramach DSC rejestrowano tylko  $T_g$ , która mieściła się w zakresie od  $111^\circ\text{C}$  do  $295^\circ\text{C}$ . Analizując wpływ budowy chemicznej diaminy zastosowanej do syntezy, można zauważyć, że PAz otrzymane z niesymetrycznej diaminy 1,5-naftalenowej wykazywały najwyższą  $T_g$ , (**PAz-1c**:  $T_g = 244^\circ\text{C}$ , **PAz-1'a**:  $T_g = 295^\circ\text{C}$ ) natomiast najniższe  $T_g$  obserwowano dla PAz otrzymanych z symetrycznej diaminy 1,4-naftalenowej (**PAz-1c**:  $T_g = 162^\circ\text{C}$ , **PAz-1'c**:  $T_g = 189^\circ\text{C}$ ). Wpływ budowy chemicznej zastosowanych do reakcji dialdehydów przedstawiono na rysunku 57.



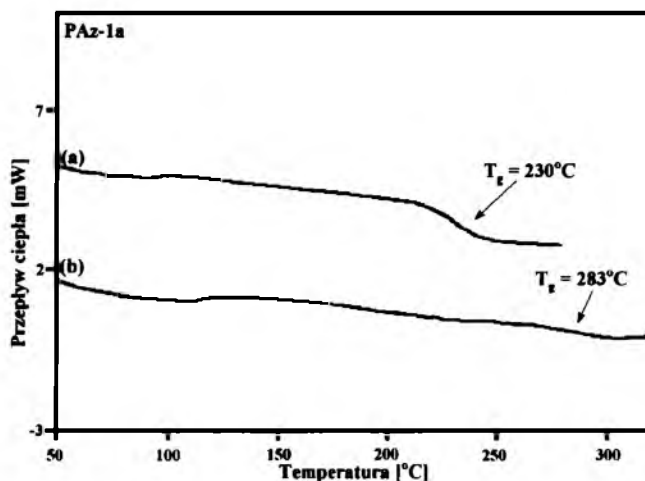
Rysunek 57. Wpływ budowy chemicznej dialdehydu na temperaturę zeszklenia poliazometin.

Najniższe  $T_g$  wykazywały poliazometiny otrzymane z 2,5-bis(oktyloksy)tereftaldehydu (**PAz-3a**:  $T_g = 111^\circ\text{C}$ ), natomiast wprowadzenie do łańcucha polimerowego jednostek trifenyloaminy powoduje znaczny wzrost  $T_g$  (**PAz-1a**:  $T_g = 230^\circ\text{C}$ , **PAz-1'a**:  $T_g = 293^\circ\text{C}$ ). Szczególnie widoczne jest to w przypadku kopolimerów, np. kopolimer **PAz-1g**, pomimo mniejszego ciężaru cząsteczkowego w porównaniu z **PAz-3a**, posiada  $T_g$  wyższą o  $50^\circ\text{C}$  (**PAz-1g**:  $T_g = 160^\circ\text{C}$ ). W przypadku poliazometin zawierających karbazol,  $T_g$  kopolimeru (**PAz-1f**:  $T_g = 227^\circ\text{C}$ ) była wyższa o około  $30^\circ\text{C}$  (**PAz-2a**:  $T_g = 198^\circ\text{C}$ ). W tym wypadku może być to również związane z nienznacznie większą  $M_w$  **PAz-1f** w porównaniu z **PAz-**



2a. Ponadto, można zauważyć, że polimery rozgałęzione wykazywały wyższą  $T_g$  w porównaniu z polimerami liniowymi.

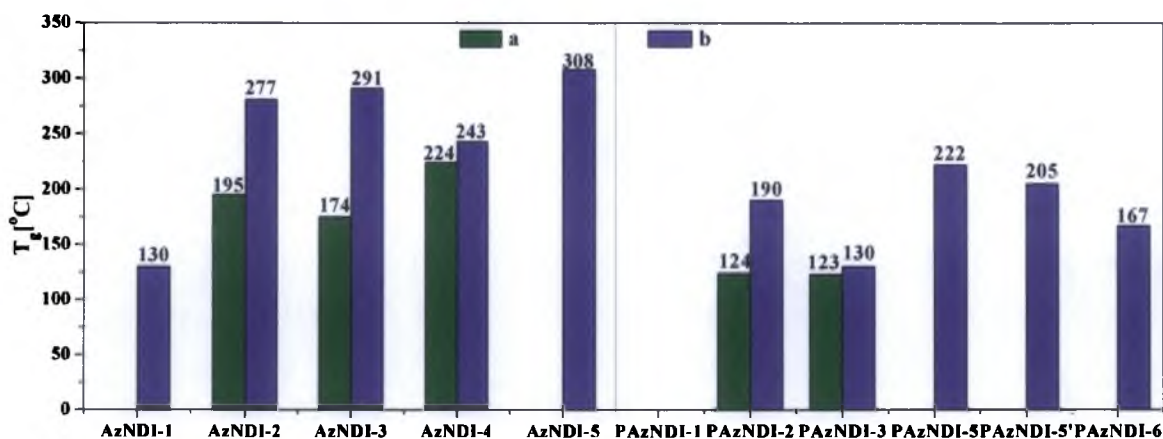
Dla polimeru **PAz-1a**, o różnych ciężarach cząsteczkowych, zarejestrowano wzrost  $T_g$  wraz ze wzrostem  $M_w$  (rysunek 58). Jest to związane z tym, że otrzymane związki są oligomerami.



Rysunek 58. Termogramy DSC dla **PAz-1a** o różnych ciężarach cząsteczkowych (czas syntezy (a) 24 godzin, (b) 48 godzin).

### 3.2.2.3. Temperatury zeszklenia (poli)azometinodiimidów

**AzNDI-b**, zawierające łącznik naftalenowy pomiędzy diimidem i wiązaniem iminowym, wykazywały większą zdolność do tworzenia stanu szklistego niż **AzNDI-a**. W pierwszym biegu ogrzewania  $T_g$  obserwowano w 130°C, 280°C, 291°C i 247°C dla odpowiednio **AzNDI-1b**, **AzNDI-2b**, **AzNDI-3b** i **AzNDI-4b**. Dla **AzNDI-5b**  $T_g$  zarejestrowano przy temperaturze 308°C w drugim biegu. Wynika to z amorficzności tych materiałów, potwierdzonej również metodą X-ray. W przypadku związków krystalicznych, tj. **AzNDI-a**,  $T_g$  zarejestrowano tylko w przypadku tych które zawierały pochodne tiofenu (**AzNDI-2a**: 195°C; **AzNDI-3a**: 174°C; **AzNDI-4a**: 224°C). Temperatury zeszklenia **AzNDI** i **PAzNDI** przedstawiono na rysunku 59.



Rysunek 59. Temperatury zeszklenia AzNDI odczytane z 2-go cyklu ogrzewania.

Spośród PAzNDI z łącznikami tertametylofenyłowymi tylko **PAzNDI-2a** i **PAzNDI-3a** zawierające odpowiednio tiofen i bitiofen wykazywały  $T_g$  w drugim cyklu ogrzewania, odpowiednio w 124°C i 123°C. Natomiast w termogramach DSC polimerów z łącznikiem naftalenowym (za wyjątkiem **PAzNDI-1b**)  $T_g$  obserwowano w pierwszym cyklu, w 190°C, 130°C, 172 °C, 205°C, 167°C dla odpowiednio **PAzNDI-2b**, **PAzNDI-3b**, **PAzNDI-5b**, **PAzNDI-5'b**, **PAzNDI-6b**.  $T_g$  dla **(P)AzNDI-b** były wyższe od  $T_g$  dla **(P)AzNDI-a**. Temperaturę topnienia w zadanym zakresie pomiarowym, obserwowano tylko dla **AzNDI-2b** ( $T_t = 377^\circ\text{C}$ ) zarówno w pierwszym i drugim biegu ogrzewania.

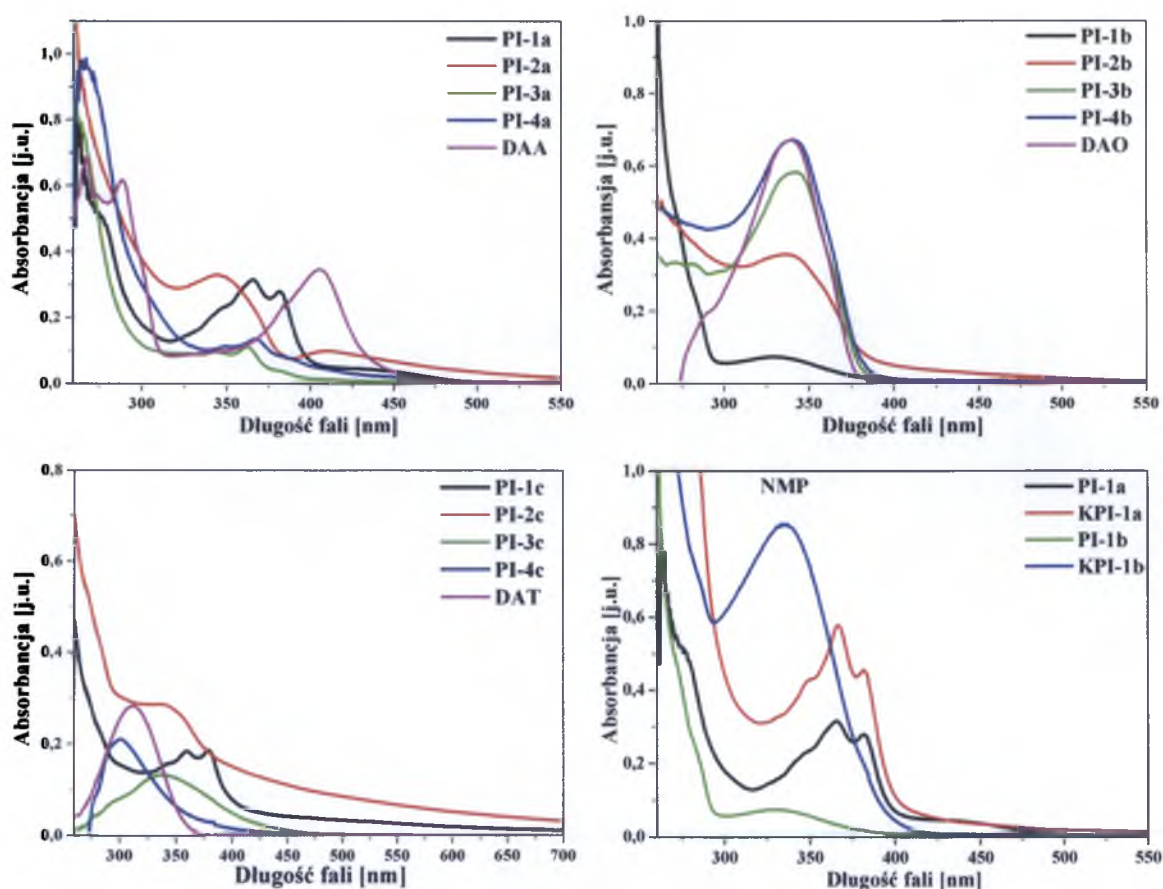
### 3.3. Badanie właściwości optycznych

Ważnym elementem dla związków, które mogą mieć zastosowanie w optoelektronice są ich właściwości optyczne. Właściwości te można modyfikować stosując zasady inżynierii molekularnej, czyli poprzez zmianę budowy chemicznej oraz supramolekularnej np. poprzez domieszkowanie. Właściwości optyczne, czyli absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-vis otrzymanych związków badano w roztworze w dwóch rozpuszczalnikach znacznie różniących się polarnością, tj. NMP ( $\epsilon = 33,00$ ) oraz  $\text{CHCl}_3$  ( $\epsilon = 4,81$ ). Ponadto, właściwości fotoluminescencyjne badano także w ciele stałym w postaci blend z PMMA. Inertny polimer często stosuje się jako matrycę w badaniach spektroskopowych i elektronicznych związków do zastosowań w OLED<sup>226-228</sup> i OPV<sup>229,230</sup>. W diodach elektroluminescencyjnych stosowanie matrycy służy zwiększeniu elektroluminescencji, dzięki efektowi rozcieńczenia i zmniejszeniu oddziaływań międzycząsteczkowych<sup>226</sup>. W przypadku ogniw fotowoltaicznych dodatek PMMA może spowodować homogenizację blendy, co prowadzi do zmniejszenia ilości pułapek oraz ułatwienia transportu ładunku na większe odległości, ponadto hamuje rekombinację ładunku<sup>229</sup>. Istnieje wiele czynników, które mogą wpływać na właściwości fluorescencyjne związków organicznych, głównie zależą one bezpośrednio od budowy chemicznej, a także od warunków doświadczalnych. W niniejszej pracy zbadano wpływ na właściwości emisyjne takich czynników jak: zmiana długości fali wzbudzającej ( $\lambda_{\text{wzb}}$ ), zmiana stężenia (w przypadku związków rozpuszczalnych) oraz zmiana polarności rozpuszczalnika. Właściwości emisyjne badano za pomocą pomiarów fotoluminescencyjnych (PL), tj. wzbudzając cząteczki za pomocą określonej długości fali w zakresie światła UV-vis. Właściwości emisyjne wybranych poliimidów (tj. PI zawierających akrydynę ((**K**)PI-a) i oksadiazol ((**K**)PI-b)) zbadano również po protonowaniu kwasem solnym. Protonowanie jest jedną z metod modyfikacji właściwości oraz projektowania nowych polimerów, poprzez tworzenie oddziaływań niekowalencyjnych<sup>139</sup>. Metodę tę często stosuje się dla  $\pi$ -skoniugowanych polimerów, takich jak polianilina, poliketanile i poliazometiny<sup>25,155</sup>. Obecność atomów azotu z wolną parą elektronową w tych związkach pozwala na modyfikację właściwości emisyjnych metodami inżynierii supramolekularnej.

### 3.3.1. Absorpcja w zakresie UV-vis

#### 3.3.1.1. Właściwości absorpcyjne (ko)poliimidów

W pierwszej kolejności omówiono właściwości absorpcyjne (ko)poliimidów. Rysunek 60 przedstawia widma elektronowe PI oraz diamin w roztworze w NMP. Położenie maksimów pasm absorpcji PI w roztworach zebrano w tabeli 16 Na podstawie przedstawionych widm (rysunek 60) można zauważyć, że wpływ na absorpcję (K)PI ma zarówno budowa chemiczna pierścienia imidowego jak i diaminy użytej do syntezy.



Rysunek 60. Widma absorpcyjne w zakresie UV-vis (ko)poliimidów w roztworze w NMP.

W widmach absorpcyjnych PI sześciocłonowych obserwowano charakterystyczne pasma w zakresie 340 – 380 nm pochodzące od imidu i diimidu naftalenowego, należy jednak zwrócić uwagę, że pasmo absorpcyjne NDI na charakterystyczną strukturę wibroniczną o maksimach ( $\lambda_{maks}$ ) 340, 360 i 380 nm, związaną z przejściami elektronowymi  $\pi$ - $\pi^*$  w naftalenie<sup>231</sup>. Natomiast w widmach PI pięciocłonowych pasma absorpcyjne

występowały przy wyższych energiach ( $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie 260 – 300 nm). Budowa chemiczna diaminy zastosowanej do syntezy ma istotny wpływ na kształt widm absorpcyjnych. W przypadku **PI-a** otrzymanych z Akrydyny Żółtej, obserwowane są dwa dodatkowe pasma, jedno w zakresie wysokich energii (około 275 nm, które na ogół nie jest dobrze wykształcone, a w przypadku PI fioletowych pokrywa się z absorpcją imidu), oraz drugie, szerokie pasmo niskoenergetyczne, powyżej 400 nm, często bez wykształconego maksimum. Widma **PI** zawierających oksadiazol zdominowane są przez jego pasmo absorpcyjne z maksimum przy 340 nm.

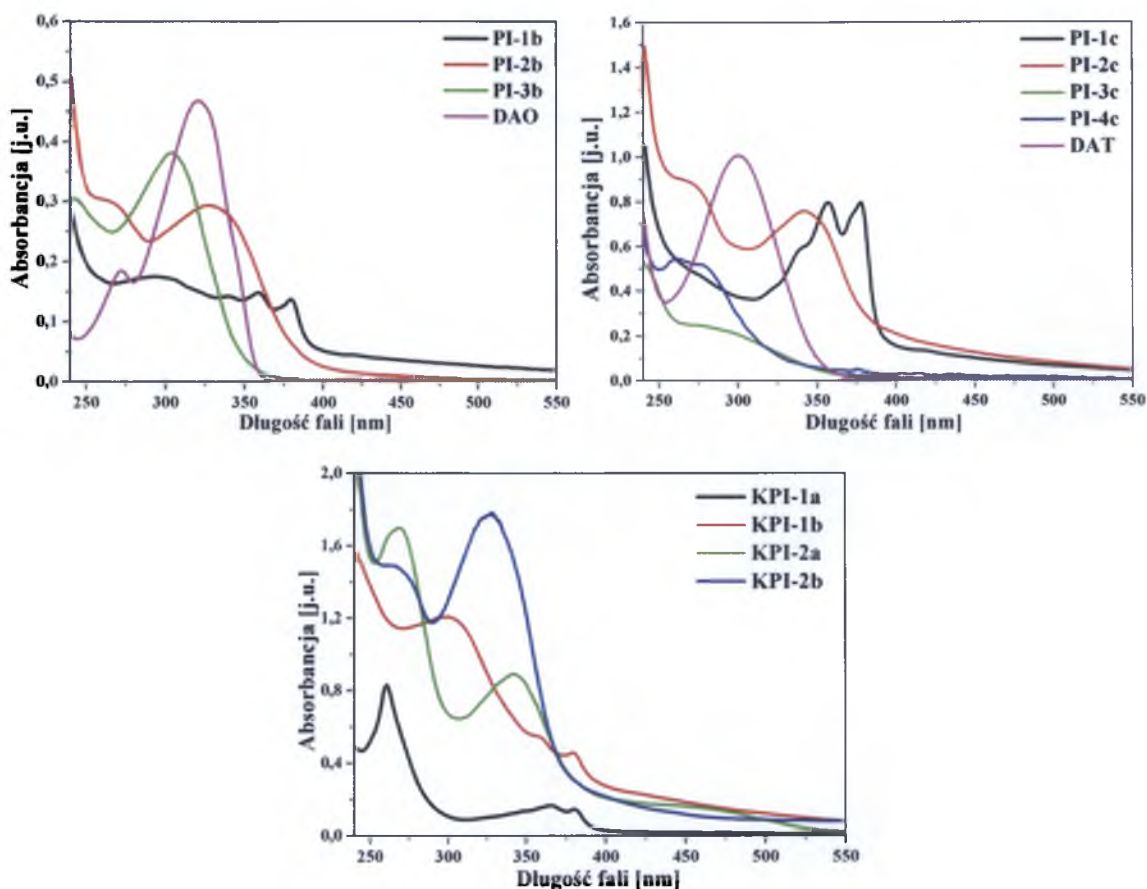
Tabela 16. Położenie maksimum pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla PI w roztworze.

| Symbol                      | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV)      |                   | Symbol                      | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV)      |                          |
|-----------------------------|--|-------------------|-----------------------------|--|--------------------------|
|                             | NMP                                    | CHCl <sub>3</sub> |                             | NMP                                    | CHCl <sub>3</sub>        |
| <b>PI-1a*</b>               | 276 (4,49)                             | 259 (4,79)        | <b>PI-2a</b>                | 345 (3,59)<br>410 (3,02)               | 259 (4,79)               |
|                             | 346 (3,58)                             | 270 (4,59)        |                             |  | 343 (3,62)               |
|                             | 365 (3,40)                             | 340 (3,65)        |                             |  | 420 (2,95)               |
|                             | 382 (3,25)                             | 360 (3,44)        |                             |  |                          |
|                             |  | 380 (3,26)        |                             |  |                          |
| <b>PI-1b</b>                | 284 (4,37)<br>330 (3,76)               | 293 (4,23)        | <b>PI-2b</b>                | 337 (3,68)                             | 266 (4,66)               |
|                             |  | 339 (3,66)        |                             |  | 326 (3,80)               |
|                             |  | 357 (3,47)        |                             |  |                          |
|                             |  | 378 (3,28)        |                             |  |                          |
| <b>PI-1c*</b>               | 340 (3,65)<br>359 (3,45)<br>379 (3,27) | 242 (5,12)        | <b>PI-2c*</b>               | 330 (3,76)                             | 266 (4,66)               |
|                             |  | 339 (3,66)        |                             |  | 341 (3,64)               |
|                             |  | 357 (3,47)        |                             |  |                          |
|                             |  | 378 (3,28)        |                             |  |                          |
| <b>PI-3a*</b>               | 266 (4,66)<br>349 (3,55)<br>366 (3,39) | 263 (4,71)        | <b>PI-4a*</b>               | 266 (4,66)<br>350 (3,54)<br>366 (3,39) |                          |
|                             |  | 349 (3,55)        |                             |  |                          |
|                             |  | 366 (3,39)        |                             |  |                          |
| <b>PI-3b</b> <sup>139</sup> | 261 (4,75)<br>306 (4,05)               |                   | <b>PI-4b</b> <sup>139</sup> | 276 (4,49)<br>342 (3,62)               |                          |
|                             |  |                   |                             |  |                          |
| <b>PI-3c*</b>               | 340 (3,65)                             | 277 (4,48)        | <b>PI-4c*</b>               | 276 (4,49)<br>300 (4,13)               | 261 (4,75)<br>278 (4,46) |
| <b>KPI-1a*</b>              | 349 (3,55)<br>366 (3,39)<br>382 (3,25) | 260 (4,77)        | <b>KPI-2a*</b>              | 330 (3,76)<br>410 (3,02)               | 269 (4,61)               |
|                             |  | 351 (3,53)        |                             |  | 341 (3,64)               |
|                             |  | 366 (3,39)        |                             |  |                          |
|                             |  | 380 (3,26)        |                             |  |                          |
| <b>KPI-1b*</b>              | 330 (3,76)                             | 299 (4,15)        | <b>KPI-2b*</b>              | 337 (3,68)                             | 268 (4,63)               |
|                             |  | 357 (3,47)        |                             |  | 328 (3,78)               |
|                             |  | 380 (3,26)        |                             |  |                          |

\*NMP:  $c \approx 1 \times 10^{-5}$  mol/l;

Porównując widma elektronowe otrzymanych kopolimerów z odpowiadającymi im poliimidami naftalenowymi (rysunek 60c) nie zaobserwowano znaczących różnic. Położenia pasma niskoenergetycznego było takie same jak dla odpowiednich PI,

zarejestrowano natomiast znaczny wzrost intensywności pasma wysokoenergetycznego, co związane jest z obecnością imidów ftalowych. Zbadano także absorpcję PI w roztworze w chloroformie (rysunek 63). Zmniejszenie polarności rozpuszczalnika spowodowało znaczne zmiany w widmach UV-vis wszystkich PI zawierających oksadiazol oraz tiofen (za wyjątkiem **PI-1b** i **c**).

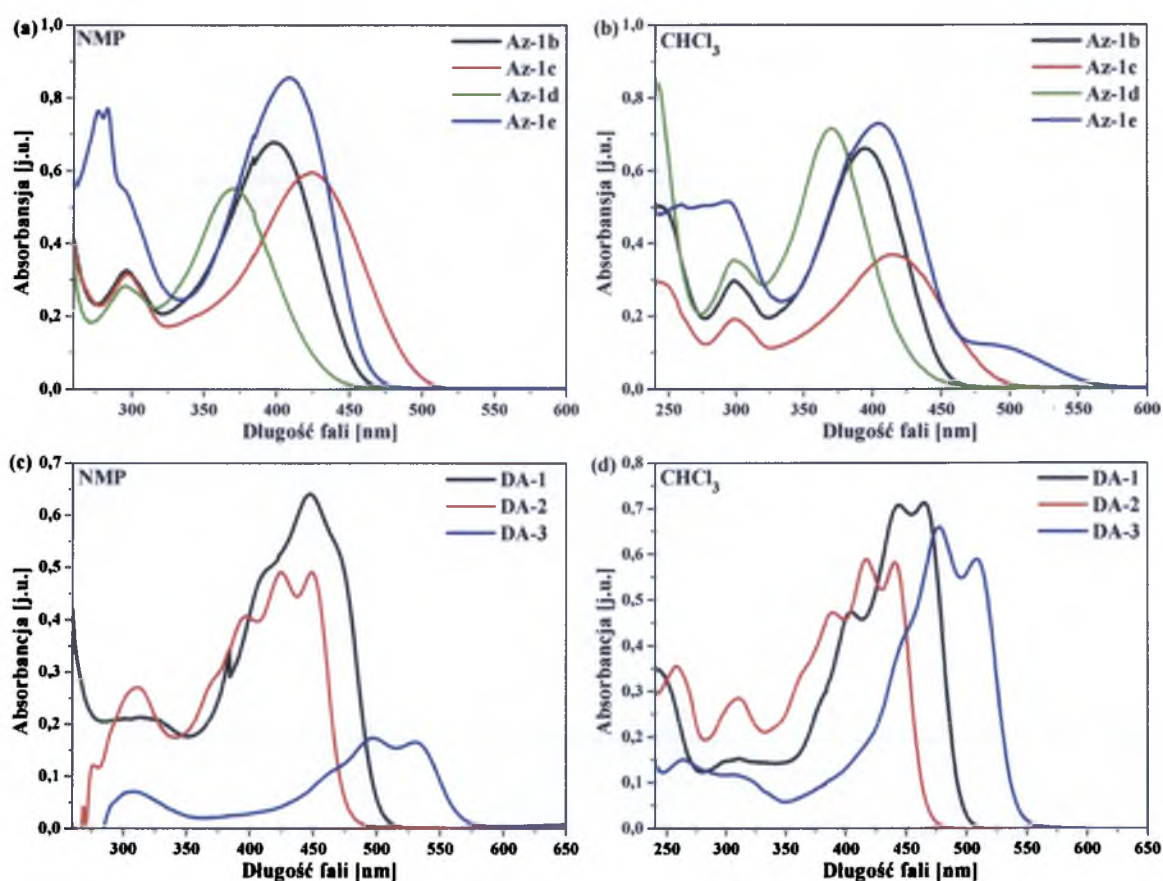


Rysunek 61. Widma absorpcyjne PI zawierających (a) oksadiazol (b) tiofen oraz (c) KPI w  $\text{CHCl}_3$ .

W większości przypadków obserwowano przesunięcie hipsochromowe pasm absorpcyjnych od 10 do 60 nm, w stosunku do widm zarejestrowanych w NMP, czyli solwatochromizm. Największe przesunięcia zaobserwowano dla PI ftalowych odpowiednio około: 20 nm dla **PI-4c**, 40 nm dla **PI-3b** oraz 60 nm dla **PI-3c**. Dla obu PI zawierających imid naftalenowy (**PI-2**) przesunięcie wynosiło 10 nm, przy czym wykształciło się dodatkowe pasmo absorpcyjne z maksimum przy 266 nm. W przypadku **PI-1b** nastąpiło przesunięcie pasma absorpcyjnego pochodzącego od oksadiazolu (40 nm), ale w ten sposób uwidoczniło się wibroniczne pasmo pochodzące od NDI, które nie było widoczne w roztworze w NMP.

### 3.3.1.2. Właściwości absorpcyjne (poli)azometin

W widmach elektronowych azometin (rysunek 62a,b, tabela 17), obserwowano dwa główne pasma absorpcyjne, pierwsze z  $\lambda_{maks}$  przy około 295 nm, oraz drugie przy niższych energiach ( $\lambda_{maks}$  w zakresie 369 – 423 nm). Położenie pasma absorpcji przy wyższych energiach jest podobne dla wszystkich badanych azometin, natomiast iminy różnią się położeniem  $\lambda_{maks}$  przy wyższych długościach fali. Pasma te pochodzą z międzypasmowych przejść pomiędzy zdelokalizowanymi stanami  $D \rightarrow D^*$ , które mogą być wynikiem interakcji pomiędzy pierścieniami fenyłowymi i orbitalami  $\pi$  wiązania iminowego<sup>215</sup>.



Rysunek 62. Widma absorpcyjne w zakresie UV-vis (a), (b) azometin małowcząsteczkowych oraz (c), (d) diamin z wiązaniem iminowym w roztworze w NMP i CHCl<sub>3</sub>.

Wprowadzenie ugrupowania 1,4-naftalenowego powoduje przesunięcie batochromowe pasma wiązania iminowego w stosunku do pozostałych azometin, co świadczy o najlepszej koniugacji w iminie **Az-1c**. Natomiast azometina **Az-1d**, której cząsteczka nie jest płaska, wykazuje przesunięcie hipsochromowe pasma absorpcyjnego, niezależnie od polarności rozpuszczalnika, świadczące o gorszej koniugacji. Takie same wyniki, tj. najlepszą

koniugację dla **Az-1c**, zaobserwowano w przypadku widm absorpcyjnych w podczerwieni. Biorąc pod uwagę wpływ polarności rozpuszczalnika, zaobserwowano niewielkie przesunięcie batochromowe pasm absorpcyjnych wraz ze wzrostem polarności. Największy efekt solwatochromowy wykazywała azometina **Az-1c** (7 nm).

Tabela 17. Położenie maksimów pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis azometin w roztworach.

| Symbol       | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV) |   |                   |   |
|--------------|-----------------------------------|---|-------------------|---|
|              | NMP                               | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | CHCl <sub>3</sub> | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] |
| <b>Az-1b</b> | 296 (4,19)                        | 32440   | 241 (5,15)        | 50540   |
|              | 398 (3,12)                        | 67710   | 298 (4,16)        | 29620   |
|              |                                   |   | 395 (3,14)        | 66130   |
| <b>Az-1c</b> | 297 (4,18)                        | 31470   | 241 (5,15)        | 29620   |
|              | 423 (2,93)                        | 59620   | 299 (4,15)        | 19000   |
|              |                                   |   | 415 (2,99)        | 36610   |
| <b>Az-1d</b> | 295 (4,20)                        | 28270   | 241 (5,12)        | 84170   |
|              | 369 (3,36)                        | 55110   | 298 (4,16)        | 35380   |
|              |                                   |   | 370 (3,35)        | 71460   |
| <b>Az-1e</b> | 276 (4,49)                        | 76160   | 258 (4,81)        | 50120   |
|              | 282 (4,40)                        | 76960   | 294 (4,22)        | 50970   |
|              | 295 (4,20)                        | 54970   | 404 (3,07)        | 72640   |
|              | 408 (3,04)                        | 85550   | 491 (2,53)        | 11530   |
| <b>DA-1</b>  | 313 (3,96)                        | 21280   | 242 (5,12)        | 15190   |
|              | 410 (3,02)                        | 48590   | 310 (4,00)        | 47320   |
|              | 447 (2,77)                        | 64050   | 404 (3,07)        | 70700   |
|              | 471 (2,63)                        | 53150   | 444 (2,79)        | 71200   |
|              |                                   |   | 465 (2,67)        |   |
| <b>DA-2</b>  | 310 (4,00)                        | 12160   | 258 (4,81)        | 35470   |
|              | 370 (3,35)                        | 27030   | 310 (4,00)        | 28420   |
|              | 397 (3,12)                        | 28340   | 363 (3,43)        | 33740   |
|              | 424 (2,92)                        | 40590   | 388 (3,20)        | 47210   |
|              | 448 (2,77)                        | 49080   | 417 (2,97)        | 58840   |
|              | 49070                             | 440 (2,82)  | 58110             |   |
| <b>DA-3</b>  | 307 (4,04)                        | 7040  | 264 (4,69)        | 15000   |
|              | 462 (2,68)                        | 10640   | 302 (4,10)        | 11670   |
|              | 497 (2,49)                        | 17280   | 448 (2,77)        | 41110   |
|              | 530 (2,34)                        | 16500   | 477 (2,60)        | 65820   |
|              |                                   |   | 508 (2,44)        | 58830   |

$c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l

W widmach absorpcyjnych diamin z wiązaniem iminowym (**DA**) w roztworze w NMP (rysunek 62c,d) widoczne są dwa pasma absorpcji. Pierwsze wysokoenergetyczne, dla którego  $\lambda_{\text{maks}}$  wynosi dla **DA-1**: 313 nm, **DA-2**: 310 nm oraz **DA-3**: 307 nm, oraz drugie niskoenergetyczne, szerokie, wibroniczne pasmo w zakresie odpowiednio: 353 – 518 nm (**DA-1**), 340 – 500 nm (**DA-2**) oraz 370 – 590 nm (**DA-3**). Widma te pozostają w zgodzie z kolorami otrzymanych osadów (**DA-1** – pomarańczowy, **DA-2** – żółty, **DA-3**



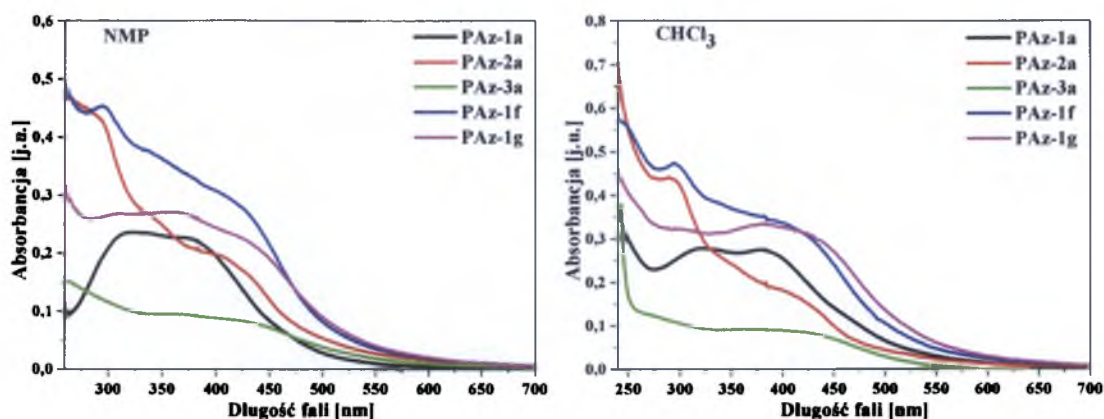
– czerwony). Otrzymane diaminy wykazywały solwatochromizm, tj.  $\lambda_{\text{maks}}$  w roztworze w  $\text{CHCl}_3$  były przesunięte hipsochromowo, o około 10 do 20 nm, względem  $\lambda_{\text{maks}}$  w NMP. Ponadto, pasma absorpcyjne w widmach wykonanych w chloroformie były lepiej wykształcone i o wyższym molowym współczynniku absorpcji.

Dla wszystkich poliazometin zawierających tiofen z podstawnikami estrowymi wykonano pomiary ilościowe ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l), natomiast dla poliazometin otrzymanych z diamin naftalenowych przeprowadzono pomiary jakościowe, ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność. Ponadto, dla związków zawierających fenyl z podstawnikami alkoksylowymi (**PAz-3b,c**) niemożliwe było zarejestrowanie widm absorpcyjnych. Położenia maksimów absorpcji oraz molowe współczynniki absorpcji zebrano w tabeli 18.

Tabela 18. Położenie pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla poliazometin zawierających tiofen.

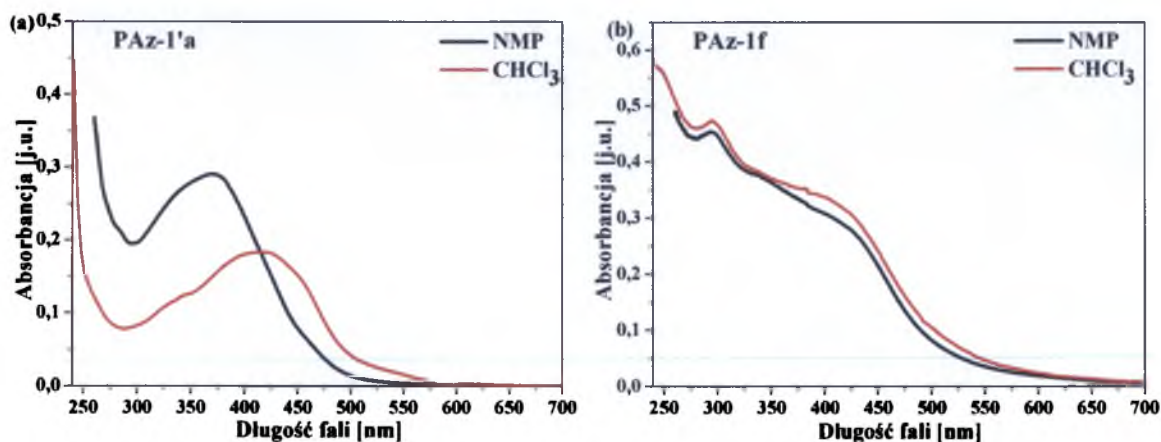
| Symbol                       | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV) |   |                 |   |
|------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------|---|
|                              | NMP                               | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | $\text{CHCl}_3$ | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] |
| <b>PAz-1a</b>                | 326 (3,80)                        | 23600   | 326 (3,80)      | 27820   |
|                              | 369 (3,36)                        | 22740   | 384 (3,23)      | 27570   |
| <b>PAz-1'a</b>               | 370 (3,35)                        | 29320   | 340 (3,65)      | 12150   |
|                              |                                   |   | 416 (2,98)      | 18240   |
| <b>PAz-2a</b>                | 292 (4,25)                        | 43260   | 292 (4,25)      | 43980   |
|                              | 340 (3,65)                        | 26350   | 354 (3,50)      | 23750   |
|                              | 400 (3,00)                        | 19750   | 400 (3,00)      | 17770   |
| <b>PAz-3a</b>                | 361 (3,47)                        | 9520  | 370 (3,35)      | 9220  |
| <b>PAz-1f</b>                | 295 (4,20)                        | 45380   | 295 (4,20)      | 47400   |
|                              | 405 (3,06)                        | 30270   | 402 (3,08)      | 33550   |
| <b>PAz-1g</b>                | 310 (4,00)                        | 26700   | 300 (4,13)      | 32270   |
|                              | 357 (3,47)                        | 27050   | 381 (3,25)      | 33560   |
| $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/l |                                   |   |                 |   |

W widmach UV-vis poliazometin otrzymanych z diaminy tiofenowej, w roztworze w NMP, obserwowano zazwyczaj jedno szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie od około 300 do 550 nm, z jednym lub dwoma słabo wykształconymi maksimami (rysunek 62) za wyjątkiem **PAz-2a** i **PAz-1f** zawierających karbazol, w przypadku których obserwowano dodatkowe wysokoenergetyczne pasmo odpowiednio przy 292 nm i 295 nm. Ponadto, w przypadku kopolimerów **PAz-1f** i **PAz-1g**, pasmo niskoenergetyczne charakteryzowało się wyższą absorbancją i było przesunięte batochromowo względem pozostałych polimerów.



Rysunek 63. Widma UV-vis poliazometin w roztworach w NMP i w chloroformie.

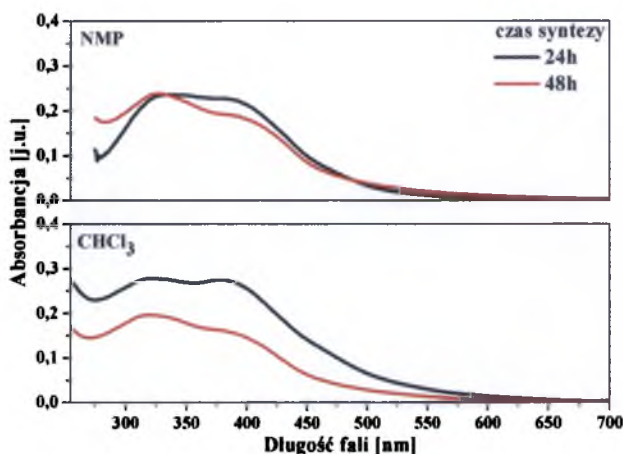
Rozważając wpływ polarności rozpuszczalnika na właściwości absorpcyjne, w przypadku poliazometin zawierających trifenyloaminę, zaobserwowano nieznaczny negatywny solwarochromizm, tj. przesunięcie hipsokromowe  $\lambda_{\text{maks}}$  wraz ze wzrostem polarności. Najwyższe przesunięcia pasm absorpcyjnych (46 nm) obserwowano dla rozgałęzionej poliazometyny **PAz-1'a** (rysunek 64a), najniższe natomiast dla kopolimeru **PAz-1f**, dla którego  $\lambda_{\text{maks}}$  nie były przesunięte, natomiast zaobserwowano nieznaczne przesunięcie całego pasma absorpcyjnego (rysunek 64b). Ponadto, zauważono, że w roztworze w chloroformie pasma absorpcyjne były lepiej wykształcone.



Rysunek 64. Widma absorpcyjne (a) **PAz-1'a** oraz (b) **PAz-1f** w roztworze w NMP i  $\text{CHCl}_3$  ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l).

Dla poliazometyny **PAz-1a**, o różnych ciężarach cząsteczkowych, widma absorpcyjne nie wykazywały znacznych różnic (rysunek 65). W obu przypadkach obserwowano jedno pasmo absorpcji z dwoma maksimumami, aczkolwiek, w przypadku polimeru o wyższej  $M_n$

drugie maksimum posiadało nieznacznie niższy molowy współczynnik absorpcji ( $\epsilon$ ), niż w przypadku polimeru o mniejszym ciężarze cząsteczkowym.



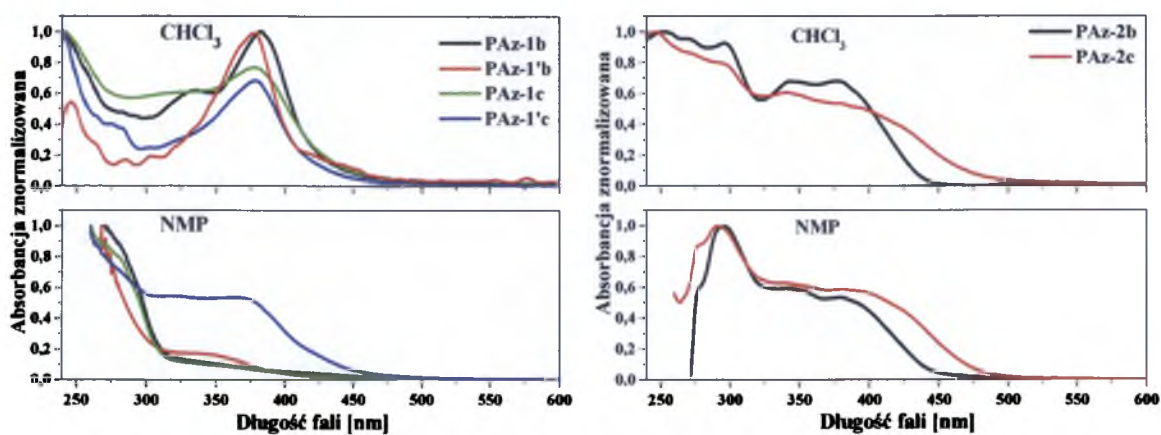
Rysunek 65. Widma absorpcyjne w zakresie UV-vis dla **PAz-1a** o różnych ciężarach cząsteczkowych w roztworze w NMP i  $\text{CHCl}_3$  ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l).

W widmach absorpcyjnych poliazometin otrzymanych z diamin naftalenowych (tabela 19) w roztworze w NMP obserwowano dwa pasma absorpcyjne ze słabo wykształconymi maksimumami (rysunek 66). W przypadku PAz zawierających trójpodstawioną trifenyloaminę (**PAz-1'**) nie można odczytać położenia maksimum, ponieważ znajduje się przy zbyt wysokich energiach, poniżej granicy absorpcji rozpuszczalnika, natomiast dla **PAz-1** wynosiło ono około 285 nm. W przypadku **PAz-2**, zawierających karbazol, pasmo to było znacznie bardziej rozbudowane i posiadało dwa maksima,  $\lambda_{\text{maks}}$  przy 277 nm i 295 nm. Pasma niskoenergetyczne mieściło się w zakresie od 320 do 500 nm.

Tabela 19. Położenie pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla poliazometin zawierających w strukturze naftalen.

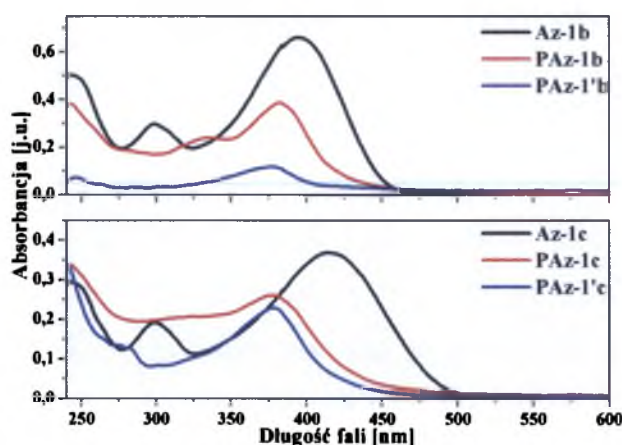
| Symbol         | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV) |                 | Symbol         | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV) |                 |
|----------------|-----------------------------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|-----------------|
|                | NMP                               | $\text{CHCl}_3$ |                | NMP                               | $\text{CHCl}_3$ |
| <b>PAz-1b</b>  | 284 (4,37)                        | 242 (5,12)      | <b>PAz-1c</b>  | 285 (2,35)                        | 241 (5,15)      |
|                | 350* (3,54)                       | 337 (3,68)      |                | 350* (3,54)                       | 324 (3,83)      |
|                |                                   | 383 (3,24)      |                |                                   | 378 (3,28)      |
| <b>PAz-1'b</b> | 350* (3,54)                       | 245 (5,06)      | <b>PAz-1'c</b> | 316 (3,2)                         | 241 (5,15)      |
|                |                                   | 376 (3,30)      |                | 361 (3,43)                        | 302 (4,11)      |
| <b>PAz-2b</b>  | 276 (4,49)                        | 252 (4,92)      | <b>PAz-2c</b>  | 277 (4,48)                        | 247 (5,02)      |
|                | 295 (4,20)                        | 268 (4,62)      |                | 292 (4,25)                        | 272 (5,56)      |
|                | 340 (3,65)                        | 296 (4,20)      |                | 339 (3,66)                        | 297 (4,18)      |
|                | 390 (3,18)                        | 347 (3,57)      |                | 379 (3,27)                        | 341 (3,64)      |
|                |                                   | 377 (3,29)      |                |                                   | 382 (3,25)      |

\*wyznaczone na podstawie pierwszej pochodnej



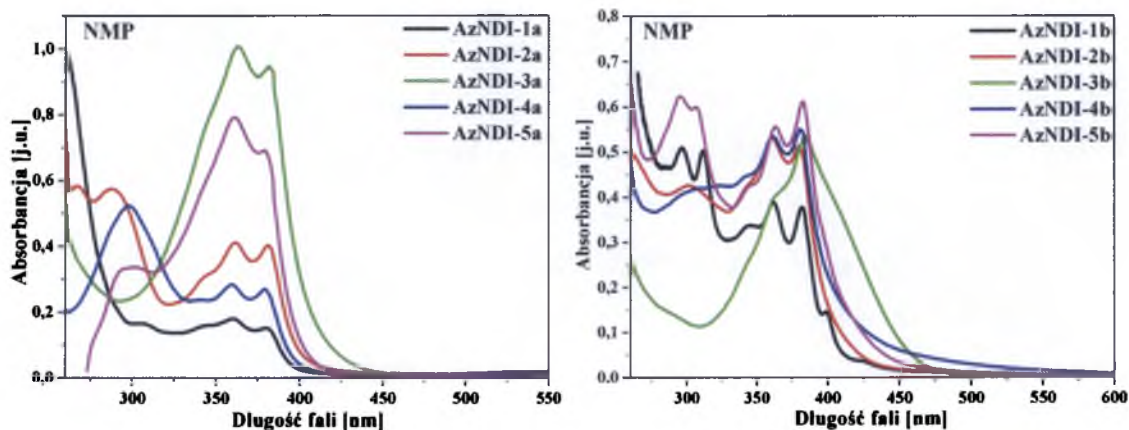
Rysunek 66. Widma absorpcyjne poliazometin zawierających naftalen.

W roztworze w  $\text{CHCl}_3$  pasma absorpcyjne **PAz-1** i **PAz-1'** były znacznie lepiej wykształcone,  $\lambda_{\text{maks}}$  pasma wysokoenergetycznego mieściło się w zakresie od 241 do 245 nm, natomiast  $\lambda_{\text{maks}}$  pasm niskoenergetycznego znajdowało się przy 380 nm. Dla **PAz-2** nie obserwowano znacznego wpływu polarności rozpuszczalnika na kształt widm, natomiast zarejestrowano dodatkowe pasmo wysokoenergetyczne przy 252 nm (**PAz-2b**) i 247 nm (**PAz-2c**). Dla **PAz-2c** można również zauważyć przesunięcie batochromowe pasma niskoenergetycznego względem **PAz-2b**, co może wynikać z lepszej koniugacji dla układu 1,4-naftalenowego, podobnie jak w przypadku związków małocząteczkowych. Porównując właściwości absorpcyjne azometin zawierających tryfenyloaminę (**Az-1b,c**) z odpowiadającymi im polimerami (**PAz-1b,c** i **PAz-1'b,c**) (rysunek 67) zaobserwowano przesunięcie hipsochromowe  $\lambda_{\text{maks}}$  dla zarówno liniowych jak i rozgałęzionych **PAz**.

Rysunek 67. Porównanie widma absorpcyjnych **Az-1b,c** z **PAz-1b,c** i **PAz-1'b,c** w  $\text{CHCl}_3$ .

### 3.3.1.2. Właściwości absorpcyjne (poli)azometinodiimidów

W widmach UV-vis AzNDI w roztworze w NMP występowały dwa główne pasma absorpcyjne (za wyjątkiem związków małowymiarowych zawierających bitiofen **AzNDI-3a** i **AzNDI-3b**), pierwsze przy niższych energiach, charakterystyczne dla diimidu naftalenowego ( $\lambda_{maks}$  340 – 383 nm) (rysunek 68). Położenie maksimów absorpcji dla **AzNDI** i **PAzNDI** zebrano w tabelach 20 i 21.



Rysunek 68. Widma absorpcyjne AzNDI w NMP.

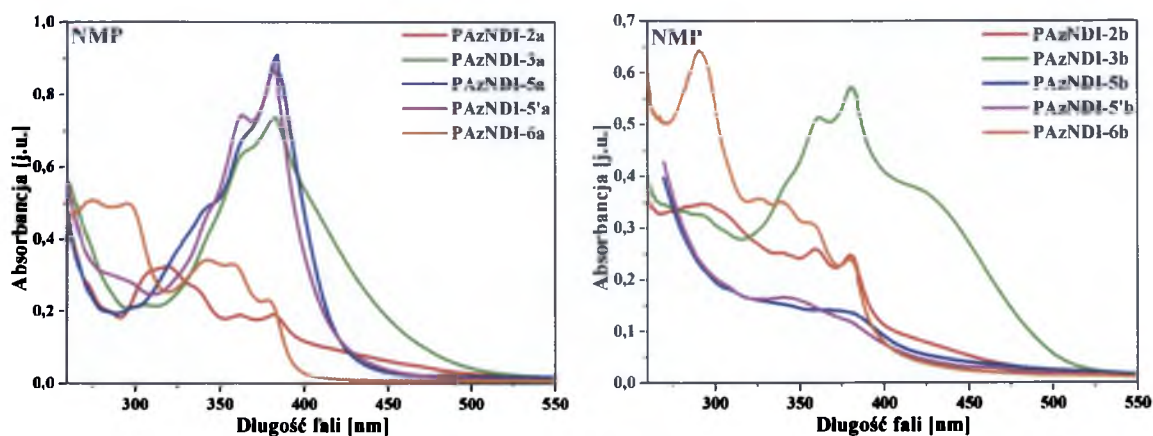
Pasma przy wyższych energiach obserwowano w zakresie  $\lambda_{maks} = 262 - 326$  nm w zależności od struktury związku. Pasma te, prawdopodobnie odpowiadają przejściom elektronowym  $\pi-\pi^*$  pomiędzy pierścieniami aromatycznymi<sup>198</sup> i na podstawie położenia jego maksimum można stwierdzić, że najlepszą koniugację posiadały **AzNDI-1** i **AzNDI-5** zawierające odpowiednio pierścień fenyłowy (**AzNDI-1a**:  $\lambda_{maks} = 307$  nm; **AzNDI-1b**:  $\lambda_{maks} = 311$  nm) oraz tryfenyloaminę (**AzNDI-5a**:  $\lambda_{maks} = 302$  nm; **AzNDI-5b**:  $\lambda_{maks} = 306$  nm). Z drugiej strony, brak pasm wysokoenergetycznych w widmach elektronowych **AzNDI-3a,b**, które prawdopodobnie nakładają się na pasma absorpcyjne pochodzące od diimidu naftalenowego, może świadczyć, że najlepszą koniugację pomiędzy pierścieniami aromatycznymi posiadają związki zawierające bitiofen. Najmniej efektywną koniugację obserwowano dla związków zawierających tiofen (**AzNDI-2a**:  $\lambda_{maks} = 287$  nm; **AzNDI-2b**:  $\lambda_{maks} = 300$  nm) oraz 3,4-etylenodioksytiofen (EDOT) (**AzNDI-4a**:  $\lambda_{maks} = 298$  nm; **AzNDI-4b**:  $\lambda_{maks} = 305$  nm). Jest to zgodne z elektronodonorowymi właściwościami pochodnych tiofenu, które można uszeregować następująco: tiofen < EDOT < bitiofen<sup>177</sup>.

Tabela 20. Położenie maksimów pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla AzNDI.

| Symbol          | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV) |   |  |   | Symbol     | $\lambda_{\text{maks}}$ [nm] (eV) |   |  |   |
|-----------------|-----------------------------------|---|--|---|------------|-----------------------------------|---|--|---|
|                 | NMP<br>( $\epsilon=33,00$ )       | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | CHCl <sub>3</sub><br>( $\epsilon=4,81$ ) | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] |            | NMP<br>( $\epsilon=33,00$ )       | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | CHCl <sub>3</sub><br>( $\epsilon=4,81$ ) | $\epsilon$<br>[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] |
| <b>AzNDI-1a</b> | 262 (4,73)                        |   | 241 (5,15)                               |   | 297 (4,18) |                                   | 294 (4,22)  |  |   |
|                 | 307 (4,04)                        |   | 250 (4,96)                               |   | 311 (3,99) |                                   | 308 (4,03)  |  |   |
|                 | 341 (3,64)                        |   | 341 (3,64)                               |   | 345 (3,59) |                                   | 341 (3,64)  |  |   |
|                 | 359 (3,45)                        |   | 359 (3,45)                               |   | 362 (3,43) |                                   | 359 (3,45)  |  |   |
|                 | 380 (3,26)                        |   | 380 (3,26)                               |   | 382 (3,25) |                                   | 380 (3,26)  |  |   |
| <b>AzNDI-2a</b> | 266 (4,66)                        | 58090   | 266 (4,66)                               | 58090   | 300 (4,13) | 42620                             | 304 (4,08)  | 38000                                    |   |
|                 | 287 (4,32)                        | 57110   | 287 (4,32)                               | 59920   | 344 (3,60) | 43660                             | 342 (3,63)  | 45090                                    |   |
|                 | 343 (3,62)                        | 31350   | 343 (3,62)                               | 36120   | 361 (3,43) | 53240                             | 359 (3,45)  | 64200                                    |   |
|                 | 359 (3,45)                        | 41450   | 361 (3,43)                               | 58060   | 380 (3,26) | 51290                             | 379 (3,71)  | 73030                                    |   |
|                 | 380 (3,26)                        | 40480   | 380 (3,26)                               | 68540   |            |                                   |   |  |   |
| <b>AzNDI-3a</b> | 344 (3,60)                        | 76990   | 344 (3,60)                               | 77230   | 343 (3,62) | 28820                             | 340 (3,64)  | 31840                                    |   |
|                 | 362 (3,43)                        | 10085   | 360 (3,44)                               | 103930  | 363 (3,42) | 44130                             | 362 (3,43)  | 49060                                    |   |
|                 | 381 (3,25)                        | 94680   | 381 (3,25)                               | 108220  | 384 (3,23) | 57300                             | 382 (3,25)  | 65010                                    |   |
|                 |                                   |   |  |   | 415 (2,99) | 32170                             | 413 (3,00)  | 30050                                    |   |
| <b>AzNDI-4a</b> | 298 (4,16)                        | 52360   | 295 (4,20)                               |   | 305 (4,07) | 41980                             | 304 (4,08)  | 20480                                    |   |
|                 | 341 (3,64)                        | 23740   | 340 (3,64)                               |   | 343 (3,62) | 45090                             | 341 (3,64)  | 34670                                    |   |
|                 | 359 (3,45)                        | 38620   | 358 (3,46)                               |   | 361 (3,43) | 53530                             | 359 (3,45)  | 33470                                    |   |
|                 | 379 (3,71)                        | 27020   | 378 (3,28)                               |   | 380 (3,26) | 55090                             | 380 (3,26)  | 38230                                    |   |
| <b>AzNDI-5a</b> | 302 (4,48)                        | 33700   | 298 (4,16)                               | 28790   | 295 (4,20) | 62420                             | 298 (4,16)  | 54230                                    |   |
|                 | 342 (4,11)                        | 58820   | 340 (3,65)                               | 47010   | 306 (4,05) | 59900                             | 305 (4,07)  | 57070                                    |   |
|                 | 362 (3,62)                        | 79150   | 360 (3,44)                               | 80880   | 346 (3,58) | 42720                             | 343 (3,62)  | 41160                                    |   |
|                 | 379 (3,27)                        | 69250   | 379 (3,27)                               | 85520   | 362 (3,43) | 55580                             | 361 (3,43)  | 57150                                    |   |
|                 |                                   |   |  |   | 382 (3,25) | 61160                             | 381 (3,25)  | 70100                                    |   |

Obserwowano również, że  $\lambda_{\text{maks}}$  pasm wysokoenergetycznych w widmach **AzNDI-b**, zawierających łącznik naftalenowy są przesunięte batochromowo względem **AzNDI-a**, z mostkiem tetrametylofenylowym, co podobnie może świadczyć o lepszej koniugacji w przypadku **AzNDI-b**. Potwierdza to wnioski wyciągnięte na podstawie położenia pasm absorpcyjnych pochodzących od wiązania iminowego w zakresie IR. W widmach absorpcyjnych (poli)azometin opisanych w literaturze w zakresie UV-vis obserwuje się również drugie niskoenergetyczne pasmo, w zakresie od 340 do 430 nm pochodzące od przejść elektronowych  $n-\pi^*$  pomiędzy wiązaniem iminowym i pierścieniami aromatycznymi<sup>198</sup>. W przypadku przedstawionych tutaj azometinodiimidów, w tym zakresie znajduje się wibroniczne pasmo diimidu naftalenowego. Położenie maksimum tego pasma praktycznie się nie zmienia, jednak można zauważyć pojawienie się ugięcia, tuż obok pasma wibronicznego, bez wykształconego maksimum. Może to świadczyć o obecności wspomnianego wcześniej pasma elektronowego  $n-\pi^*$ . Największe poszerzenie pasma wibronicznego obserwowano dla **AzNDI-3a,b** zawierającego bitiofen, następnie dla **AzNDI-4a,b** (EDOT) oraz **AzNDI-5a,b** (trifenylamina) i **AzNDI-2a,b** (tiofen). Obecność dodatkowego pasma absorpcyjnego potwierdzają również wyniki uzyskane dla opisanych przez naszą grupę badawczą diimidów ftalowych z wiązaniami iminowymi i pochodnymi tiofenu<sup>206</sup>. Ponieważ w widmach elektronowych tych związków nie ma pasma wibronicznego, obserwowano wykształcenie się dodatkowego pasma absorpcyjnego przy około 350 nm, przy czym dla związku zawierającego bitiofen pasmo to było najdalej przesunięte w kierunku niższych energii i o najwyższej intensywności. Takie zachowanie jest zgodne z wynikami opisanymi przez Skene i współpracowników, którzy obserwowali przesunięcie batochromowe maksimum niskoenergetycznego pasma absorpcyjnego wraz ze wzrostem właściwości elektrono-donorowych podstawników przy wiązaniu iminowym<sup>161,175-187</sup>.

W widmach absorpcyjnych **PAzNDI** w roztworze w NMP, podobnie jak w przypadku związków małowcząsteczkowych, obserwowano dwa pasma absorpcyjne (za wyjątkiem **PAzNDI-5b** i **PAzNDI-5'b**, których widma były niewykształcone, ze względu na słabą rozpuszczalność) (rysunek 69). Położenie pasma wibronicznego pochodzącego od diimidu naftalenowego było takie same jak w przypadku **AzNDI** (od 340 do 380 nm), aczkolwiek nie wszystkie maksima były dobrze wykształcone.



Rysunek 69. Widma absorcyjne PAzNDI w NMP.

Tabela 21. Położenie pasm absorcyjnych w widmach UV-vis dla PAzNDI.

| Symbol     | $\lambda_{max}$ [nm] (eV)   |                                 | Symbol     | $\lambda_{max}$ [nm] (eV)   |                                 |
|------------|-----------------------------|---------------------------------|------------|-----------------------------|---------------------------------|
|            | NMP<br>( $\epsilon=33,00$ ) | $CHCl_3$<br>( $\epsilon=4,81$ ) |            | NMP<br>( $\epsilon=33,00$ ) | $CHCl_3$<br>( $\epsilon=4,81$ ) |
| PAzNDI-2a  | 319 (3,89)                  | 272 (4,55)                      | PAzNDI-2b  | 293 (4,23)                  |                                 |
|            | 336 (3,69)                  | 322 (3,85)                      |            | 338 (3,67)                  |                                 |
|            | 360 (3,44)                  | 338 (3,67)                      |            | 359 (3,45)                  |                                 |
|            | 381 (3,25)                  | 360 (3,44)                      |            | 380 (3,26)                  |                                 |
|            |                             | 380 (3,26)                      |            |                             |                                 |
| PAzNDI-3a  | 303 (4,09)                  | 271 (4,58)                      | PAzNDI-3b  | 292 (4,25)                  |                                 |
|            | 365 (3,40)                  | 343 (3,62)                      |            | 362 (3,43)                  |                                 |
|            | 383 (3,24)                  | 361 (3,43)                      |            | 380 (3,26)                  |                                 |
|            |                             | 380 (3,26)                      |            | 422 (2,94)                  |                                 |
| PAzNDI-5a  | 342 (3,63)                  | 342 (3,63)                      | PAzNDI-5b  | 308 (4,03)                  |                                 |
|            | 362 (3,43)                  | 361 (3,43)                      |            | 361 (3,43)                  |                                 |
|            | 383 (3,24)                  | 381 (3,25)                      |            | 380 (3,26)                  |                                 |
| PAzNDI-5'a | 289 (4,29)                  | 289 (4,29)                      | PAzNDI-5'b | 307 (4,04)                  |                                 |
|            | 341 (3,64)                  | 341 (3,64)                      |            | 341 (3,64)                  |                                 |
|            | 362 (3,43)                  | 361 (3,43)                      |            | 388 (3,20)                  |                                 |
|            | 381 (3,25)                  | 380 (3,26)                      |            |                             |                                 |
| PAzNDI-6a  | 274 (4,53)                  | 274 (4,53)                      | PAzNDI-6b  | 290 (4,28)                  | 246 (5,04)                      |
|            | 294 (4,22)                  | 297 (4,18)                      |            | 326 (3,80)                  | 269 (4,61)                      |
|            | 342 (3,63)                  | 341 (3,64)                      |            | 339 (3,66)                  | 284 (4,37)                      |
|            | 357 (3,47)                  | 357 (3,47)                      |            | 357 (3,47)                  | 293 (4,23)                      |
|            | 377 (3,29)                  | 378 (3,28)                      |            | 380 (3,26)                  | 340 (3,65)                      |
|            |                             |                                 | 351 (3,53) |                             |                                 |
|            |                             |                                 | 379 (3,27) |                             |                                 |

Podobnie jak w przypadku związków modelowych, tak i dla polimerów obserwowano poszerzenie pasma wibronicznego, związanego z obecnością przejść elektronowych  $n-\pi^*$ , a dla **PAzNDI-3b** wykształciło się dodatkowe maksimum (422 nm), co świadczy o wysokim stopniu koniugacji. Ugięcie pasma absorcyjnego w widmach polimerów jest również przesunięte batochromowo względem odpowiadających im **AzNDI**. W widmach absorcyjnych **PAzNDI-3a** i **b** zaobserwowano dodatkowe wysokoenergetyczne pasmo

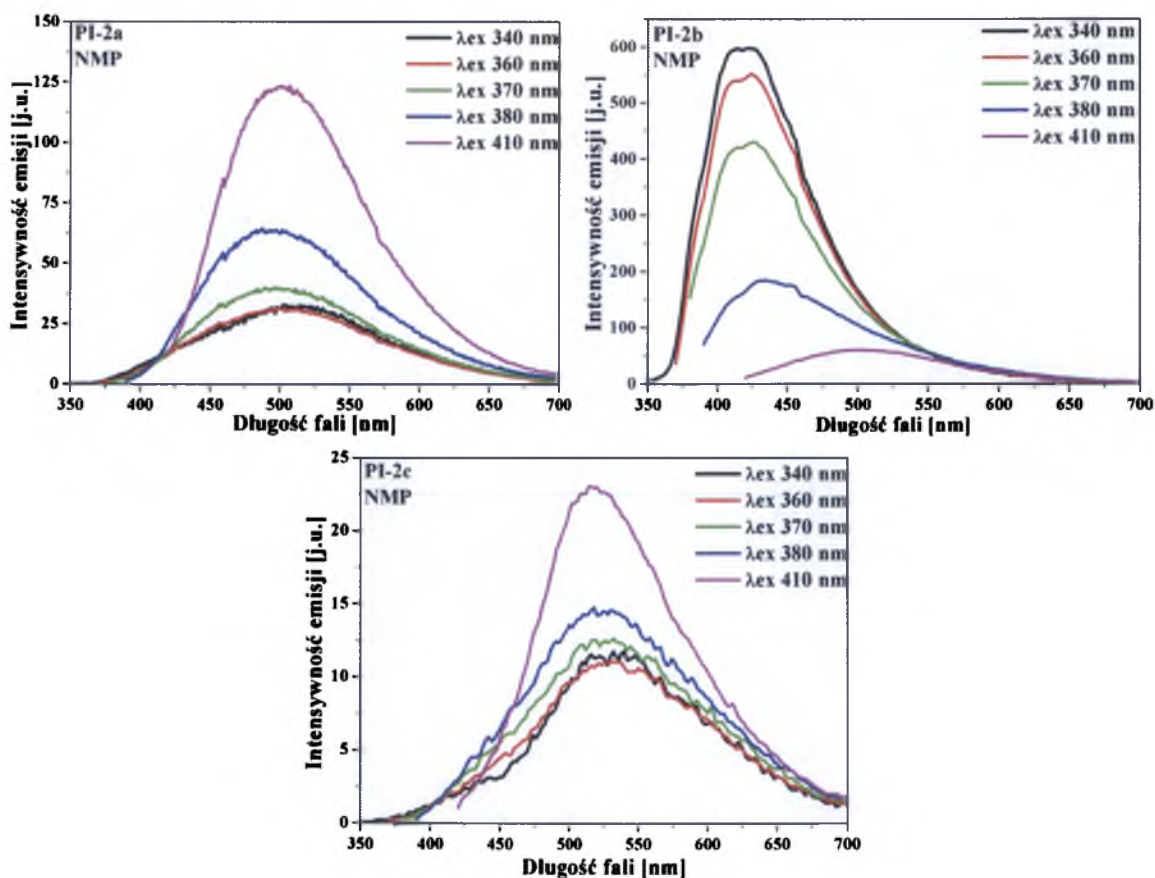


z maksimum przy 303 nm i 292 nm, którego nie obserwowano w widmach odpowiadających im związków modelowych, natomiast w przypadku PAzNDI-2 pasmo to było bardziej rozbudowane. Zarówno w przypadku związków modelowych i polimerów nie obserwowano wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie maksimów absorpcji.

### 3.3.2. Badania właściwości fotoluminescencyjnych

#### 3.3.2.1. Właściwości emisyjne (ko)poliimidów

W przypadku otrzymanych poliimidów kolor emitowanego światła zależał głównie od zastosowanej do syntezy diaminy. Na rysunku 70 przedstawiono widma emisyjne poliimidów otrzymanych z dibezwodnika kwasu 4,4'-teraftaloilo-bis(1,8-naftalenodikarboksyowego) i różnych diamin, natomiast w tabeli 22 zebrano położenie maksimów pasm emisyjnych dla wszystkich poliimidów.



Rysunek 70. Widma emisyjne PI-2a,b,c w NMP.

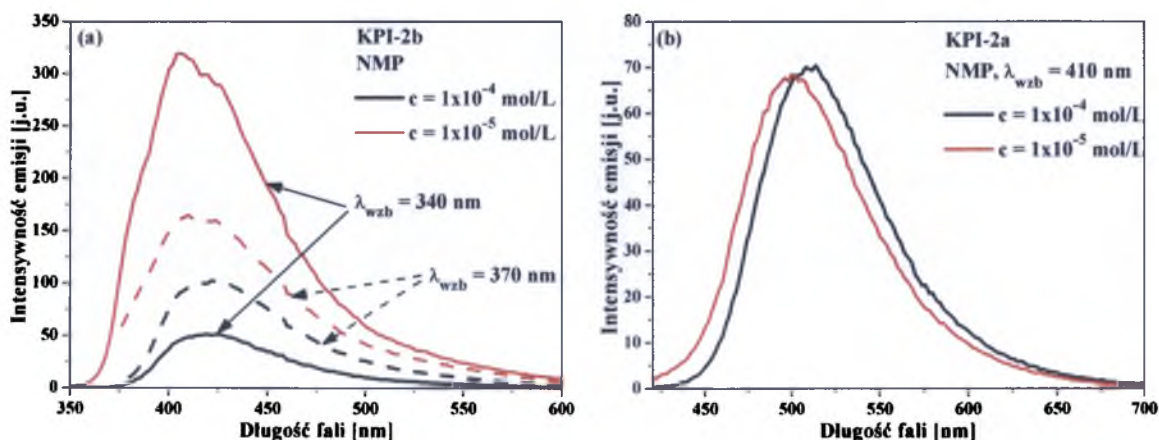
Tabela 22. Położenie maksimum pasm emisyjnych dla poliimidów.

| Symbol               | Medium              | $\lambda_{wzb}$ [nm] |          |            |                 |            |
|----------------------|---------------------|----------------------|----------|------------|-----------------|------------|
|                      |                     | 340                  | 360      | 370        | 380             | 410        |
| PI-1a                | NMP*                | 437                  | 438      | 440        | <b>438</b>      | 431; 466   |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 396; 524             | 524      | 526        | 506             | <b>504</b> |
|                      | NMP + HCl           | 452; 489             | 438; 500 | 438; 501   | <b>435; 502</b> | 442; 510   |
| PI-1b                | NMP                 | <b>416</b>           | 424      | 428        | 430             | 502        |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | <b>400</b>           | 424; 448 | 450; 528   | 418; 484        | 500        |
|                      | NMP + HCl           | <b>416</b>           | 414      | 414        | 428             | 506        |
| PI-1c                | NMP*                | 530                  | 530      | 527        | 524             | <b>529</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 510                  | 506      | 509        | 512             | <b>515</b> |
| PI-2a                | NMP                 | 515                  | 500      | 496        | 493             | <b>500</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | <b>498</b>           | 502      | 502        | 496             | 504        |
|                      | NMP + HCl           | 532                  | 526      | 530        | 512             | <b>514</b> |
| PI-2b                | NMP                 | <b>418</b>           | 424      | 426        | 436             | 502        |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | <b>392</b>           | 408      | 432        | 432             | 500        |
|                      | NMP + HCl           | <b>418</b>           | 426      | 426        | 438             | 500        |
| PI-2c                | NMP*                | 532                  | 528      | 526        | 532             | <b>516</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 520                  | 524      | 530        | 530             | <b>508</b> |
| PI-3a                | NMP*                | 495                  | 490      | 490        | 492             | <b>470</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub> * | 540                  | 541      | 540        | 540             | <b>506</b> |
|                      | NMP+ HCl            | 488                  | 477      | 477        | 482             | <b>498</b> |
| PI-3b <sub>139</sub> | NMP                 |                      |          | 417; 435   |                 |            |
|                      | NMP + HCl           |                      |          | 417; 435   |                 |            |
| PI-3c                | NMP*                | 509                  | 513      | 504        | 504             | <b>511</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 509                  | 516      | 513        | 509             | <b>511</b> |
| PI-4a                | NMP*                | 508                  | 505      | 505        | 504             | <b>500</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 545                  | 548      | 545        | 545             | <b>505</b> |
|                      | NMP + HCl           | 550                  | 552      | 550        | 551             | <b>544</b> |
| PI-4b <sub>139</sub> | NMP                 |                      |          | 417; 428   |                 |            |
|                      | NMP + HCl           |                      |          | 418        |                 |            |
| KPI-1a               | NMP*                | 526                  | 526      | 526        | 509             | <b>504</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 540                  | 540      | <b>540</b> | 540             | 503        |
|                      | NMP + HCl           | 534                  | 534      | 528        | 526             | <b>526</b> |
| KPI-1b               | NMP*                | 420                  | 424      | <b>422</b> | 427             | 510        |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 515                  | 515      | 515        | 511             | 516        |
|                      | NMP + HCl           | 410                  | 412      | <b>421</b> | 427             | 486; 520   |
| KPI-2a               | NMP*                | 522                  | 516      | 514        | 513             | <b>512</b> |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 538                  | 538      | 538        | <b>540</b>      | 530        |
|                      | NMP + HCl           | 549                  | 549      | 549        | 547             | <b>541</b> |
| KPI-2b               | NMP*                | 403                  | 403      | <b>418</b> | 425             | 465; 490   |
|                      | CHCl <sub>3</sub>   | 384                  | 388      | 418; 532   | 526             | 524        |
|                      | NMP + HCl           | 412                  | 413      | <b>413</b> | 417             | 427; 509   |

\*c  $\approx 1 \times 10^{-4}$  [mol/l] NMP; c = 1% PMMA;  
Pogrubioną czcionką zaznaczono pasma o najwyższej intensywności

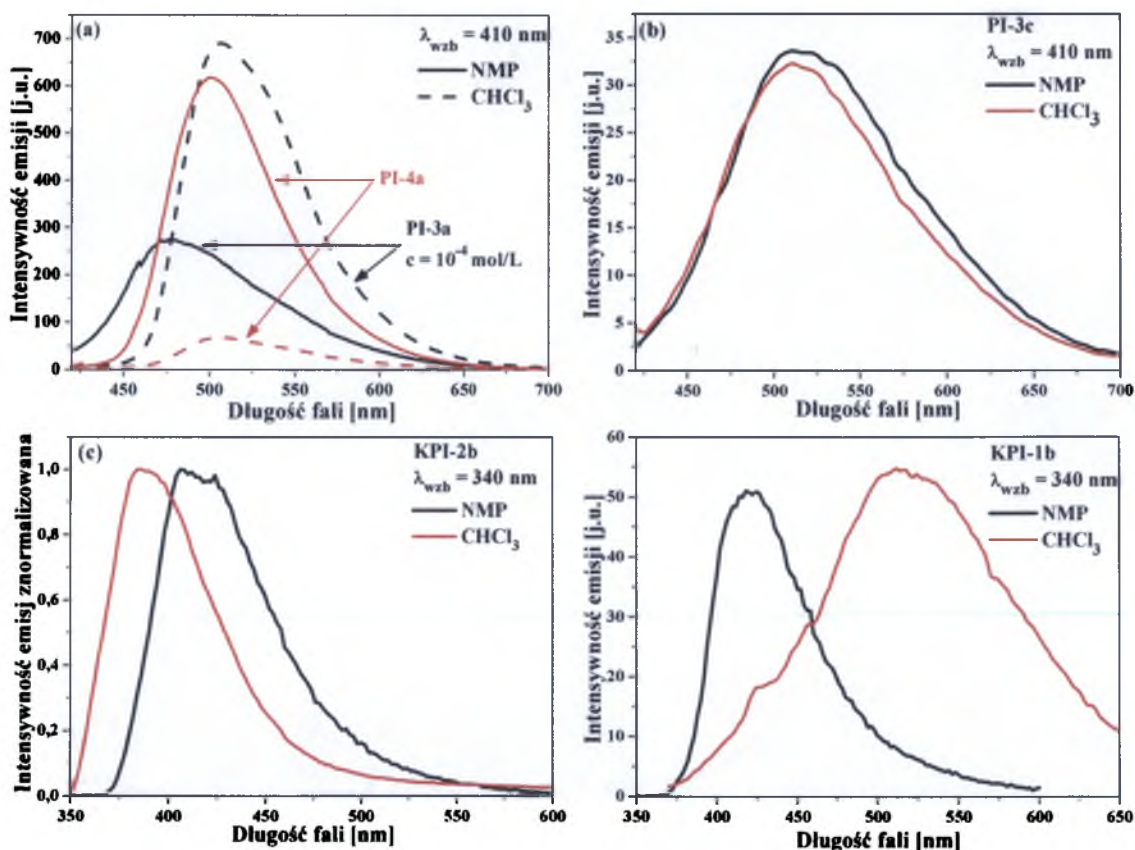
W roztworze w NMP PI zawierające akrydynę (PI-a) emitowały światło zielone ( $\lambda_{maks}$  w zakresie od 470 nm do 515 nm), podobnie jak opisane w literaturze kopoliimidy otrzymane z 3,6-diaminoakrydyny<sup>132,133</sup> (za wyjątkiem PI-1a, który emitował światło

niebieskie ( $\lambda_{\text{maks}} \approx 440$  nm)). Natomiast sześcioczłonowe PI i kopolimery otrzymane z diaminy oksadiazolowej (**PI-b**, **KPI-b**) emitowały światło niebieskie ( $\lambda_{\text{maks}}$  w zakresie od 410 nm do 454 nm). **PI-3b** i **PI-4b** opisane w literaturze<sup>139</sup> emitowały również światło niebieskie. W przypadku **PI-c**, zawierających tiofen obserwowano słabą emisję światła zielonego ( $\lambda_{\text{em}}$  w zakresie od 496 nm do 533 nm) lub brak emisji (**PI-4c**). Wpływ długości fali wbudzającej również zależy od struktury chemicznej diaminy zastosowanej do syntezy (rysunek 70). Widma emisyjne dla poliimidów rejestrowano przy wzbudzeniach  $\lambda_{\text{wzb}}$  340, 360, 370, 380 i 410 nm (tabela 22), które odpowiadają w przybliżeniu położeniom  $\lambda_{\text{maks}}$ . Dla **PI-a** i **KPI-a** najwyższą emisję otrzymano przy wzbudzeniu 410 nm, ponadto zauważono nieznaczny wpływ  $\lambda_{\text{wzb}}$  na położenie maksimum emisji, tj. przesunięcie hipsochromowe  $\lambda_{\text{em}}$  wraz ze wzrostem  $\lambda_{\text{wzb}}$  które mieściło się w zakresie od 7 nm (**PI-2a**) do 22 nm (**KPI-1a**). Wyjątek stanowił **PI-1a**, dla którego najwyższą emisję uzyskano przy wzbudzeniu 380 nm, a przy  $\lambda_{\text{wzb}} = 410$  nm obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{em}}$  o około 30 nm. W przypadku **PI-1,2b**  $\lambda_{\text{wzb}}$  odpowiadająca  $\lambda_{\text{maks}}$  oksadiazolu była najbardziej odpowiednia i pozwoliła na otrzymanie najwyższej emisji. Podczas, gdy dla kopolimerów **KPI-b** najwyższą emisję obserwowano przy  $\lambda_{\text{wzb}} = 370$  nm. Wzrost  $\lambda_{\text{wzb}}$  powodował nieznaczne przesunięcie  $\lambda_{\text{em}}$  w kierunku niższych energii, dopiero przy  $\lambda_{\text{wzb}} = 410$  nm następowało znaczne przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{em}}$  od 60 do 80 nm. Natomiast dla poliimidów **PI-3b** i **PI-4b** najwyższą intensywność emisji obserwowano przy  $\lambda_{\text{wzb}} = 370$  nm<sup>139</sup>. Polimery otrzymane z diaminy tiofenowej wykazywały najwyższą emisję przy wzbudzeniu 410 nm, a wzrost  $\lambda_{\text{wzb}}$  powodował przesunięcie  $\lambda_{\text{em}}$  w kierunku niższych długości fali o 15 nm. Dla (**K**)PI rozpuszczalnych w NMP, emisję zbadano dla stężeń, tj.  $1 \times 10^{-5}$  i  $1 \times 10^{-4}$  mol/l (rysunek 71).



Rysunek 71. Wpływ stężenia na intensywność emisji kopolimiidów.

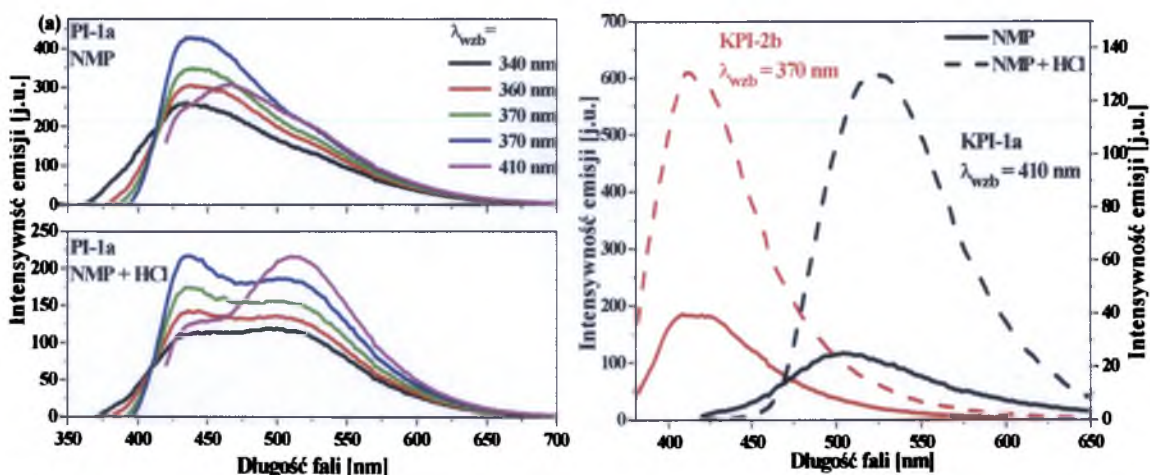
Tylko w przypadku kopoliimidów zawierających oksadiazol (**KPI-1,2b**) obserwowano wzrost intensywności emisji wraz z rozcieńczaniem (wygaszenie stężeniowe<sup>232</sup>) (rysunek 71a). Ponadto dla roztworu o mniejszym stężeniu najwyższą intensywność emisji uzyskano przy  $\lambda_{wzb} = 340$  nm. W przypadku kopolimerów **KPI-1,2a**, które wykazywały słabą emisję, stężenie nie miało wpływu na jej intensywność (rysunek 71b). W pozostałych przypadkach (**PI-1a,c**, **PI-2c**, **PI-3a,c**, **PI-4a,c**) większą intensywność emisji obserwowano dla roztworów bardziej stężonych. Przeprowadzone badania dotyczące wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie  $\lambda_{em}$  wykazały przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  w rozpuszczalniku mniej polarnym ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\epsilon = 4,81$ ) (negatywny solwatochromizm), które mieściło się w zakresie od 30 do 90 nm (rysunek 72a). W przypadku polimerów otrzymanych z Akrydyny Żółtej ((**K**)**PI-a**) (za wyjątkiem **PI-2a**) obserwowano batochromowe przesunięcie  $\lambda_{em}$  w rozpuszczalniku mniej polarnym ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\epsilon = 4,81$ ) (negatywny solwatochromizm), które mieściło się w zakresie od 30 do 90 nm.



Rysunek 72. Wpływ polarności rozpuszczalnika na położenie maksimum i intensywność emisji dla wybranych (ko)poliimidów.

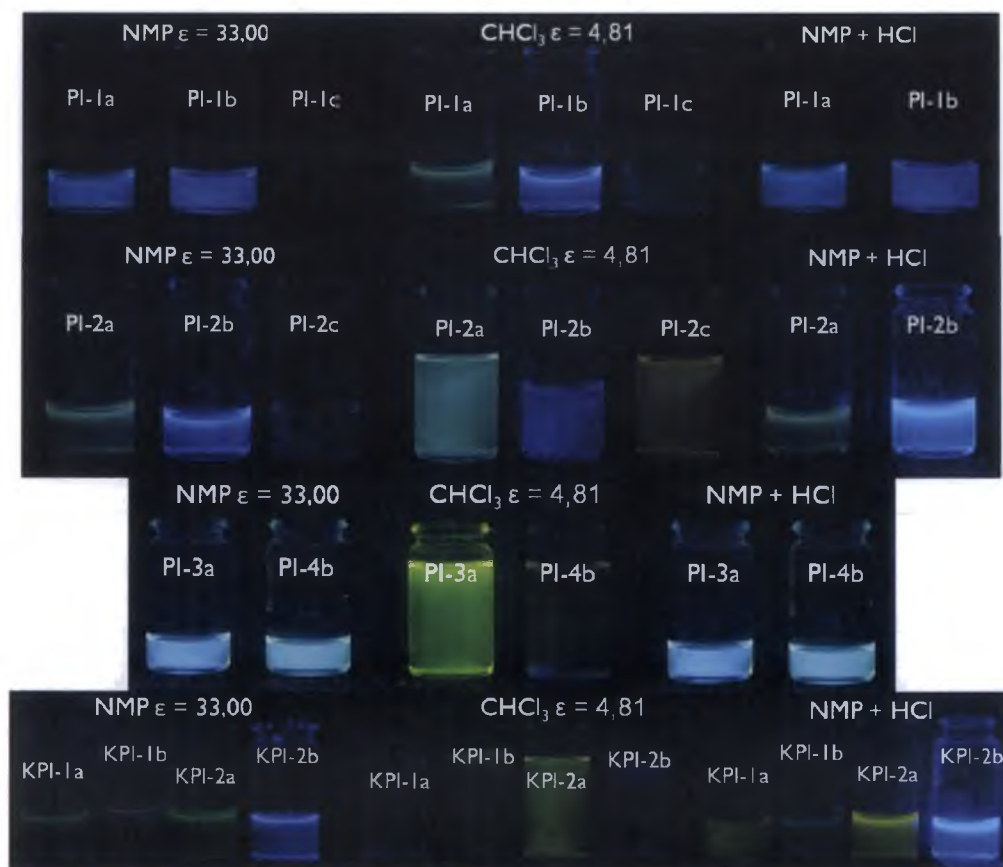
Polimery zawierające tiofen (**PI-c**) również wykazywały nieznaczne przesunięcie  $\lambda_{em}$  w kierunku niższych długości fali w roztworze w  $CHCl_3$ , maksymalnie o 20 nm (**PI-1c**). Solwatochromizm obserwowano tylko w przypadku poliimidów otrzymanych z diaminy oksadiazolowej (**KPI-b**), czyli przesunięcie batochromowe pasm emisyjnych w rozpuszczalniku bardziej polarnym o około 20 nm (rysunek 72c). Wyjątkiem był **KPI-1b**, dla którego  $\lambda_{em}$  w chloloformie były przesunięte batochromowo o około 90 nm względem NMP (rysunek 72d). Tylko w przypadku **PI-3a** i **PI-3c**, które były rozpuszczalne w chloroformie można mówić o wpływie rozpuszczalnika na intensywność emisji. W przypadku **PI-3a** (rysunek 72a) obserwowano znaczny wzrost intensywności w rozpuszczalniku mniej polarnym (tj.  $CHCl_3$ ), co jest zgodne z literaturą<sup>233</sup>, natomiast dla **PI-3c** nie obserwowano żadnego wpływu (rysunek 72b).

Ostatnim etapem badań dotyczących właściwości emisyjnych (ko)poliimidów było protonowanie za pomocą kwasu solnego, które przeprowadzono dla (**KPI-a** i (**KPI-b**, zawierających odpowiednio akrydynę i oksadiazol. Protonowanie przeprowadzono w stosunku molowym meru polimeru do HCl, odpowiednio 1:1 i 1:2 dla związków rozpuszczalnych w NMP przy stężeniu  $1 \times 10^{-4}$  mol/l. Dla nierozpuszczalnych **PI** dodano taką ilość kwasu, która odpowiadałaby stężeniu polimeru całkowicie rozpuszczonemu. Stosunek molowy HCl do meru wynika z liczby atomów azotu z wolną parą elektronową w jednostce powtarzalnej polimeru, atom tlenu w pierścieniu oksadiazolowym nie ulega protonowaniu<sup>139</sup>.



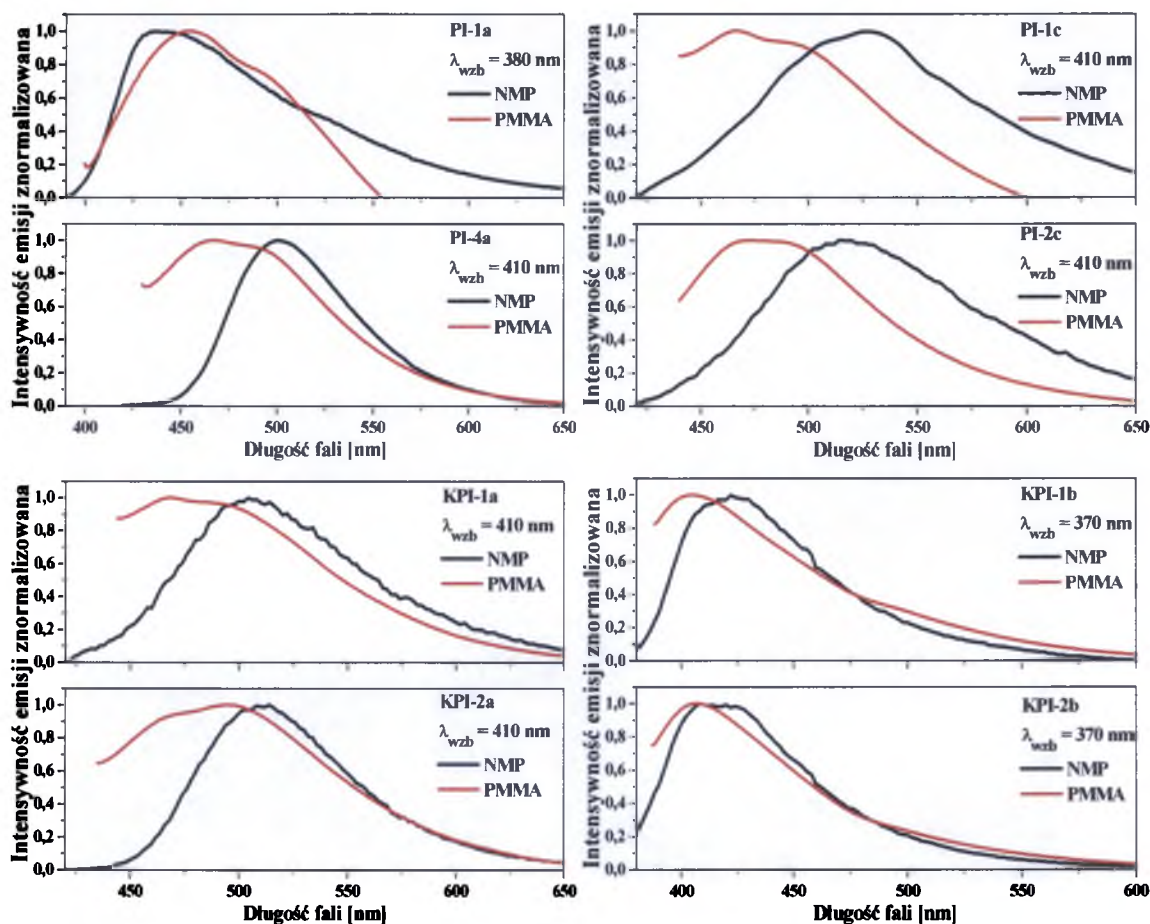
Rysunek 73. Wpływ protonowania za pomocą HCl na właściwości PL (a) **PI-1a** oraz (b) **KPI-1a** i **KPI-2b**.

Tylko dla dwóch polimerów, tj. **PI-1a** i **PI-4a** obserwowano spadek intensywności emisji po protonowaniu. Na szczególną uwagę zasługuje zachowanie **PI-1a** (rysunek 75a), dla którego w widmie emisyjnym w NMP obserwowano jedno szerokie pasmo z maksimum przy około 440 nm, które było znacznie poszerzone w kierunku wyższych energii. Po domieszkowaniu za pomocą HCl w widmach emisyjnych obserwowano dwa pasma emisji, pierwsze o takiej samej energii jak w roztworze w NMP, natomiast drugie o znacznie niższej energii uformowało się przy około 500 nm. Ponadto, przy wzbudzeniu 410 nm intensywność tego pasma znacznie wzrosła w porównaniu do pasma wysokoenergetycznego. W przypadku pozostałych polimerów zawierających akrydynę przy wzbudzeniu 410 nm, obserwowano przesunięcie batochromowe pasm emisyjnych od 15 nm (**PI-2a**) do 40 nm (**PI-4a**). Protonowanie roztworów poliimidów otrzymanych z diaminy oksadiazolowej praktycznie nie powodowało zmiany w położeniu pasm emisyjnych. Najwyższy wzrost intensywności emisji po protonowaniu zarejestrowano dla kopolimerów. Efekty związane z polarnością rozpuszczalnika oraz protonowaniem przedstawiono również na rysunku 74.



Rysunek 74. Zdjęcia roztworów poliimidów pod lampą UV, przy wzbudzeniu 366 nm.

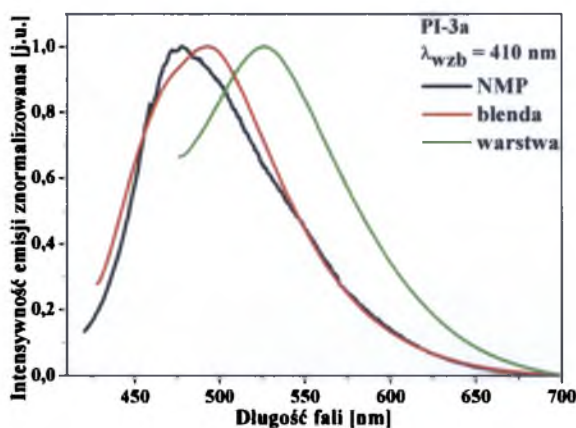
Dla (ko)poliimidów rozpuszczalnych w NMP (**PI-1,3,4a**, **PI-1,2,3c** oraz **KPI**) wykonano pomiary fotoluminescencyjne w ciele stałym w postaci blendy z PMMA zawierającej 1% poliimidu. Widma emisyjne polimerów zdyspergowanych w inertymym polimerze przedstawiono na rysunkach 75 i 76.



Rysunek 75. Porównienie widm emisyjnych w roztworze w NMP i w ciele stałym w postaci blendy z PMMA dla wybranych (ko)poliimidów.

W widmach emisyjnych blend obserwowano jedno szerokie pasmo, które w przypadku polimerów otrzymanych z Akrydyny Żółtej lub diaminy tiefenowej posiadały dwa słabo wykształcone maksima (za wyjątkiem **PI-3a**). Natomiast w przypadku kopolimerów otrzymanych z diaminy oksadiazolowej obserwowano tylko jedno maksimum emisji. Jedynie w przypadku **PI-1a** i **PI-3a** obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  w stosunku do widm emisyjnych zarejestrowanych w roztworze w NMP, o około 20 nm (**PI-1a**:  $\lambda_{em} = 455$  nm, 498 nm; **PI-3a**:  $\lambda_{em} = 493$  nm). W pozostałych przypadkach zarejestrowano przesunięcie hipsochromowe  $\lambda_{em}$ , które było najmniejsze dla kopolimierów zawierających oksadiazol, tj. 17 nm i 12 nm odpowiednio dla **KPI-1b**: ( $\lambda_{em} = 405$  nm)

i **KPI-2b** ( $\lambda_{em} = 406$  nm). Największe przesunięcie  $\lambda_{em}$  zarejestrowano dla związków zawierających tiofen, tj. **PI-1c** (62 nm,  $\lambda_{em} = 467$  nm, 491 nm) oraz **PI-2c** (43 nm,  $\lambda_{em} = 473$  nm, 485 nm) oraz kopolimerów otrzymanych z Akrydyny Żółtej, 38 nm i 47 nm odpowiednio dla **KPI-1a** ( $\lambda_{em} = 466$  nm, 490 nm) i **KPI-2a** ( $\lambda_{em} = 465$  nm, 491 nm). W przypadku **PI-4a** ( $\lambda_{em} = 467$  nm, 492 nm) przesunięcie wynosiło 33 nm. Dla **PI-3a** zarejestrowano również widmo emisji w warstwie na podłożu szklanym (rysunek 76), które było przesunięte batochromowo względem roztworu i blendy o odpowiednio 57 nm i 34 nm.

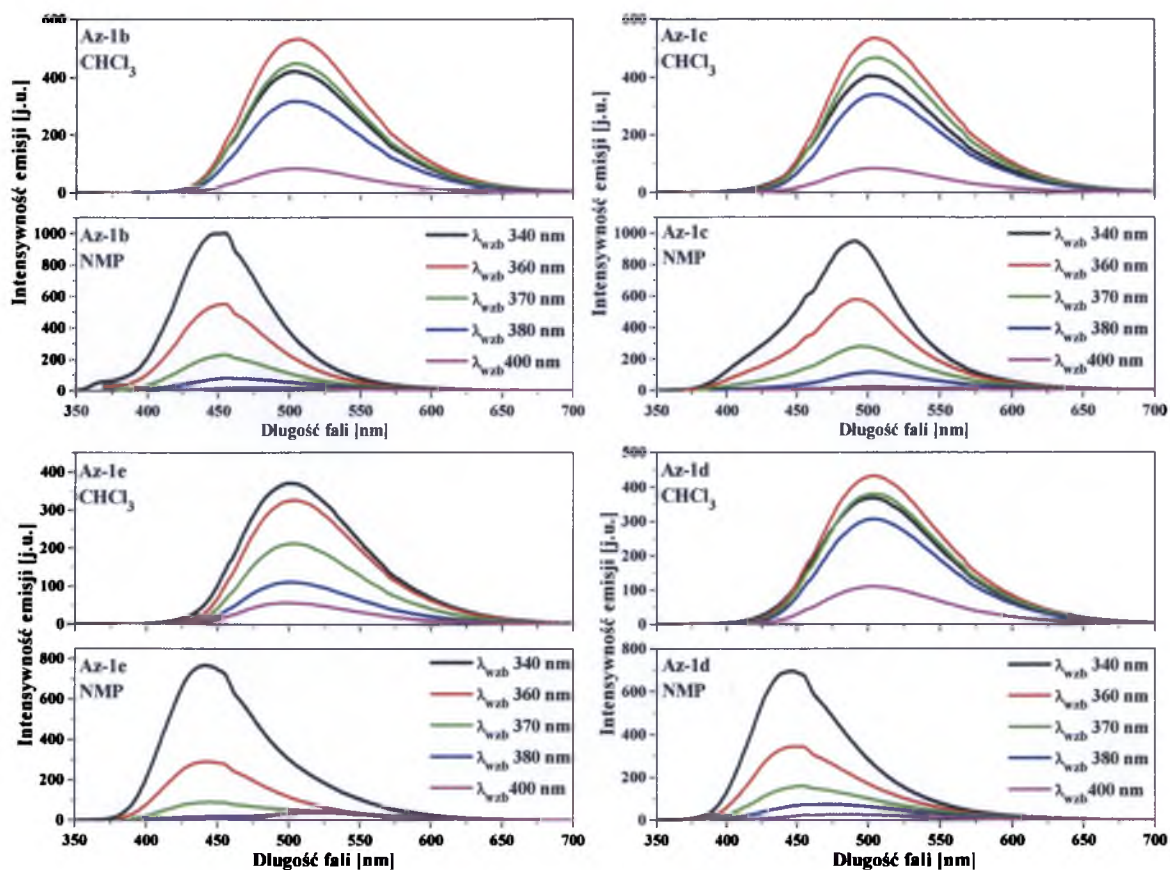


Rysunek 76. Porównanie widm emisyjnych **PI-3a** w roztworze i w ciele stałym w postaci blendy i warstwy.

### 3.3.2.2. Właściwości emisyjne (poli)azometin

Większość opisanych w literaturze azometin i poliazometin wykazywała słabe właściwości emisyjne, co wynika ze sprzężenia spinowo orbitalnego<sup>175</sup>. Wprowadzenie takich elementów strukturalnych jak fluoren czy trifenyloamina powodowało wzrost intensywności emisji<sup>190,191</sup>. Zdolność (poli)azometin do fotoluminescencji badano w roztworach w NMP i  $\text{CHCl}_3$  o różnych stężeniach ( $1 \times 10^{-5}$  i  $1 \times 10^{-4}$  mol/l) przy wzbudzeniach 340, 360, 370, 380 i 400 nm. Opisane tutaj azometiny zawierały w strukturze trifenyloaminę, która determinowała właściwości emisyjne. Rysunek 77 przedstawia widma PL azometin w roztworze w NMP i  $\text{CHCl}_3$  ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l) przy różnych wzbudzeniach. W tabeli 23 zebrano położenia maksimum pasm emisji badanych azometin. Najwyższą intensywność emisji otrzymano zazwyczaj przy wzbudzeniu 340 nm (w NMP) oraz w niektórych przypadkach w chloroformie przy 360 nm (rysunek 77).





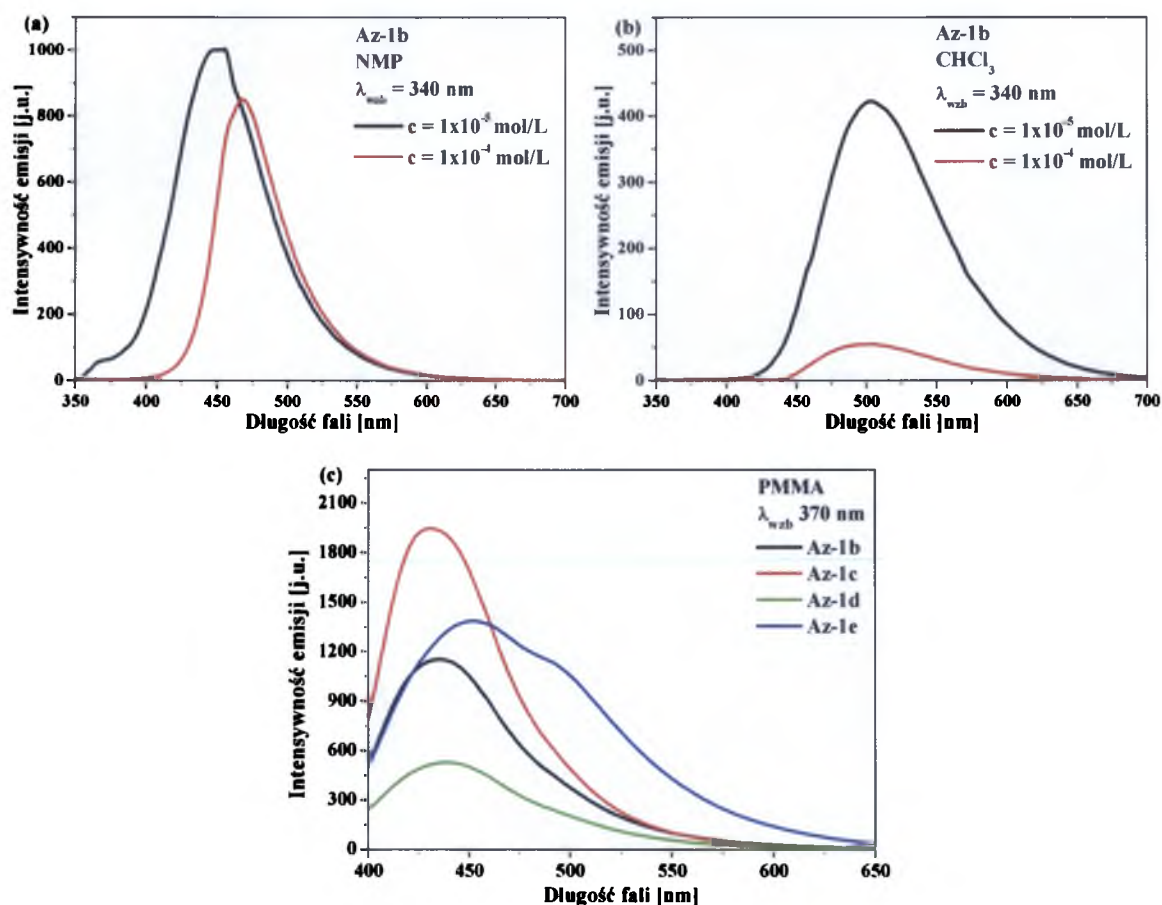
Rysunek 77. Wpływ długości fali wzбудzającej i polarności rozpuszczalnika na widma emisyjne azometin ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l).

Tabela 23. Położenie maksimum pasm emisyjnych dla azometin.

| Symbol | Medium            | c              | $\lambda_{wzb}$ [nm] |     |     |     |     |
|--------|-------------------|----------------|----------------------|-----|-----|-----|-----|
|        |                   |                | 340                  | 360 | 370 | 380 | 400 |
| Az-1b  | NMP               | c <sub>1</sub> | 455                  | 455 | 455 | 456 | 477 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 468                  | 468 | 470 | 473 | 480 |
|        | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 504                  | 505 | 500 | 506 | 504 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 504                  | 506 | 503 | 503 | 505 |
| Az-1c  | NMP               | c <sub>1</sub> | 491                  | 493 | 495 | 503 | 503 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 502                  | 504 | 506 | 510 | 511 |
|        | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 502                  | 505 | 507 | 506 | 503 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 511                  | 511 | 513 | 515 | 516 |
| Az-1d  | NMP               | c <sub>1</sub> | 446                  | 447 | 454 | 457 | 484 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 456                  | 456 | 457 | 478 | 496 |
|        | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 503                  | 503 | 503 | 504 | 502 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 501                  | 500 | 501 | 507 | 504 |
| Az-1e  | NMP               | c <sub>1</sub> | 443                  | 449 | 442 | 445 | 523 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 470                  | 469 | 470 | 474 | 524 |
|        | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 500                  | 504 | 505 | 504 | 497 |
|        |                   | c <sub>2</sub> | 499                  | 504 | 503 | 500 | 505 |

c<sub>1</sub> =  $1 \times 10^{-5}$  mol/l; c<sub>2</sub> =  $1 \times 10^{-4}$  mol/l

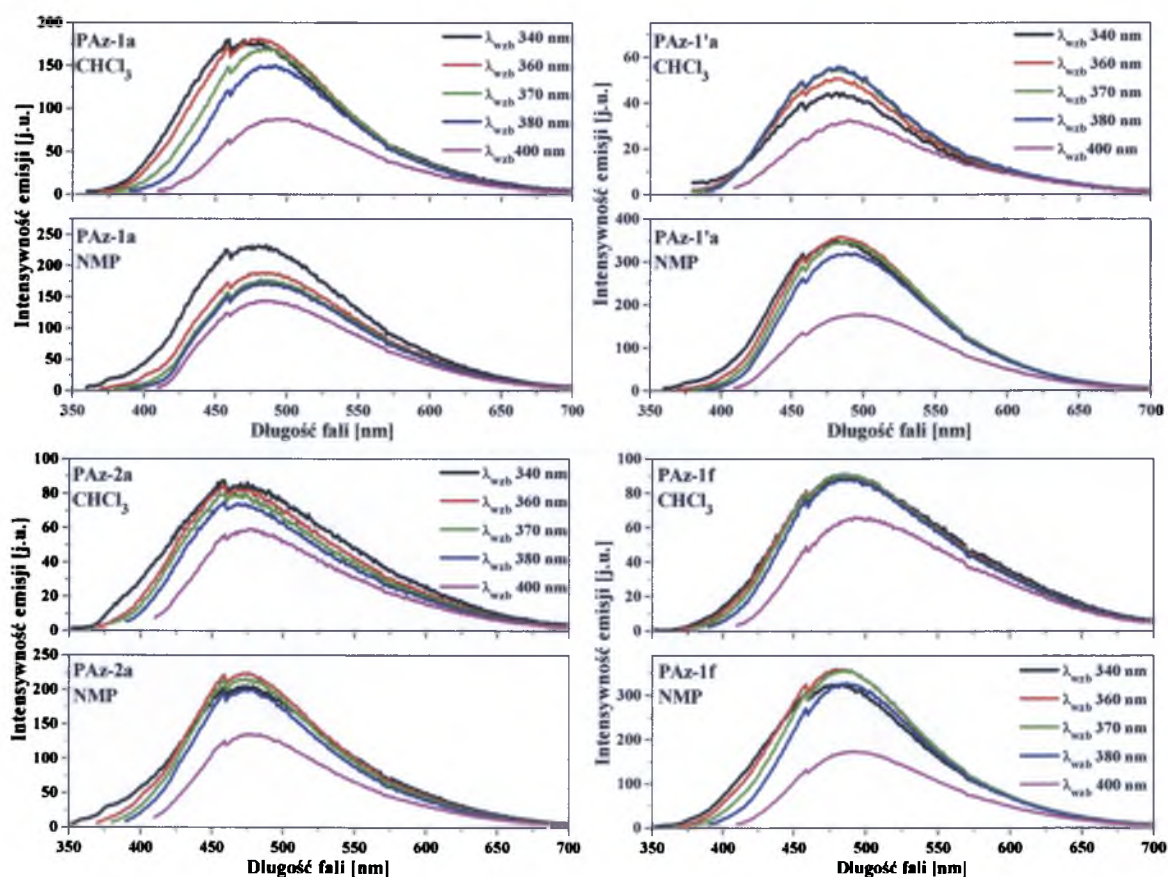
Zauważono spadek intensywności PL wraz ze wzrostem długości fali wzbudzającej. Jednak nie obserwowano znacznego wpływu  $\lambda_{wzb}$  na położenie maksimów emisji, za wyjątkiem  $\lambda_{wzb} = 400$  nm, dla którego w roztworze w NMP występowało przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  od 20 do 50 nm (wyjątek **Az-1c**). Analizując wpływ polarności rozpuszczalnika, we wszystkich przypadkach obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  w rozpuszczalniku mniej polarnym ( $\text{CHCl}_3$ ). Najmniejsze przesunięcie zarejestrowano dla **Az-1c**, otrzymanej z 1,4-diaminonaftalenu (14 nm), dla pozostałych związków były one zbliżone i wynosiły odpowiednio 50 nm (**Az-1b**), 57 nm (**Az-1d**) i 61 nm (**Az-1e**). Należy jednak zaznaczyć, że widma emisyjne wszystkich azometin w roztworze w  $\text{CHCl}_3$  były bardzo podobne, a  $\lambda_{em}$  mieściło się w zakresie od 497 nm do 516 nm. Natomiast pasmo emisyjne w roztworze w NMP obejmowało długości fali od 443 nm do 511 nm. Najmniejszy wpływ polarności rozpuszczalnika zarejestrowano dla **Az-1c**. Ponadto, można zauważyć, że wyższą intensywność PL wykazywały azometiny w roztworze w NMP. Dla azometin zbadano również wpływ stężenia roztworu na intensywność emisji.



Rysunek 78. (a) (b) Wpływ stężenia na intensywność emisji dla **Az-1b** (c) widma emisyjne azometin w blendach z PMMA.

We wszystkich przypadkach, zarówno w NMP jak i w chloroformie obserwowano wygaszenie stężeniowe, czyli obniżenie intensywności wraz ze wzrostem stężenia (rysunek 78). Ponadto, w NMP obserwowano nieznaczne przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  (około 10 nm) w roztworze bardziej stężonym (rysunek 78). Przeprowadzone badania fotoluminescencji azometin w blendzie z PMMA (rysunek 78c) wykazywały we wszystkich przypadkach przesunięcie hipsochromowe  $\lambda_{em}$  w porównaniu z widmami zarejestrowanymi w roztworze – blendy emitowały światło niebieskie. Ponadto dla **Az-1e** pasmo emisji posiadało dwa maksima, przy 452 nm i 490 nm. Dla pozostałych imin położenie  $\lambda_{em}$  wynosiło 435 nm 430 nm i 440 nm odpowiednio dla **Az-1b**, **Az-1c** i **Az-1d**.

Właściwości emisyjne poliazometin badano w takich samych warunkach jak związków małowcząsteczkowych. Dla **PAz-1-3b,c**, otrzymanych z diamin naftalenowych wykonano jedynie badania jakościowe, ze względu na słabą rozpuszczalność. Położenie maksimów pasm emisyjnych zebrano w tabeli 24. Widma emisyjne wybranych **PAz** otrzymanych z diamininy tiofenowej przedstawiono na rysunku 89.



Rysunek 79. Widma emisyjne poliazometin zawierających tiofen z podstawnikami estrowymi ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l).

Tabela 24. Położenie maksimów pasm emisyjnych poliazometin.

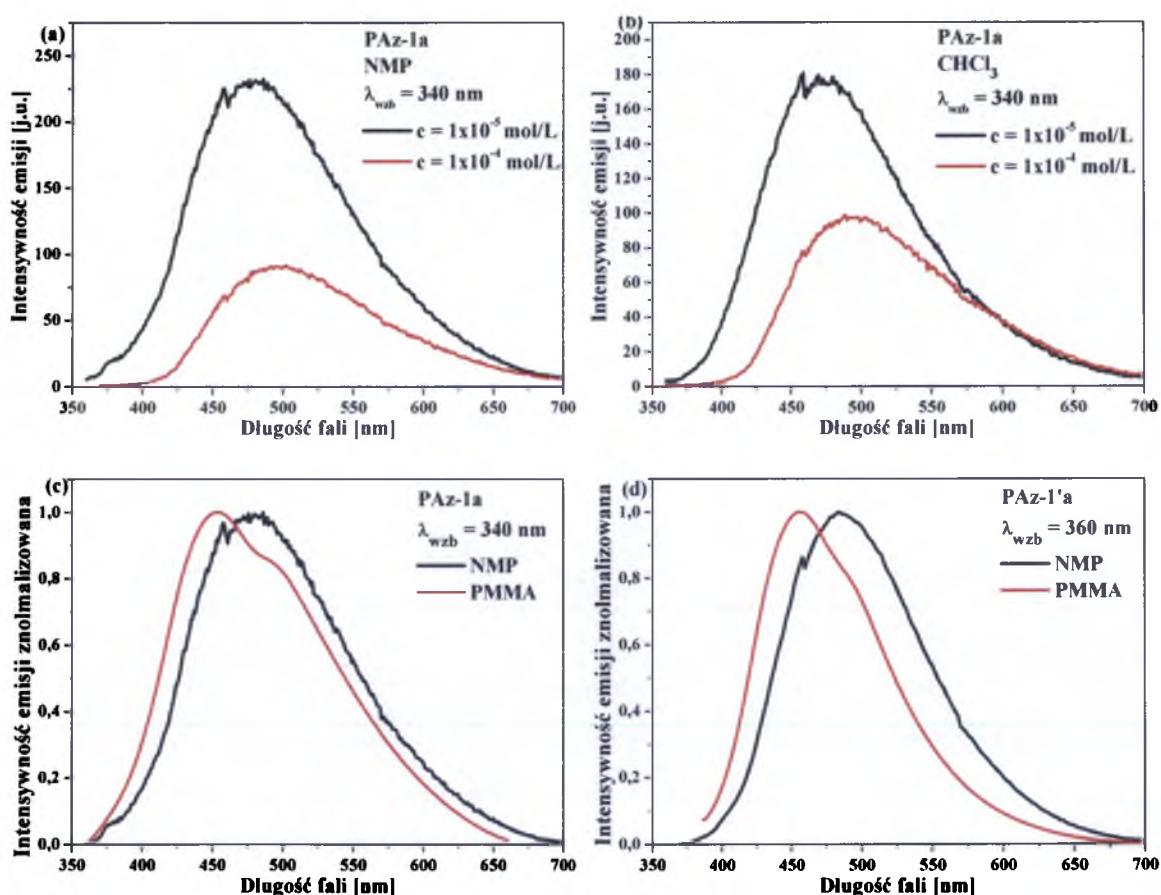
| Symbol  | Medium            | c              | $\lambda_{wzb}$ [nm] |            |            |            |            |
|---------|-------------------|----------------|----------------------|------------|------------|------------|------------|
|         |                   |                | 340                  | 360        | 370        | 380        | 400        |
| PAz-1a  | NMP               | c <sub>1</sub> | <b>486</b>           | 487        | 482        | 486        | 485        |
|         |                   | c <sub>2</sub> | 491                  | 498        | 500        | 495        | <b>490</b> |
|         | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 470                  | <b>480</b> | 486        | 492        | 495        |
|         |                   | c <sub>2</sub> | <b>488</b>           | 488        | 496        | 496        | <b>493</b> |
| PAz-1'a | NMP               | c <sub>1</sub> | 482                  | <b>484</b> | 486        | 488        | 500        |
|         |                   | c <sub>2</sub> | <b>512</b>           | 508        | 512        | 512        | 522        |
|         | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 486                  | 480        | 476        | <b>484</b> | 490        |
| PAz-2a  | NMP               | c <sub>1</sub> | 479                  | <b>476</b> | 474        | 472        | 476        |
|         |                   | c <sub>2</sub> | 493                  | 496        | 491        | <b>497</b> | 502        |
|         | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | <b>473</b>           | 470        | 470        | 470        | 478        |
| PAz-3a  | NMP               | c <sub>1</sub> | 473                  | 480        | 474        | <b>479</b> | 484        |
|         |                   | c <sub>2</sub> | 473                  | <b>473</b> | 473        | 472        | 488        |
|         | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 480                  | 476        | 478        | <b>478</b> | 486        |
| PAz-1f  | NMP               | c <sub>1</sub> | 485                  | <b>483</b> | <b>486</b> | 487        | 490        |
|         |                   | c <sub>2</sub> | 511                  | 514        | <b>513</b> | <b>513</b> | 520        |
|         | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | <b>485</b>           | <b>485</b> | <b>488</b> | <b>483</b> | 492        |
| PAz-1g  | NMP               | c <sub>1</sub> | 475                  | <b>483</b> | 482        | 489        | 490        |
|         |                   | c <sub>2</sub> | 515                  | 521        | <b>523</b> | <b>525</b> | 531        |
|         | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 520                  | 516        | 518        | <b>512</b> | 516        |
| PAz-1b  | NMP               |                | 510                  | 502        | <b>498</b> | 502        | 508        |
|         | CHCl <sub>3</sub> |                | 470                  | 470        | <b>470</b> | 470        | 470        |
| PAz-1'b | NMP               |                | 474                  | <b>476</b> | 478        | 478        | 486        |
|         | CHCl <sub>3</sub> |                | 442                  | 442        | <b>442</b> | 442        | 444        |
| PAz-1c  | NMP               |                | 510                  | 504        | <b>506</b> | 508        | 508        |
|         | CHCl <sub>3</sub> |                | 480                  | 478        | <b>476</b> | 476        | 480        |
| PAz-1'c | NMP               |                | 508                  | 498        | <b>498</b> | 504        | 512        |
|         | CHCl <sub>3</sub> |                | 461                  | 453        | <b>454</b> | 463        | 470        |

c<sub>1</sub> = 1x10<sup>-5</sup> mol/l; c<sub>2</sub> = 1x10<sup>-4</sup> mol/l

Poliazometiny zawierające tiofen z podstawnikami estrowymi wykazywały słabą emisję światła zielono-niebieskiego ( $\lambda_{em}$  w zakresie od 470 do 520 nm). Można zauważyć wzrost intensywności emisji, w przypadku gdy w łańcuchu polimeru znajduje się trifenyloamina. Szczególnie widoczne jest to przy porównaniu intensywność PL kopolimerów **PAz-1f** i **PAz-1g**, zawierających obok karbazolu albo fenylu z podstawnikami alkoksyłowymi również trifenyloamie, z odpowiadającymi im kopoliiminami **PAz-2a** i **PAz-3a** (rysunek 79). Nie obserwowano znacznego wpływu długości fali wzbudzającej na położenie  $\lambda_{em}$  oraz na jej intensywność. Jedynie przy wzbudzeniu 400 nm dla większości polimerów zarejestrowano spadek intensywności, a także w niektórych przypadkach przesunięcie batochromowe maksimum emisji maksymalnie o 10 nm (rysunek 79). Analizując wpływ polarności rozpuszczalnika, stwierdzono przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  w rozpuszczalniku mniej polarnym tylko w przypadku **PAz-1g** (o około 20 nm). Jednak

PAz emitowały światło o mniejszej intensywności w  $\text{CHCl}_3$  w porównaniu z roztworem w NMP (za wyjątkiem **PAz-1a**) (rysunek 79). Podobne zachowanie wykazywały również azometyny.

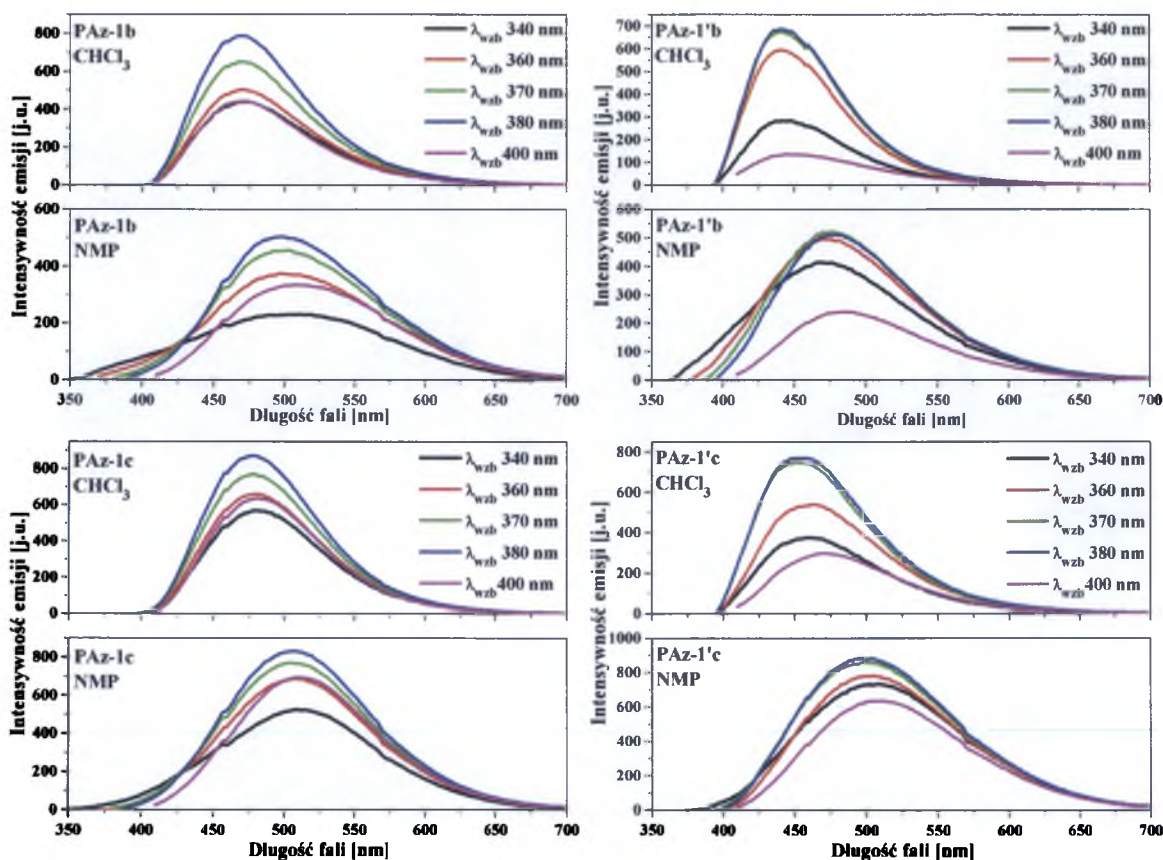
Podobnie jak w przypadku związków małowcząsteczkowych, dla poliazometin stwierdzono silne wygaszenie stężeniowe (rysunek 80). W roztworze w  $\text{CHCl}_3$  wygaszenie było tak duże, że właściwie nie obserwowano emisji (za wyjątkiem **PAz-1a**). Ponadto w roztworze w NMP o stężeniu  $1 \times 10^{-4}$  mol/l (za wyjątkiem **PAz-3a**) występowało przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$ . Największe przesunięcie  $\lambda_{em}$  zarejestrowano dla **PAz-1g** (około 40 nm) oraz dla **PAz-1f** i **PAz-1'a** (około 30 nm) (tabela 24).



Rysunek 80. (a) (b) Wpływ stężenia na intensywność emisji **PAz-1a**; (c) (d) porównanie widm emisyjnych **PAz-1a** i **PAz-1'a** w NMP i w blendzie z PMMA.

Jedynie poliazometyny **PAz-1a** i **PAz-1'a** w postaci blendy emitowały światło (rysunek 80c,d). W obu przypadkach  $\lambda_{em}$  było przesunięte hipsochromowo o około 30 nm względem widm zarejestrowanych w roztworze w NMP. Ponadto obserwowano dwa słabo wykształcone maksima przy 453 nm i 495 nm oraz 456 nm i 493 nm, odpowiednio dla **PAz-1a** i **PAz-1'a**.

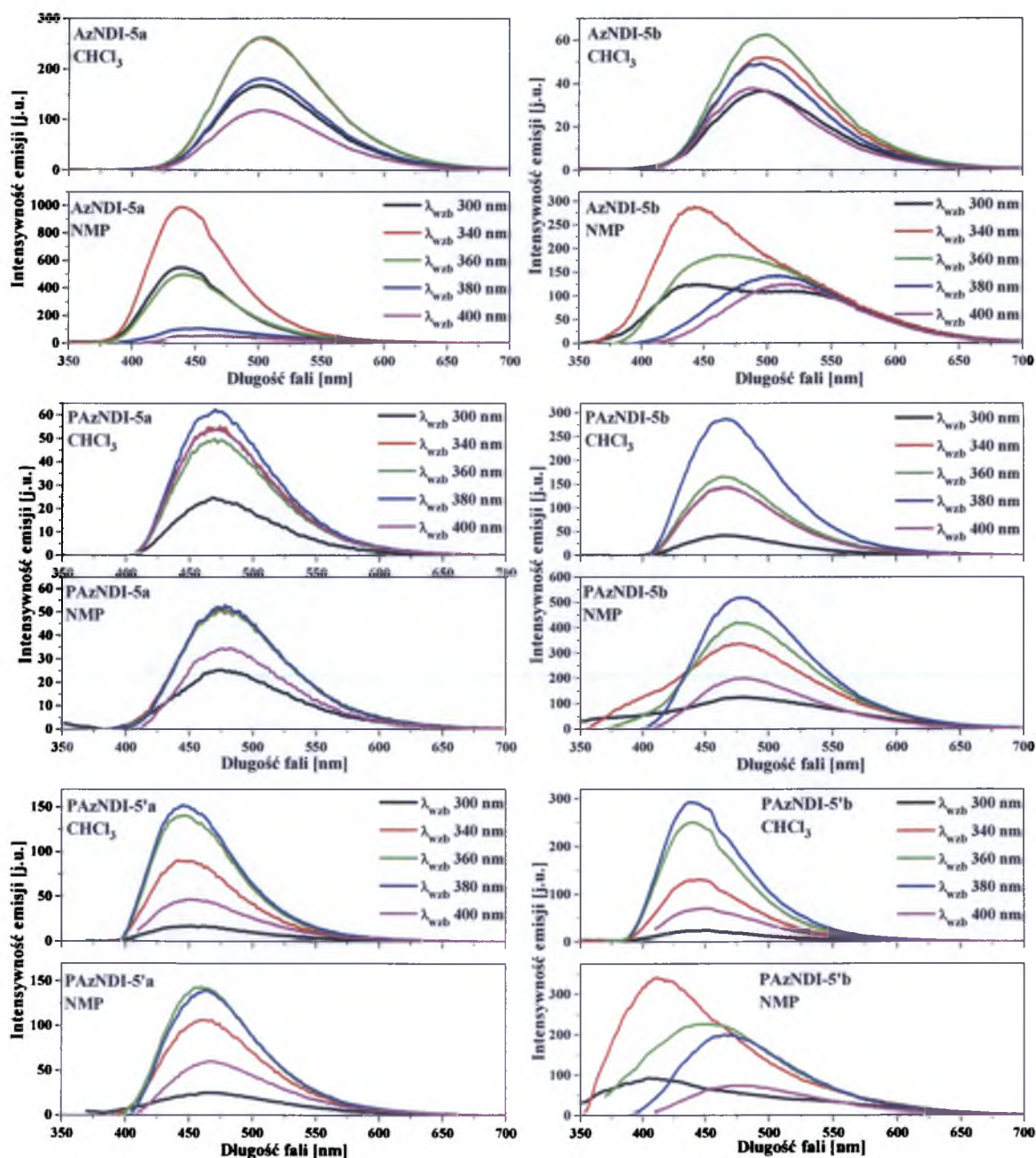
Dla poliazometin zawierających naftalen, ze względu na bardzo stałą rozpuszczalność, wykonano pomiary jakościowe PL w roztworze w NMP i  $\text{CHCl}_3$ . Natomiast w przypadku **PAz-2b,c** i **PAz-3b,c** zawierających odpowiednio karbazol i fenyl z podstawnikami alkoksyłowmi niemożliwe było zarejestrowanie widm emisyjnych ze względu na wyjątkowo słabą rozpuszczalność. Widma emisyjne poliazometin zawierających trifenyloaminę przedstawiono na rysunku 81. Najwyższą intensywność emisji obserwowano zazwyczaj przy wzbudzenia 370 nm i 380 nm zarówno w roztworze w NMP i  $\text{CHCl}_3$ . Ponadto, w przypadku tych polimerów obserwowano zjawisko solwatochromizmu. Przesunięcie  $\lambda_{\text{em}}$  mieściło się w zakresie od 26 do 38 nm dla polimerów zawierających 1,5-naftalen oraz 32 do 47 nm dla **PAz** zawierających 1,4-naftalen.



Rysunek 81. Widma emisyjne poliazometin zawierających naftalen.

### 3.3.2.3. Właściwości emisyjne (poli)azometinodiimidów

Właściwości emisyjne (P)AzNDI również badano w dwóch rozpuszczalnikach, tj. NMP o  $\text{CHCl}_3$ , przy wzbudzeniach  $\lambda_{\text{wzb}} = 300, 340, 360, 380$  i  $400$  nm (tabela 25). Emisję światła wykazywały tylko związki zawierające trifenyloaminę ((P)AzNDI-5) oraz karbazol (PAzNDI-6). Widma emisyjne zarejestrowane w dwóch rozpuszczalnikach przedstawiono na rysunku 82. Pozostałe związki emitowały światło bardzo słabo, dlatego nie uwzględniono ich w poniższym opisie.



Rysunek 82. Widma emisyjne (P)AzNDI zawierających trifenyloaminę.

Tabela 25. Położenie maksimum pasm emisyjnych dla (P)AzNDI zawierających trifenyloaminę lub karbazol.

| Symbol     | Medium            | c              | $\lambda_{wzb}$ [nm] |            |            |            |            |
|------------|-------------------|----------------|----------------------|------------|------------|------------|------------|
|            |                   |                | 300                  | 340        | 360        | 380        | 400        |
| AzNDI-5a   | NMP               | c <sub>1</sub> | 440                  | <b>440</b> | 440        | 455        | 455        |
|            |                   | c <sub>2</sub> | 442                  | 443        | 442        | 456        | 486        |
|            | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 504                  | <b>504</b> | <b>506</b> | 504        | 503        |
|            |                   | c <sub>2</sub> | 500                  | 500        | 500        | 500        | 494        |
| PAzNDI-5a  | NMP               |                | 474                  | <b>478</b> | <b>478</b> | <b>478</b> | 482        |
|            | CHCl <sub>3</sub> |                | 467                  | 470        | 470        | <b>470</b> | 470        |
| PAzNDI-5'a | NMP               |                | 465                  | 461        | <b>460</b> | 462        | 468        |
|            | CHCl <sub>3</sub> |                | 448                  | 450        | 446        | <b>446</b> | 446        |
| PAzNDI-6a  | NMP               |                | 434                  | 455        | 452        | 472        | <b>487</b> |
|            | CHCl <sub>3</sub> |                | <b>433</b>           | 433        | 433        | 440        | 465        |
| PAzNDI-5b  | NMP               | c <sub>1</sub> | 440; 520             | <b>444</b> | 467        | 508        | 517        |
|            |                   | c <sub>2</sub> | 462                  | 455        | 456        | 503        | 514        |
|            | CHCl <sub>3</sub> | c <sub>1</sub> | 497                  | 498        | <b>499</b> | 495        | 488        |
|            |                   | c <sub>2</sub> | 497                  | 497        | 498        | 488        | 490        |
| PAzNDI-5b  | NMP               |                | 480                  | 477        | 478        | <b>479</b> | 481        |
|            | CHCl <sub>3</sub> |                | 466                  | 468        | 466        | <b>466</b> | 466        |
| PAzNDI-5'b | NMP               |                | 407                  | <b>411</b> | 450        | 468        | 480        |
|            | CHCl <sub>3</sub> |                | 444                  | 445        | 440        | <b>440</b> | 450        |
| PAzNDI-6b  | NMP               |                | 460; 527             | 469        | 471        | <b>473</b> | <b>473</b> |
|            | CHCl <sub>3</sub> |                | <b>432</b>           | 434        | 433        | 461        | 480        |

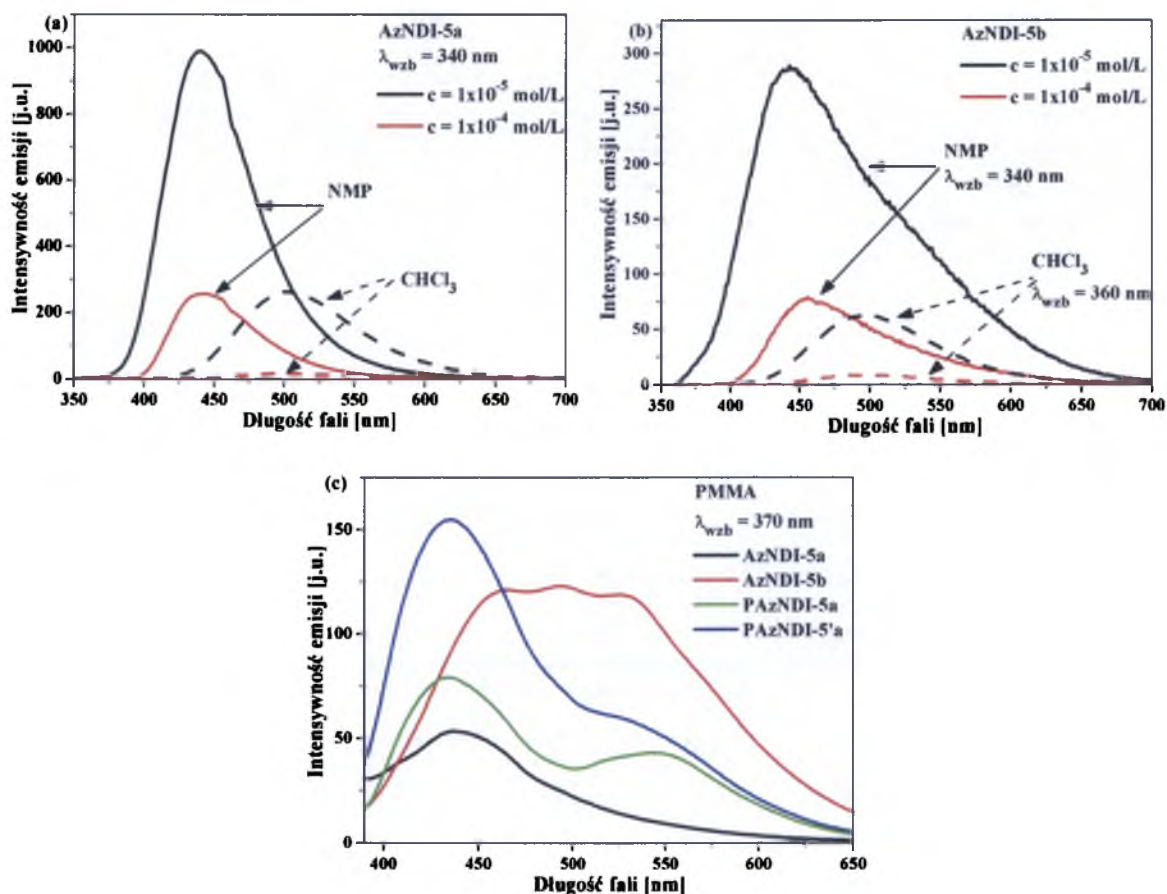
c<sub>1</sub> = 1x10<sup>-5</sup> mol/l; c<sub>2</sub> = 1x10<sup>-4</sup> mol/l

(P)AzNDI w roztworach w NMP emitowały głównie światło niebieskie i zielono-niebieskie, zazwyczaj z jednym maksimum położonym w zakresie od 440 nm do 520 nm. W przypadku związków małocząsteczkowych najwyższą intensywność emisji obserwowano przy wzbudzeniu 340 nm i 360 nm, natomiast dla polimerów zawierających trifenyloaminę zazwyczaj przy wzbudzeniu 380 nm. Dla PAzNDI-6a,b w NMP, wzbudzenie 400 nm skutowało najwyższą intensywnością emisji. Dla AzNDI-5b i ((P)AzNDI-b) w roztworze w NMP i PAzNDI-6 w roztworze w CHCl<sub>3</sub> obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  wraz ze wzrostem  $\lambda_{wzb}$ .

Analizując wpływ rozpuszczalnika na właściwości emisyjne, tylko w przypadku polimerów zawierających karbazol (PAzNDI-6a,b) obserwowano solwatochromizm. Przesunięcie hipsochromowe  $\lambda_{em}$  w rozpuszczalniku bardziej polarnym obserwowano w przypadku obu związków małocząsteczkowych (AzNDI-5a,b) (około 60 nm) oraz rozgałęzionego polimeru PAzNDI-5'b. Dla pozostałych polimerów nie stwierdzono wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie pasm emisyjnych. Ponadto, dla związków modelowych AzNDI-5a,b można zauważyć spadek intensywności emisji w chloroformie w porównaniu z roztworem w NMP.



Ilościowe pomiary fotoluminescencji wykonano dla związków małowczątkowych (AzNDI-5a,b), w NMP i CHCl<sub>3</sub> ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l i  $1 \times 10^{-4}$  mol/l). W obu przypadkach obserwowano wygaszenie stężeniowe (rysunek 83). Pomiary fotoluminescencji w blendach z PMMA wykonano dla związków małowczątkowych oraz polimerów PAzNDI-5a i PAzNDI-5'a przy wzbudzeniu 370 nm (rysunek 83). Tylko w przypadku AzNDI-5a obserwowano jedno pasmo emisji z maksimum przy 437 nm. Oba polimery wykazywały dwa pasma emisji, z  $\lambda_{em}$  przy 435 nm i 545 nm. Natomiast dla AzNDI-5b obserwowano jedno pasmo z trzema maksimumami przy 453 nm, 492 nm i 530 nm. Pasma wysokoenergetyczne dla wszystkich związków było przesunięte hipsochromowo względem pasm emisyjnych w roztworze.



Rysunek 83. (a) (b) Wpływ stężenia na intensywność emisji AzNDI; (c) widma emisyjne (P)AzNDI w postaci blendy z PMMA.

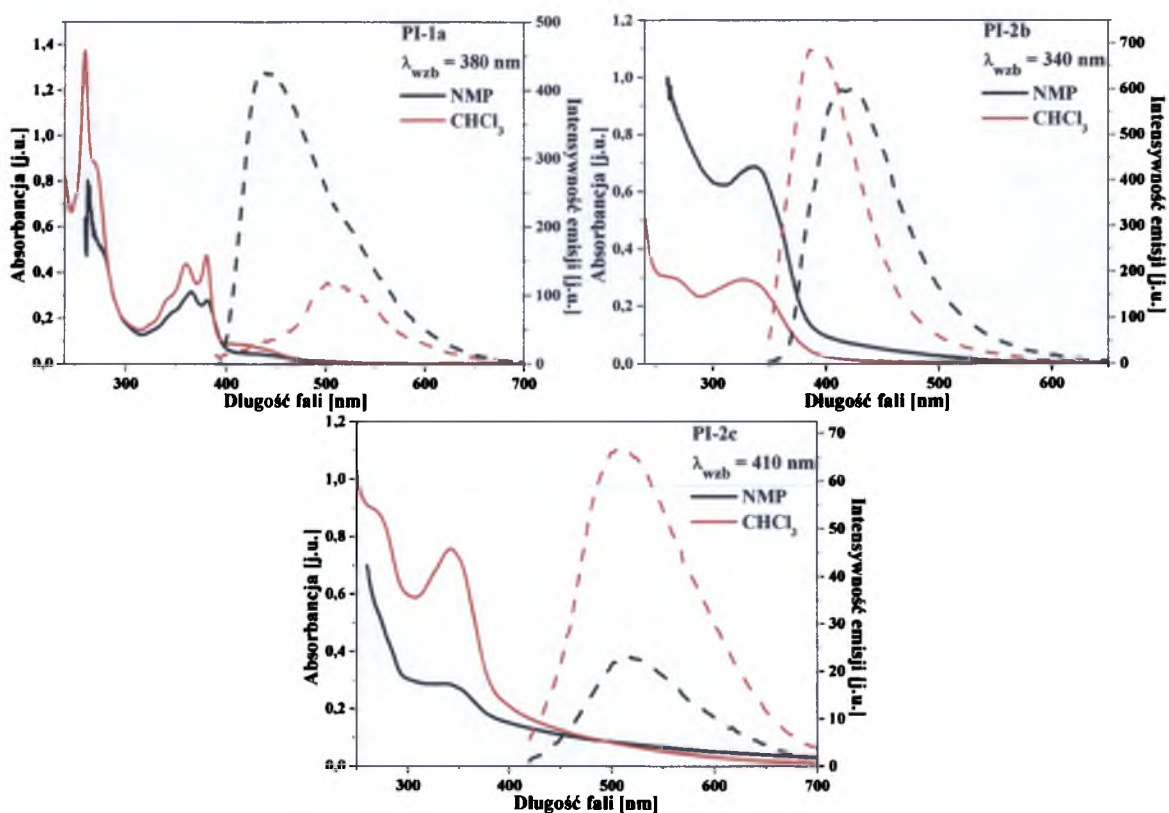
### 3.3.3. Przesunięcia Stokesa

Na podstawie widm absorpcji i emisji w zakresie UV-Vis, obliczono przesunięcia Stokesa stosując równania (3) i (4).

$$\Delta \nu = \lambda_{em} - \lambda_{maks} [nm] \quad (3)$$

$$\Delta \nu = \left( \frac{1}{\lambda_{maks}} - \frac{1}{\lambda_{em}} \right) * 10^7 [cm^{-1}] \quad (4)$$

Cząsteczka przed emisją promieniowania traci część energii w formie tzw. relaksacji oscylacyjnej, czego dowodem jest przesunięcie w kierunku fal dłuższych widma fotoluminescencyjnego w porównaniu do widma wzbudzenia (rozdział 2.2.2. Organiczne diody elektroluminescencyjne). Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, zbyt małe przesunięcia Stokesa mogą powodować reabsorpcję emitowanego światła, a co za tym idzie obniżenie wydajności emisji<sup>140</sup>. Porównanie widm absorpcyjnych i emisyjnych w zakresie UV-vis dla wybranych poliimidów przedstawiono na rysunku 84, a w tabeli 26 zebrano przesunięcia Stokesa dla wszystkich (ko)poliimidów.



Rysunek 84. Porównanie widm absorpcyjnych i emisyjnych wybranych poliimidów w NMP i CHCl<sub>3</sub>.

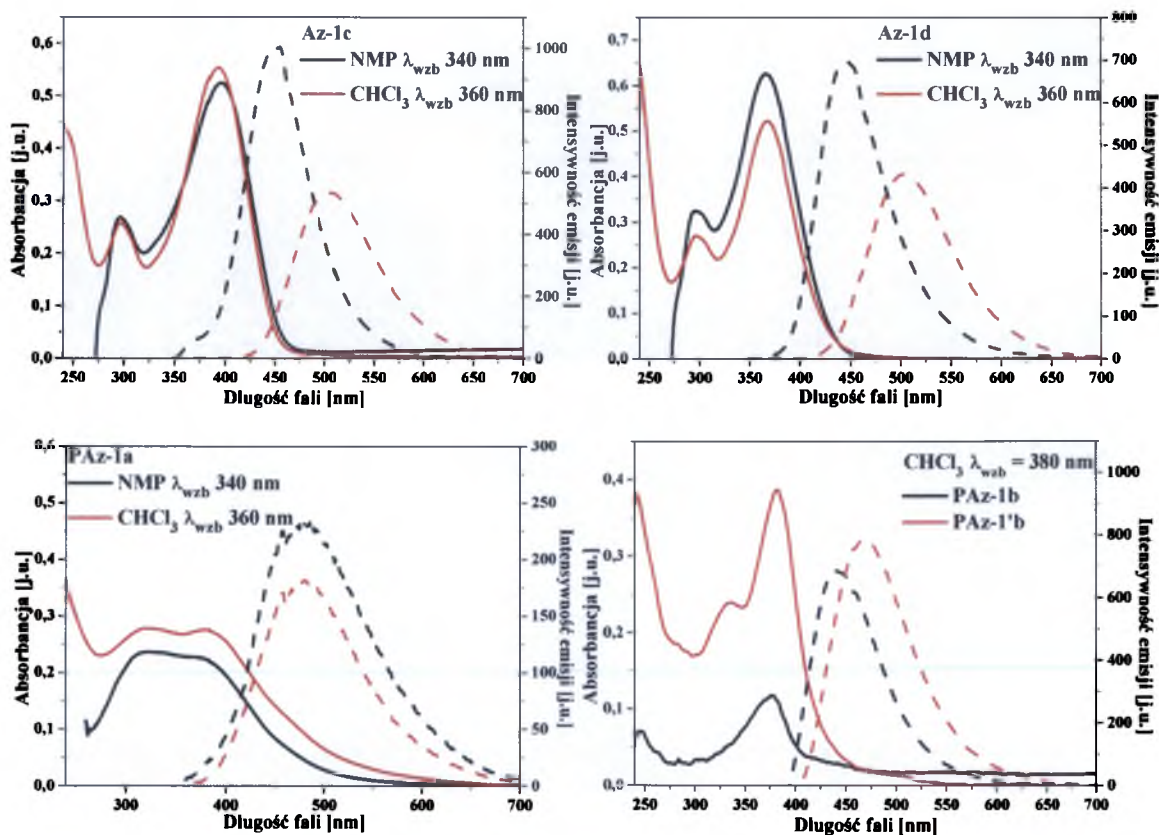
Tabela 26. Przesunięcia Stokesa dla (ko)poliimidów w roztworach w NMP i CHCl<sub>3</sub>.

| Nazwa                 | Medium            | $\Delta v$ [nm] |     |     |     | $\Delta v$ [cm <sup>-1</sup> ] |       |       |       |
|-----------------------|-------------------|-----------------|-----|-----|-----|--------------------------------|-------|-------|-------|
|                       |                   | 340             | 370 | 380 | 410 | 340                            | 370   | 380   | 410   |
| PI-1a                 | NMP               | 55              | 58  | 56  | 49  | 3295                           | 3451  | 3347  | 2976  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 16              | 146 | 126 | 124 | 1063                           | 7304  | 6553  | 6475  |
| PI-1b                 | NMP               | 86              | 98  | 100 | 172 | 6265                           | 6939  | 7047  | 10383 |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 22              | 72  | 40  | 122 | 1455                           | 4233  | 2532  | 6455  |
| PI-1c                 | NMP               | 151             | 148 | 145 | 150 | 7517                           | 7410  | 7301  | 7482  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 132             | 131 | 134 | 137 | 6847                           | 6809  | 6924  | 7038  |
| PI-2a                 | NMP               | 105             | 86  | 83  | 90  | 4973                           | 4229  | 4106  | 4390  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 78              | 82  | 76  | 84  | 3729                           | 3889  | 3648  | 3968  |
| PI-2b                 | NMP               | 81              | 89  | 99  | 165 | 5750                           | 6199  | 6738  | 9753  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 66              | 106 | 106 | 174 | 5165                           | 7527  | 7527  | 10675 |
| PI-2c                 | NMP               | 202             | 196 | 202 | 186 | 11506                          | 11292 | 11506 | 10923 |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 179             | 189 | 189 | 167 | 10095                          | 10458 | 10458 | 9640  |
| PI-3a                 | NMP               | 129             | 124 | 126 | 104 | 7120                           | 6914  | 6997  | 6046  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 174             | 174 | 174 | 140 | 8804                           | 8804  | 8804  | 7560  |
| PI-3b <sup>1,39</sup> | NMP               | —               | 111 | —   | —   | —                              | 8699  | —     | —     |
| PI-3c                 | NMP               | 169             | 164 | 164 | 171 | 9765                           | 9570  | 9570  | 9842  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 132             | 136 | 132 | 134 | 6879                           | 7032  | 6879  | 6956  |
| PI-4a                 | NMP               | 142             | 139 | 138 | 134 | 7637                           | 7520  | 7481  | 7322  |
| PI-4b <sup>1,39</sup> | NMP               | —               | 75  | —   | —   | —                              | 5259  | —     | —     |
| KPI-1a                | NMP               | 144             | 144 | 127 | 122 | 7167                           | 7167  | 6532  | 6337  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 160             | 160 | 160 | 123 | 7797                           | 7797  | 7797  | 6435  |
| KPI-1b                | NMP               | 90              | 91  | 97  | 180 | 6494                           | 6550  | 6884  | 10695 |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 135             | 135 | 131 | 136 | 6898                           | 6898  | 6746  | 6936  |
| KPI-2a                | NMP               | 112             | 104 | 103 | 102 | 5233                           | 4935  | 4897  | 4859  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 197             | 197 | 199 | 189 | 10738                          | 10738 | 10807 | 10458 |
| KPI-2b                | NMP               | 66              | 67  | 88  | 128 | 4860                           | 4921  | 6144  | 8168  |
|                       | CHCl <sub>3</sub> | 56              | 90  | 198 | 196 | 4446                           | 6564  | 11476 | 11404 |

Największe przesunięcie Stokesa posiadały poliimidy otrzymane z diaminę tiofenowej (rysunek 84c). Dla pasm o maksymalnej intensywności emisji ( $\lambda_{wzb} = 410$  nm) przesunięcia Stokesa wynosiły w roztworze w NMP: 150 nm (PI-1c), 186 nm (PI-2c) i 171 nm (PI-3c) oraz w chloroformie: 137 nm (PI-1c), 167 nm (PI-2c) i 134 nm (PI-3c). Natomiast najmniejsze  $\Delta v$  zarejestrowano dla polimerów zawierających oksadiazol (rysunek 86b), zakresie od 67 nm (KPI-2b) do 91 nm (KPI-1b) (dla  $\lambda_{wzb} = 340$  nm). Zaobserwowano znaczny wzrost  $\Delta v$  (nawet do 180 nm) wraz ze wzrostem  $\lambda_{wzb}$ , co jest związane z przesunięciem batochromowym  $\lambda_{em}$ . W przypadku polimerów otrzymanych z Akrydyny Żółtej przesunięcia Stokesa w roztworze w NMP mieściły się w zakresie od 50 nm (PI-1a) do 134 nm (PI-4a). Dla PI-1a, zawierającego diimid naftalenowy i akrydynę, widmo emisji nakładało się na dodatkowe ugięcie w widmie absorpcyjnym (rysunek 84a). W roztworze w CHCl<sub>3</sub>, dla PI-c oraz poliimidów sześcioczłonowych

(za wyjątkiem **PI-1a**) przesunięcia Skokesa były niższe niż w NMP. W pozostałych przypadkach zauważono znaczny wzrost  $\Delta\nu$  wraz ze spadkiem polarności rozpuszczalnika.

Widma emisyjne (poli)azometin w niewielkim zakresie nakładają się na widma absorpcyjne (**P**)Az,  $\lambda_{em}$  jest znacznie przesunięta w kierunku niższych energii w stosunku do  $\lambda_{maks}$ . Na rysunku 85 zaprezentowano porównanie widm UV-vis i PL dla wybranych związków. W tabeli 27 zebrano przesunięcie Stokesa dla wszystkich (poli)azometin. Dla związków małowczątkowych większe  $\Delta\nu$  obserwowano w roztworze w chloroformie (od 90 do 135 nm), natomiast w roztworze w NMP wynosiły one od 30 do 110 nm. Spośród związków małowczątkowych największe  $\Delta\nu$  zarejestrowano dla azometiny zawierającej układ bisnaftalenowy (**Az-1d**) w roztworze w  $CHCl_3$  (około 135 nm) (rysunek 85b) i dla **Az-1c** (otrzymanej z diaminy 1,4-naftalenowej) w roztworze w NMP (około 100 nm) (rysunek 85a).



Rysunek 85. Porównanie widm absorpcji i emisji dla azometin.

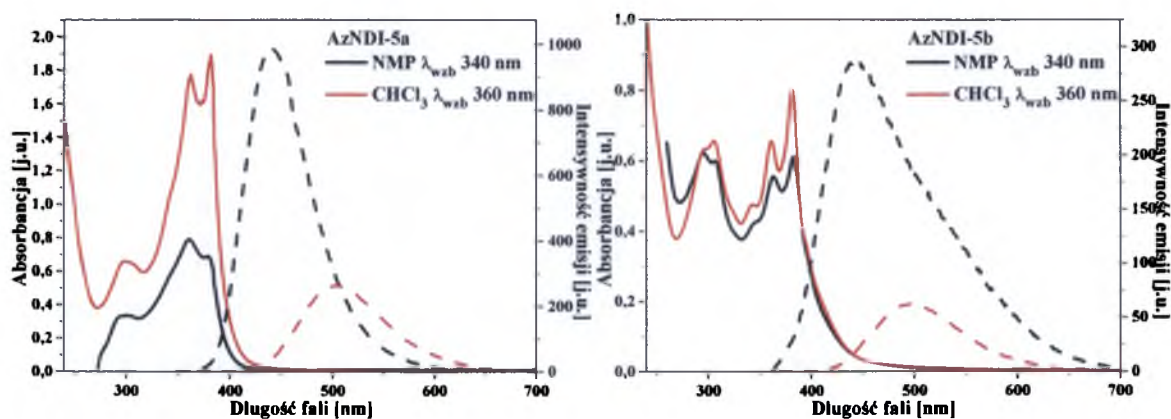
W przypadku poliazometin największe  $\Delta\nu$  obserwowano dla związków zawierających fenyl z podstawnikami alkoksylowymi (**PAz-3a** i **PAz-1g**: od 106 do 137 nm). Dla polimerów **PAz-1a** i **PAz-1'a** większe przesunięcie obserwowano w roztworze w NMP (około

115 nm), natomiast dla **PAz-2a** i **PAz-3a** oraz kopolimerów **PAz-1f** i **PAz-1g** polarność rozpuszczalnika nie miała dużego wpływu na przesunięcie maksimum pasm emisyjnych. Dla polimerów rozgałęzionych (**PAz-1'**)  $\Delta v$  były mniejsze niż dla polimerów liniowych (**PAz-1**) (rysunek 85d). Porównując przesunięcia Stokesa w chloroformie dla (poli)azometin zawierających układ naftalenowy,  $\Delta v$  dla **PAz-1b,c** były mniejsze o około 10 nm w porównaniu z **Az-1b,c**.

Tabela 27. Przesunięcia Stokesa dla azometin i poliazometin.

| Nazwa          | Medium            | $\Delta v$ [nm] |            |            |            | $\Delta v$ [cm <sup>-1</sup> ] |      |      |      |
|----------------|-------------------|-----------------|------------|------------|------------|--------------------------------|------|------|------|
|                |                   | 340             | 360        | 370        | 380        | 340                            | 360  | 370  | 380  |
| <b>Az-1b</b>   | NMP               | <b>32</b>       | 32         | 32         | 33         | 1663                           | 1663 | 1663 | 1711 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | 91              | <b>92</b>  | 87         | 93         | 4372                           | 4411 | 4213 | 4450 |
| <b>Az-1c</b>   | NMP               | 95              | 97         | 99         | 107        | 4886                           | 4969 | 5051 | 5372 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | <b>108</b>      | 111        | 113        | 112        | 5460                           | 5579 | 5657 | 5618 |
| <b>Az-1d</b>   | NMP               | <b>80</b>       | 81         | <b>88</b>  | 91         | 4901                           | 4951 | 5296 | 5441 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | 134             | 134        | 134        | 135        | 7220                           | 7220 | 7220 | 7259 |
| <b>Az-1e</b>   | NMP               | 42              | 48         | 41         | 44         | 2364                           | 2666 | 2313 | 2466 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | 95              | 99         | 100        | 99         | 4691                           | 4850 | 4889 | 4850 |
| <b>PAz-1a</b>  | NMP               | <b>117</b>      | 118        | 113        | 117        | 6524                           | 6566 | 6353 | 6524 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | <b>86</b>       | <b>96</b>  | 102        | 108        | 4765                           | 5208 | 5466 | 5716 |
| <b>PAz-1'a</b> | NMP               | 112             | <b>114</b> | 116        | 118        | 6280                           | 6366 | 6451 | 6535 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | 70              | 64         | 60         | <b>68</b>  | 3462                           | 3205 | 3030 | 3377 |
| <b>PAz-2a</b>  | NMP               | 79              | <b>76</b>  | 74         | 72         | 4123                           | 3992 | 3903 | 3814 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | <b>73</b>       | 70         | 70         | 70         | 3858                           | 3723 | 3723 | 3723 |
| <b>PAz-3a</b>  | NMP               | 112             | 119        | 113        | <b>118</b> | 6559                           | 6867 | 6604 | 6824 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | 110             | 106        | 108        | <b>108</b> | 6194                           | 6019 | 6107 | 6107 |
| <b>PAz-1f</b>  | NMP               | 80              | 78         | 81         | 82         | 4073                           | 3987 | 4115 | 4157 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | <b>83</b>       | <b>83</b>  | 86         | 81         | 4257                           | 4257 | 4384 | 4172 |
| <b>PAz-1g</b>  | NMP               | 118             | <b>126</b> | <b>125</b> | 132        | 6959                           | 7307 | 7264 | 7561 |
|                | CHCl <sub>3</sub> | <b>139</b>      | <b>135</b> | <b>137</b> | <b>131</b> | 7016                           | 6867 | 6942 | 6715 |
| <b>PAz-1b</b>  | CHCl <sub>3</sub> | 87              | 87         | <b>87</b>  | 87         | 4833                           | 4833 | 4833 | 4833 |
| <b>PAz-1'b</b> |                   | 66              | 66         | <b>66</b>  | 66         | 3971                           | 3971 | 3971 | 3971 |
| <b>PAz-1c</b>  |                   | 102             | 100        | <b>98</b>  | 98         | 5622                           | 5535 | 5447 | 5447 |
| <b>PAz-1'c</b> |                   | 84              | 76         | 77         | 86         | 4833                           | 4450 | 4499 | 4927 |

Widma emisyjne (**(P)AzNDI**), podobnie jak (poli)azometin, w niewielkim stopniu nakładały się na widma absorpcyjne (rysunek 86). Przesunięcia Stokesa (poli)azometinodiimidów zebrano w tabeli 28. Dla związków małowcząsteczkowych większe  $\Delta v$  obserwowano w roztworze w CHCl<sub>3</sub> (od 114 do 127 nm), natomiast w roztworze w NMP wynosiły one około 60 nm.



Rysunek 86. Porównanie widm absorpcji i emisji dla AzNDI-5.

Tabela 28. Przesunięcia Stokesa dla (P)AzNDI.

| Nazwa      | Medium            | $\Delta\nu$ [nm] |     |     | $\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] |      |      |
|------------|-------------------|------------------|-----|-----|---------------------------------|------|------|
|            |                   | 340              | 360 | 380 | 340                             | 360  | 380  |
| AzNDI-5a   | NMP               | 61               | 61  | 76  | 3658                            | 3658 | 4407 |
|            | CHCl <sub>3</sub> | 125              | 127 | 125 | 6544                            | 6622 | 6544 |
| PAzNDI-5a  | NMP               | 95               | 95  | 95  | 5189                            | 5189 | 5189 |
|            | CHCl <sub>3</sub> | 89               | 89  | 89  | 4970                            | 4970 | 4970 |
| PAzNDI-5'a | NMP               | 80               | 79  | 81  | 4555                            | 4508 | 4602 |
|            | CHCl <sub>3</sub> | 70               | 66  | 66  | 4094                            | 3894 | 3894 |
| PAzNDI-6a  | NMP               | 78               | 75  | 95  | 4547                            | 4401 | 5339 |
|            | CHCl <sub>3</sub> | 55               | 55  | 62  | 3360                            | 3360 | 3728 |
| PAzNDI-5b  | NMP               | 62               | 85  | 126 | 3655                            | 4765 | 6493 |
|            | CHCl <sub>3</sub> | 117              | 118 | 114 | 6166                            | 6207 | 6045 |
| PAzNDI-5b  | NMP               | 97               | 98  | 99  | 5351                            | 5395 | 5439 |
| PAzNDI-5'b |                   | 23               | 62  | 80  | 1442                            | 3551 | 4406 |
| PAzNDI-6b  | NMP               | 89               | 91  | 93  | 4994                            | 5084 | 5174 |
|            | CHCl <sub>3</sub> | 55               | 54  | 82  | 3344                            | 3291 | 4693 |

Dla polimerów, tylko w przypadku **PAzNDI-6** polarność rozpuszczalnika miała znaczny wpływ na przesunięcia Stokesa, przy czym w chloroformie były one znacznie mniejsze (około 55 nm) niż w NMP (80 do 90 nm). Podobnie jak w przypadku poliazometin, dla polimerów rozgałęzionych **PAzNDI-5'**  $\Delta\nu$  były mniejsze niż dla polimerów liniowych **PAzNDI-5**. Tak duże przesunięcia Stokesa (powyżej 50 nm) dla (poli)azometin i (P)AzNDI mogą wskazywać na emisję światła ze stanu tripletowego, co potwierdzałoby obecność sprzężenia spinowo-orbitalnego<sup>175</sup>.

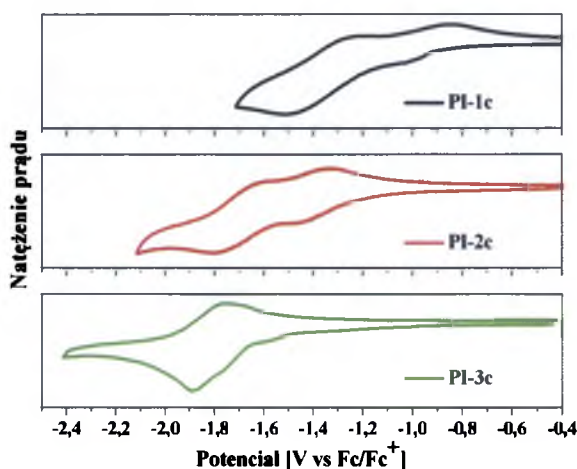
### 3.4. Badanie właściwości elektrochemicznych i wyznaczenie poziomów HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej

Jak wspomniano w rozdziale 2.1. Półprzewodniki organiczne, położenie poziomów energetycznych HOMO, LUMO oraz wartość przerwy energetycznej mają bardzo istotne znaczenie dla półprzewodników organicznych oraz możliwości ich zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych. W objętościowych ogniwach fotowoltaicznych (BHJ) mała przerwa energetyczna pozwala na zwiększenie absorpcji światła słonecznego oraz uzyskanie wysokich wartości  $V_{OC}$ <sup>234</sup>. Napięcie na obwodzie otwartym w ogniwie BHJ najprawdopodobniej zależy od różnicy energii pomiędzy orbitalem HOMO donora a orbitalem LUMO akceptora, dlatego zmniejszenie przerwy energetycznej przez obniżenie potencjału utleniania może prowadzić do otrzymania bardziej wydajnych ogniw<sup>234</sup>. Z drugiej strony obniżenie potencjału redukcji donora może utrudniać przeniesienie elektronu do akceptora, dlatego obniżeniu poziomu LUMO powinno również towarzyszyć obniżenie poziomu HOMO i zmniejszenie  $E_g$ <sup>234</sup>. Jedną z pośrednich metod wyznaczania poziomów energetycznych są pomiary elektrochemiczne. W niniejszej pracy zastosowano cyklowoltamperometrię (CV) oraz różnicową voltamperometrię pulsową (DPV) do badań właściwości elektrochemicznych.

#### 3.4.1. Właściwości elektrochemiczne (ko)poliimidów

Właściwości elektrochemiczne poliimidów badano głównie w roztworze w  $CH_2Cl_2$ , przy użyciu elektrody platynowej (PI-a) lub elektrody węglowej (PI-b). PI-c badano w postaci warstwy naniesionej na ITO w węglanie propylenu (PC). Dla wszystkich poliimidów obserwowano w pełni odwracalny proces redukcji, w wyniku którego formował się anionorodnik (wg. mechanizmu opisanego przez Kung i Hsiao<sup>235</sup>). Potencjał redukcji poliimidów zależał przede wszystkim od budowy chemicznej imidu. W wyniku pomiarów CV najwyższe potencjały początku pierwszego procesu redukcji ( $E_{red1(onset)}$ ) zarejestrowano dla PI zawierających diimid naftalenowy, ze względu na dużą energię rezonansową i delokalizację ładunku ujemnego, odpowiednio  $E_{red1(onset)} = -0,74$  V (PI-1a),  $-0,75$  V (PI-1b) oraz  $-0,86$  V (PI-1c) względem ferrocenu. W przypadku poliimidów zawierających imid naftalenowy (PI-2)  $E_{red1(onset)}$  wynosiły odpowiednio  $-1,38$  V (PI-2a),  $-1,08$  V (PI-2b) oraz  $-1,15$  V (PI-2c). Dla poliimidów pięcioczłonowych (PI-3) zarejestrowano najniższe potencjały redukcji, tj.  $E_{red1(onset)} = -1,88$  V (PI-3a),  $-1,32$  V (PI-

**3b)** oraz -1,46 V (**PI-3c**), co wynika z mniejszej liczby skoniugowanych pierścieni aromatycznych<sup>235</sup>. Dane elektrochemiczne zebrano w tabeli 29, natomiast na rysunku 87 przedstawiono wpływ budowy imidu na potencjały redukcji poliimidów.



Rysunek 87. Cyklowoltamperogramy **PI-c** wykonane dla związków naniesionych na ITO.

Tabela 29. Potencjały redukcji i utleniania poliimidów oraz obliczone na ich podstawie energie poziomów HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej.

| Nazwa                      | $E_{red1(onset)}$<br>[V] | $E_{ox(onset)}$<br>[V] | $E_{HOMO}$<br>[eV] | $E_{LUMO}$<br>[eV] | $E_g$<br>[eV] |
|----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| <b>PI-1a</b> <sup>1</sup>  | -0,74                    | 0,72                   | -5,52              | -4,06              | 1,46          |
| <b>PI-1b</b> <sup>2</sup>  | -0,75                    | 1,13                   | -5,93              | -4,05              | 1,88          |
| <b>PI-1c</b> <sup>3</sup>  | -0,84                    | 0,46                   | -5,26              | -3,96              | 1,30          |
| <b>PI-2a</b> <sup>1</sup>  | -1,38                    | 1,65                   | -6,45              | -3,42              | 3,03          |
| <b>PI-2b</b> <sup>2</sup>  | -1,08                    | 1,04                   | -5,84              | -3,72              | 2,12          |
| <b>PI-2c</b> <sup>3</sup>  | -1,15                    | 0,23                   | -5,03              | -3,65              | 1,38          |
| <b>PI-3a</b> <sup>1</sup>  | -1,88                    | 1,05                   | -5,85              | -2,92              | 2,93          |
| <b>PI-3b</b> <sup>2</sup>  | -1,30                    | 1,12                   | -5,92              | -3,50              | 2,42          |
| <b>PI-3c</b> <sup>3</sup>  | -1,46                    | 0,63                   | -5,43              | -3,34              | 2,09          |
| <b>KPI-1a</b> <sup>1</sup> | -1,25                    | 0,55                   | -5,35              | -3,55              | 1,80          |
| <b>KPI-1b</b> <sup>2</sup> | -0,84                    | 1,04                   | -5,84              | -3,96              | 1,88          |
| <b>KPI-2a</b> <sup>1</sup> | -1,17                    | 1,07                   | -5,87              | -3,63              | 2,24          |
| <b>KPI-2b</b> <sup>2</sup> | -1,10                    | 1,05                   | -5,85              | -3,70              | 2,15          |

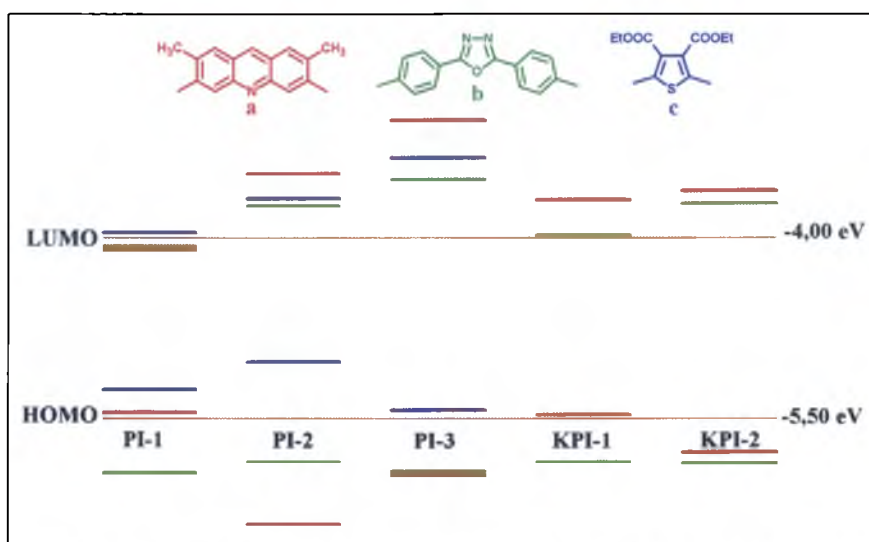
<sup>1</sup>CV w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt; <sup>2</sup>CV w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, elektroda węglowa; <sup>3</sup>CV w PC, warstwa na ITO  
 $E_{HOMO} = -4,8 - E_{ox, onset}$ ;  $E_{LUMO} = -4,8 - E_{red, onset}$ ;  $E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO}$

Dla kopoliimidów otrzymanych z Akrydyny Żółtej (**KPI-a**) potencjały redukcji były wyższe niż w przypadku odpowiadających im poliimidów i wynosiły odpowiednio -1,25 V (**KPI-1a**) oraz -1,17 V (**KPI-2a**). Dodatkowo, dla **KPI-1a**, zaraz za pierwszym pikiem redukcji obserwowano kolejny (-1,43 V), natomiast drugi pik redukcji dla **KPI-2a** zarejestrowano przy potencjale -2,05 V. Dla kopolimerów otrzymanych z diaminy



okasdiazolej  $E_{red1(onset)}$  były zbliżone do odpowiadających im polimerów (-0,75 V (**KPI-1b**) oraz -1,08 V (**KPI-2b**)). W zależności od zastosowanego układu pomiarowego, a dokładniej elektrody pracującej, udało zarejestrować się od jednego do pięciu procesów redukcji. Dla **PI-a** wykonano dodatkowe pomiary elektrochemiczne w warstwie naniesionej na elektrodę platynową. Dla **PI-1a** zarejestrowano pięć pików redukcji przy potencjałach -0,41 V, -0,52 V, -0,90 V, -1,35 V i -1,53 V, aczkolwiek tylko pierwsze trzy były odwracalne. Dla **PI-2a** zarejestrowano dwa odwracalne procesy redukcji, natomiast dla **PI-3a** tylko jeden. Pomiary DPV wykonane dla **PI** zawierających oksadiazol przy użyciu elektrody węglowej jako elektrody pracującej pozwoliły na zarejestrowanie większej liczby procesów redukcji. Dla **PI-1b** i **PI-2b** zarejestrowano trzy procesy redukcji dla których  $E_{red1(onset)}$  wynosiły odpowiednio -0,71 V, -1,15 V, -1,63 V oraz -1,12 V, -1,52 V, -1,68 V, natomiast dla **PI-3b** obserwowano dwa procesy redukcji ( $E_{red1(onset)} = -1,32$  V i -1,59 V). W przypadku kopolimerów zarejestrowano procesy redukcji, które odpowiadają redukcji obu jednostek amidowych znajdujących się w łańcuchu kopolimeru. Dla **KPI-1b** zarejestrowano pięć pików redukcji (-0,75 V, -1,12 V, -1,32 V, -1,55 V i -1,72 V), natomiast dla **KPI-2b** – cztery (-1,08 V, -1,30 V, -1,48 V, -1,72 V). Poliimidy zawierające tiofen z podstawnikami estrowymi badano za pomocą CV w postaci warstwy naniesionej na ITO. Dla wszystkich związków zarejestrowano dwa odwracalne procesy redukcji (rysunek 87). Proces utleniania dla wszystkich badanych poliimidów był nieodwracalny. W przypadku **PI-b** zawierających oksadiazol  $E_{ox(onset)}$  były bardzo zbliżone i wynosiły odpowiednio: 1,13 V (**PI-1b**), 1,04 V (**PI-2b**), 1,12 V (**PI-3b**), 1,04 V (**KPI-1b**), 1,05 V (**KPI-2b**). Można zatem wywnioskować, że proces utleniania zachodzi na oksadiazolu. Dla poliimidów zawierających strukturze tiofen (**PI-c**)  $E_{ox(onset)}$  wynosiły 0,46 V (**PI-1c**), 0,23 V (**PI-2c**) oraz 0,63 V (**PI-3c**). Prawdopodobnie proces ten zachodzi na tiofenie. W przypadku **PI-a**, otrzymanych z Akrydyny Żółtej proces utleniania prawdopodobnie nie zachodzi na jednostce akrydyny, ponieważ potencjały utlenienia są bardzo różne. Tylko w przypadku polimerów zawierających diimid naftalenowy potencjały są zbliżone i wynoszą 0,72 V (**PI-1a**) i 0,55 V (**KPI-1a**). Dla pozostałych polimerów  $E_{ox}$  był powyżej 1 V (**PI-2a**: 1,65 V, **PI-3a**: 1,05 V, **KPI-2a**: 1,77 V).

Obliczone na podstawie pomiarów CV energie poziomów HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej przedstawiono w tabeli 29. Na rysunku 88 porównano je z teoretycznymi granicznymi wartościami energii definiującymi właściwości elektronowe półprzewodników<sup>28</sup>.



Rysunek 88. Położenie poziomów energetycznych HOMO i LUMO dla (K)PI.

Tylko w przypadku (ko)poliimidów zawierających diimid naftalenowy (PI-1 i KPI-1) można przypuszczać, że związki te będą miały właściwości elektrono-akceptorowe ( $\text{LUMO} \leq -4 \text{ eV}$ )<sup>28</sup>. W pozostałych przypadkach poziom LUMO jest zbyt wysoki. O właściwościach elektrono-donorowych można mówić głównie w przypadku polimerów zawierających tiofen (PI-c:  $\text{HOMO} \geq -5,5 \text{ eV}$ )<sup>28</sup>. Dla PI-1a i KPI-1a HOMO było położone powyżej  $-5,5 \text{ eV}$ , natomiast dla wszystkich polimerów zawierających oksadiazol energia poziomu HOMO była zbyt niska aby móc mówić o właściwościach donorowych. Najmniejszą przerwę energetyczną posiadały (K)PI zawierające diimid naftalenowy (w zakresie od  $1,30 \text{ eV}$  do  $1,88 \text{ eV}$ ), natomiast najwyższe  $E_g$  obliczono dla poliimidów ftalowych (w zakresie od  $2,09$  do  $2,93 \text{ eV}$ ).

### 3.4.2. Właściwości elektrochemiczne (poli)azometin

Badania elektrochemiczne azometin przeprowadzono w roztworze w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dla badanych Az-1 nie zarejestrowano procesu redukcji w zadanym zakresie pomiarowym, prawdopodobnie ze względu na okno elektrochemiczne  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zarejestrowano natomiast złożone procesy utleniania, związane z obecnością trifenyloaminy, która na pierwszym etapie ulega procesowi utleniania, a następnie powstający kationorodnik ulega dimeryzacji, dlatego cyklowoltamperogramy zarejestrowane dla tych związków są bardzo skomplikowane<sup>192</sup>. Początek procesu utleniania dla wszystkich Az-1 mieścił się w zakresie od  $0,28 \text{ V}$  do  $0,46 \text{ V}$  (tabela 30). Najniższy  $E_{\text{ox(onset)}}$  zarejestrowano dla Az-1c, co może być związane z najlepszą koniugacją w tym związku, potwierdzoną wcześniej badaniami

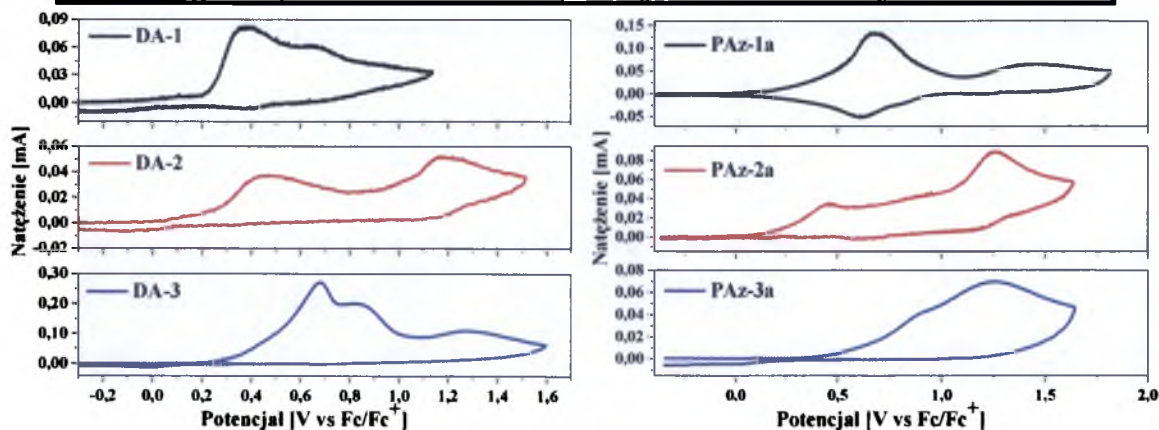
FTIR,  $^1\text{H}$  NMR oraz UV-vis. Nie przeprowadzono badań elektrochemicznych poliazometin zawierających naftalen, ze względu na ich bardzo słabą rozpuszczalność.

Dla diamin z wiązaniem iminowym (DA) oraz poliazometin (PAz-a) zawierających tiofen, pomiary elektrochemiczne wykonano w warstwie naniesionej na ITO. Dzięki zmianie rozpuszczalnika na acetonitryl, dla wszystkich związków zarejestrowano dwa (DA-3, PAz-2a, PAz-3a, PAz-g) lub trzy (DA-1, DA-2, PAz-1a, PAz-1'a, PAz-1f) nieodwracalne procesy redukcji. Potencjały początku procesu utleniania i redukcji dla (P)Az zebrano w tabeli 30.

Tabela 30. Potencjały utleniania i redukcji dla związków zawierających wiązanie iminowe oraz obliczone na ich podstawie energie poziomów HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej.

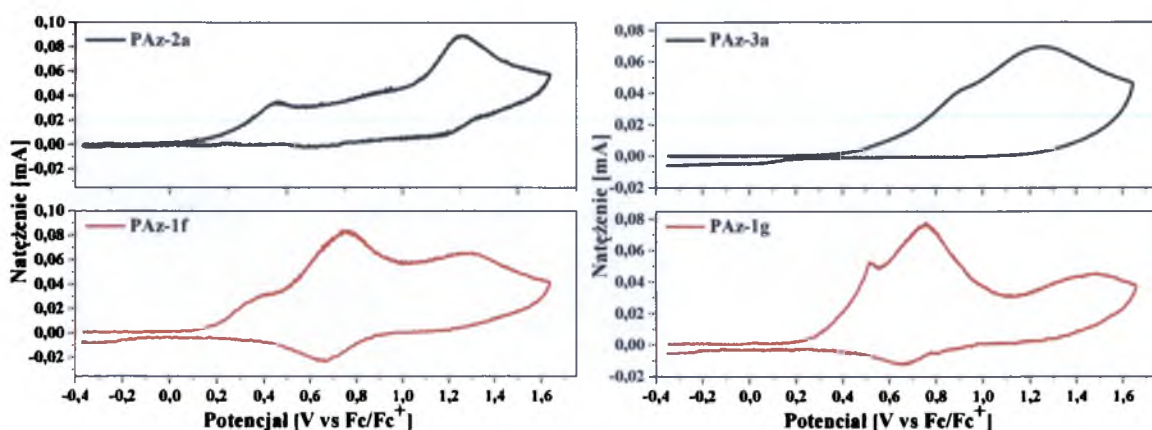
| Nazwa                | $E_{\text{ox}}(\text{onset})$<br>[V] | $E_{\text{red}}(\text{onset})$<br>[V] | $E_{\text{HOMO}}$<br>[eV] | $E_{\text{LUMO}}$<br>[eV] | $E_{\text{g}}$<br>[eV] | $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$<br>[eV] |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| DA-1 <sup>2</sup>    | 0,22                                 | -1,36                                 | -5,02                     | -3,44                     | 1,58                   | 2,48                                |
| DA-2 <sup>2</sup>    | 0,23                                 | -1,47                                 | -5,03                     | -3,33                     | 1,69                   | 2,62                                |
| DA-3 <sup>2</sup>    | 0,33                                 | -1,64                                 | -5,13                     | -3,16                     | 1,88                   | 2,19                                |
| Az-1b <sup>1</sup>   | 0,40                                 | -                                     | -5,20                     | -                         | -                      | 2,77                                |
| Az-1c <sup>1</sup>   | 0,28                                 | -                                     | -5,08                     | -                         | -                      | 2,53                                |
| Az-1d <sup>1</sup>   | 0,38                                 | -                                     | -5,19                     | -                         | -                      | 2,85                                |
| Az-1e <sup>1</sup>   | 0,46                                 | -                                     | -5,26                     | -                         | -                      | 2,19                                |
| PAz-1a <sup>2</sup>  | 0,34                                 | -1,31                                 | -5,14                     | -3,49                     | 1,65                   | 2,50                                |
| PAz-1'a <sup>2</sup> | 0,28                                 | -1,64                                 | -5,08                     | -3,16                     | 1,92                   | 2,62                                |
| PAz-2a <sup>2</sup>  | 0,24                                 | -1,27                                 | -5,04                     | -3,53                     | 1,51                   | 2,43                                |
| PAz-3a <sup>2</sup>  | 0,49                                 | -1,34                                 | -5,29                     | -3,46                     | 1,83                   | 2,32                                |
| PAz-1f <sup>2</sup>  | 0,19                                 | -1,26                                 | -4,99                     | -3,54                     | 1,45                   | 2,35                                |
| PAz-1g <sup>2</sup>  | 0,36                                 | -1,33                                 | -5,16                     | -3,47                     | 1,69                   | 2,30                                |

<sup>1</sup>CV w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Pt; <sup>2</sup>CV w  $\text{CH}_3\text{CN}$ , warstwa na ITO  
 $E_{\text{HOMO}} = -4,8 - E_{\text{ox, onset}}$ ;  $E_{\text{LUMO}} = -4,8 - E_{\text{red, onset}}$ ;  $E_{\text{g}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ;  $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$



Rysunek 89. Cyklowoltamogramy diamin (po lewej) oraz poliazometin (po prawej) wykonane dla związków naniesionych na ITO w acetonitrylu (20 mV/s).

Pierwszy proces redukcji, dla którego  $E_{red(onset)}$  mieści się w zakresie od -1,26 V do -1,64 V, jest związany prawdopodobnie z redukcją pierścieni tiofenowych (podobnie jak w przypadku opisanych przez Skene i współpracowników azometin<sup>186</sup>). Ostatni pik redukcji który zarejestrowano w zakresie od -2,11 V do -2,55 V związany jest z redukcją grupy iminowej Ze względu na obecność wielu elektronodonorowych elementów strukturalnych cyklowoltamperogramy badanych (poli)azometin były złożone (rysunek 89). Pierwszy zarejestrowany proces utleniania związany był prawdopodobnie z utlenianiem pierścieni tiofenowych, podobnie jak w przypadku związków opisanych przez Skene i współpracowników<sup>186</sup>. W przypadku związków zawierających trifenyloaminę oraz fenyl z podstawnikami alkoksyłowymi, pik utleniania pokrywa się z pikiem utleniania tych elementów strukturalnych. Tylko w przypadku związków zawierających karbazol (**DA-2**, **PAz-2a**, **PAz-1f**) obserwowano dwa rozdzielone piki utleniania, z których drugi odpowiada procesowi utleniania karbazolu (w zakresie od 1,18 V do 1,28 V)<sup>236</sup>. Dla **DA-3**, **PAz-3a** oraz **PAz-1g**, zawierających fenyl z podstawnikami alkoksyłowymi, obserwowano znaczne przesunięcie  $E_{ox(onset)}$  (o odpowiednio 0,33 V, 0,49 V i 0,36 V), a utlenianie samego akloksyfenylu zarejestrowano prawdopodobnie w zakresie od 1,28 V do 1,53 V. Natomiast wprowadzenie trifenyloaminy powodowało na ogół obniżenie  $E_{ox(onset)}$ , a proces utleniania tego elementu strukturalnego zarejestrowano przy potencjale w zakresie od 0,66 V (**PAz-1a**) do 0,83 V (**PAz-1'a**). Zależność tę można również zauważyć porównując cyklowoltamperogramy poliazometin **PAz-2a** i **PAz-3a** z odpowiadającymi im kopolimerami **PAz-1f** i **PAz-1g** (rysunek 92). Dla kopolimerów obserwowano dodatkowy odwracalny proces utleniania przy potencjale 0,76 V i 0,78 V.



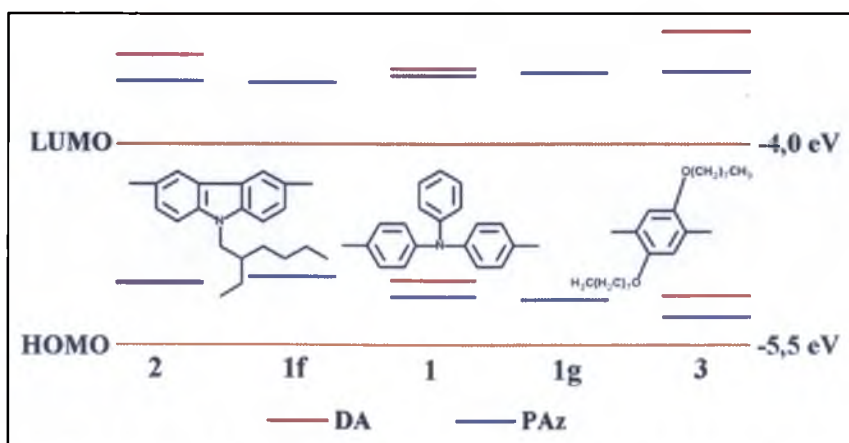
Rysunek 90. Porównienie cyklowoltamperogramów poliazometin **PAz-2a** i **PAz-3a** z odpowiadającymi im kopolimerami (**PAz-1f** i **PAz-1g**) naniesionych na ITO w acetonitrylu (20 mV/s).

Zazwyczaj utlenianie tryfenyloaminy było odwracalne. Podobny potencjał utleniania tryfenylaminy (0,7 V) zaprezentowali Skene i współpracownicy<sup>161,186</sup> dla otrzymanej metodą termicznej polimeryzacji na podłożu poliazometyny **PAz-1a**. Otrzymana w niniejszej pracy **PAz-1a**, metodą polimeryzacji w roztworze, również wykazywała właściwości elektrochromowe, tj. obserwowano odwracalną zmianę barwy warstwy z brązowej na niebieską po utlenianiu, podobnie jak w cytowanej pracy<sup>161</sup>. Na podstawie pomiarów elektrochemicznych obliczono energię poziomów HOMO, LUMO oraz  $E_g$  (tabela 30). Na podstawie energii orbitalu HOMO, które dla wszystkich azometin były zbliżone (-5,08 eV do -5,26 eV), można stwierdzić, że posiadają one dobre właściwości elektronodonorowe i mogą być stosowane jako materiały transportujące dziury. Najwyżej położony poziom HOMO obliczono dla **Az-1c**, zawierającej symetrycznie podstawiony naftalen. Ponieważ dla małowcząstkowych azometin nie zarejestrowano procesu redukcji, energię LUMO obliczono korzystając z optycznej przerwy energetycznej ( $E_g^{opt}$ ), na podstawie poniższych równań:

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g^{opt} \quad (5)$$

$$E_g^{opt} = 1240 / \lambda_{onset} \quad (6)$$

Metoda ta nie daje dokładnych wyników, aczkolwiek pozwala w przybliżeniu określić, czy badany związek może posiadać właściwości elektronoakceptorowe.  $E_g$  wyznaczona na podstawie pomiarów absorpcyjnych w zakresie UV-vis mieściła się w przedziale od 2,19 eV do 2,85 eV (tabela 30), natomiast energia poziomu LUMO wynosiła odpowiednio -2,42 eV (**Az-1b**), -2,55 (**Az-1c**), -2,34 eV (**Az-1d**) oraz -3,03 eV (**Az-1e**). Położenie poziomów energetycznych dla diamin oraz poliazometin zawierających tiofen przedstawiono na rysunku 91 oraz w tabeli 30.



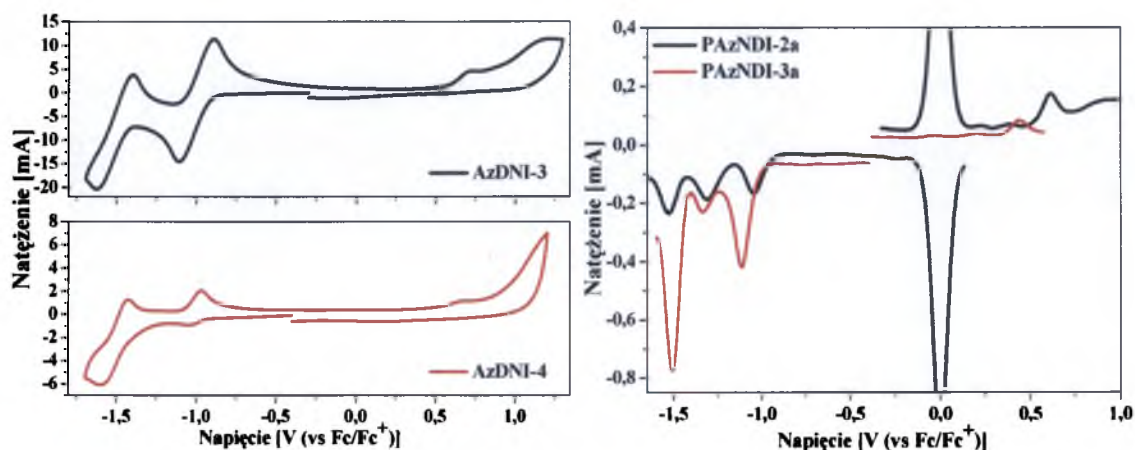
Rysunek 91. Położenie poziomów energetycznych dla DA oraz PAz.

Energia HOMO mieściła się w zakresie od -5,29 eV (**PAz-3a**) do -4,99 eV (**PAz-1f**), natomiast LUMO w przedziale od -3,54 eV (**PAz-1f**) do -3,16 eV (**DA-3** i **PAz-1'a**). We wszystkich przypadkach można zauważyć, że zarówno HOMO i LUMO dla DA są położone wyżej niż dla PAz, ale tylko w przypadku **DA-1**  $E_g$  (1,58 eV) jest mniejsze niż dla odpowiadającego polimeru (**PAz-1a** 1,65 eV). Największą  $E_g$  (1,92 eV) obliczono dla polimeru rozgałęzionego (**PAz-1'a**) oraz związków zawierających fenyl z podstawnikami alkoksyłowymi (od 1,69 eV do 1,88 eV). Natomiast najniższą dla polimerów zawierających karbazol. Ponadto, wprowadzenie do struktury kopolimerów trifenyloaminy powodowało obniżenie  $E_g$  oraz wzrost energii orbitalu HOMO. Porównując położenie poziomów energetycznych związków małowymiarowych i polimerów zawierających trifenyloaminę, można zauważyć, że wprowadzenie do struktury tiofenu powoduje wzrost energii orbitalu HOMO. Dla wszystkich badanych azometin położenie poziomu HOMO (powyżej -5,5 eV) wskazuje na dobre właściwości elektronodonorowe.

### 3.4.3. Właściwości elektrochemiczne (poli)azometinodiimidów

Właściwości elektrochemiczne azometinodiimidów badano za pomocą cyklowoltamperometrii (CV) w roztworze w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  przy użyciu elektrody platynowej, jako elektrody pracującej (**AzNDI-a**), lub elektrody węglowej (**AzNDI-b**). Tylko w przypadku **AzNDI-1a**, który był całkowicie nieropuszczalny, CV wykonano w  $\text{CH}_3\text{CN}$  dla warstwy związku naporowanego na ITO. Pomiaru dla polimerów **PAzNDI-a** prowadzono za pomocą różnicowej voltamperometrii pulsowej (DPV) dla warstwy naniesionej na elektrodę platynową, stanowiącą elektrodę pracującą, natomiast **PAzNDI-b** badano w roztworze w  $\text{CH}_3\text{CN}$  stosując również elektrodę węglową. Podobnie jak w przypadku poliimidów zawierających diimid naftalenowy, również dla **AzNDI** oraz **PAzNDI** obserwowano odwracalne procesy redukcji, związane z tworzeniem anionorodnika<sup>122,237</sup>. W zależności od zastosowanego układu pomiarowego zarejestrowano od dwóch do pięciu procesów redukcji. Dla wszystkich **AzNDI-a** obserwowano dwa piki przy około -1 V i -1,5 V. Dla **PAzNDI-a**, dla których przeprowadzono badania elektrochemiczne za pomocą DPV w warstwie, również wykazywały dwa procesy (dla **PAzNDI-5,5',6** odpowiednio -1,0 V oraz -1,45 V) lub trzy procesy redukcji (dla **PAzNDI-1,2,3** odpowiednio -1,01 V, -1,3 V oraz -1,5 V). **AzNDI-b** i **PAzNDI-b** badano zarówno za pomocą CV i DPV. Pierwsza metoda pozwoliła na zarejestrowanie także dwóch procesów redukcji, również przy potencjale około -0,9 V i -1,25 V, natomiast zastosowanie metody

DPV w układzie, w którym elektrodę pracującą stanowiła elektroda węglowa pozwoliło na zarejestrowanie nawet czterech pików redukcji przy potencjałach około -0,80 V, -1,25 V, -1,8 V i -2,2 V. Przykładowe woltamperogramy przedstawiono na rysunku 92.



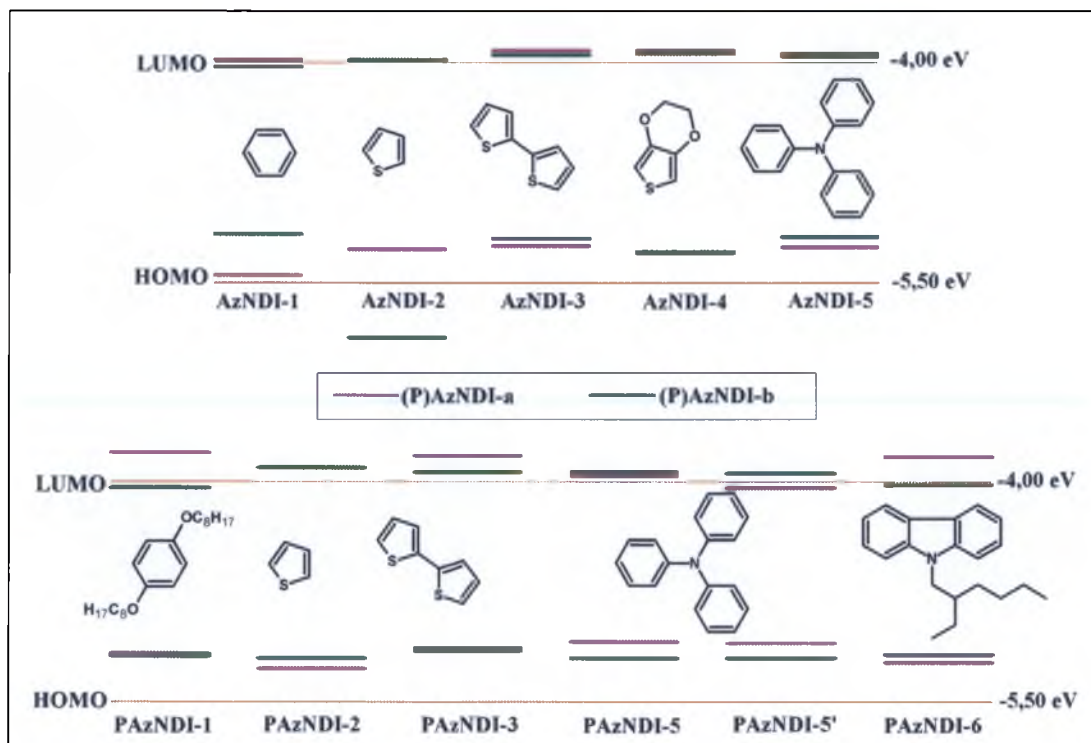
Rysunek 92. Przykładowe cyklowoltamperogramy dla AzNDI wykonane w roztworze w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mV/s) oraz woltamperogramy DPV dla PAzNDI wykonane w warstwie na elektrodzie Pt w  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mV/s).

Tabela 31. Potencjały redukcji i utleniania dla AzNDI i PAzNDI oraz obliczone na ich podstawie energie poziomów energetycznych HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznych.

| Nazwa                   | $E_{\text{red1(onset)}}$<br>[V] | $E_{\text{ox(onset)}}$<br>[V] | $E_{\text{HOMO}}$<br>[eV] | $E_{\text{LUMO}}$<br>[eV] | $E_{\text{g}}$<br>[eV] |
|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| AzNDI-1a <sup>4</sup>   | -0,82                           | 0,65                          | -5,45                     | -3,98                     | 1,47                   |
| AzNDI-2a <sup>1</sup>   | -0,82                           | 0,47                          | -5,27                     | -3,98                     | 1,29                   |
| AzNDI-3a <sup>1</sup>   | -0,88                           | 0,45                          | -5,25                     | -3,92                     | 1,33                   |
| AzNDI-4a <sup>1</sup>   | -0,88                           | 0,50                          | -5,30                     | -3,92                     | 1,38                   |
| AzNDI-5a <sup>1</sup>   | -0,86                           | 0,46                          | -5,26                     | -3,94                     | 1,32                   |
| AzNDI-1b <sup>2</sup>   | -0,77                           | 0,37                          | -5,17                     | -4,03                     | 1,14                   |
| AzNDI-2b <sup>2</sup>   | -0,82                           | 1,07                          | -5,87                     | -3,98                     | 1,89                   |
| AzNDI-3b <sup>2</sup>   | -0,85                           | 0,40                          | -5,20                     | -3,95                     | 1,25                   |
| AzNDI-4b <sup>2</sup>   | -0,86                           | 0,49                          | -5,29                     | -3,94                     | 1,35                   |
| AzNDI-5b <sup>2</sup>   | -0,84                           | 0,39                          | -5,19                     | -3,96                     | 1,23                   |
| PAzNDI-1a <sup>3</sup>  | -1,00                           | 0,37                          | -5,17                     | -3,80                     | 1,37                   |
| PAzNDI-2a <sup>3</sup>  | -0,90                           | 0,47                          | -5,27                     | -3,90                     | 1,37                   |
| PAzNDI-3a <sup>3</sup>  | -0,98                           | 0,33                          | -5,13                     | -3,82                     | 1,31                   |
| PAzNDI-5a <sup>3</sup>  | -0,84                           | 0,29                          | -5,09                     | -3,96                     | 1,13                   |
| PAzNDI-5'a <sup>3</sup> | -0,76                           | 0,30                          | -5,10                     | -4,04                     | 1,06                   |
| PAzNDI-6a <sup>3</sup>  | -0,97                           | 0,43                          | -5,23                     | -3,83                     | 1,40                   |
| PAzNDI-1b <sup>2</sup>  | -0,76                           | 0,39                          | -5,19                     | -4,04                     | 1,15                   |
| PAzNDI-2b <sup>2</sup>  | -0,90                           | 0,40                          | -5,20                     | -3,90                     | 1,30                   |
| PAzNDI-3b <sup>2</sup>  | -0,87                           | 0,35                          | -5,15                     | -3,93                     | 1,22                   |
| PAzNDI-5b <sup>2</sup>  | -0,87                           | 0,40                          | -5,20                     | -3,93                     | 1,27                   |
| PAzNDI-5'b <sup>2</sup> | -0,86                           | 0,40                          | -5,20                     | -3,94                     | 1,26                   |
| PAzNDI-6b <sup>2</sup>  | -0,78                           | 0,38                          | -5,18                     | -4,02                     | 1,16                   |

<sup>1</sup>CV w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Pt; <sup>2</sup>CV w  $\text{CH}_3\text{CN}$ , elektroda węglowa; <sup>3</sup>DPV,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , warstwa na Pt; <sup>4</sup>CV w  $\text{CH}_3\text{CN}$ , warstwa na ITO;

Dla wszystkich związków  $E_{\text{red1(onset)}}$  był bardzo zbliżony i mieścił się w zakresie od -0,76 V do -1,00 V (tabela 31). Wszystkich badane (P)AzNDI charakteryzowały się nieodwracalnym lub *quazi*-odwracalnym (AzNDI-5a) procesem utleniania, podobnie jak opisane w literaturze diimidy naftalenowe zawierających tiofen połączony z diimidem za pomocą łącznika fenyłowego<sup>102,103,121</sup>, lub trifenyloaminę<sup>121,122</sup>, które ulegały nieodwracalnemu (w przypadku tiofenu) lub *quazi*-odwracalnemu utlenianiu (w przypadku trifenyloaminy) z utworzeniem kationorodnika. W przypadku, gdy diimid podstawiony był akililotiofenem obserwowano odwracalny proces utleniania<sup>103</sup>. Potencjał redukcji dla (P)AzNDI był niższy o około 0,2 V w porównaniu z opisanymi w literaturze azometinodiimidami ftalowymi<sup>205–207</sup>. Proces utleniania badanych (P)AzNDI zawierających pochodne tiofenu zarejestrowano przy niższych potencjałach (w zakresie od 0,33 V do 0,50 V) niż dla opisanych w literaturze diimidów<sup>102,103,121</sup>. Może to być związane z obecnością wiązania iminowego. Skene i współpracownicy<sup>177</sup> porównali potencjały utleniania dla azometin z pierścieniami tiofenowymi, które były niższe w porównaniu z ich odpowiednikami nie zawierającymi wiązań iminowych. Dla (P)AzNDI-5 zawierających trifenyloaminę  $E_{\text{ox(onset)}}$  (w zakresie od 0,29 V do 0,49 V), były zbliżone do NDI opisanych w literaturze<sup>122,123</sup>.



Rysunek 93. Położenie poziomów energetycznych dla AzNDI oraz PAzNDI.



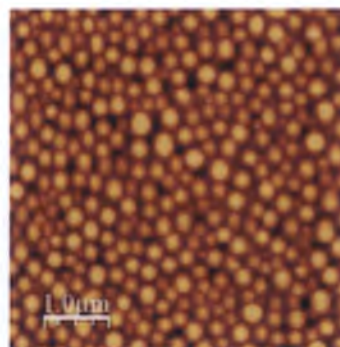
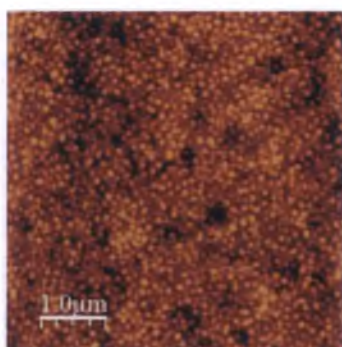
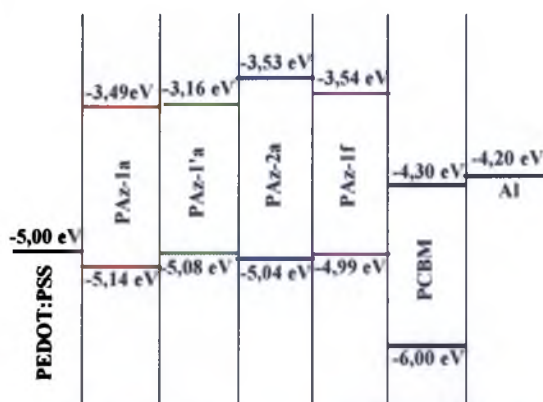
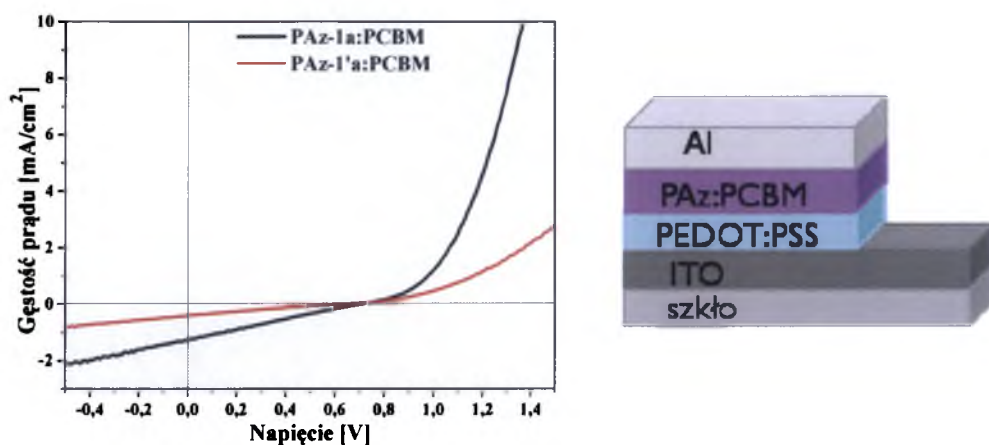
Położenie poziomów energetycznych dla **AzNDI** oraz **PAzNDI** przedstawiono na rysunku 93 oraz w tabeli 31. Dla wszystkich badanych związków energia orbitalu LUMO była bardzo zbliżona i mieściła się w zakresie od -4,04 do -3,80 eV, natomiast energia orbitalu HOMO obejmowała wartości od -5,45 eV do -5,17 eV. Najwyższą energię poziomu HOMO posiadały związki zawierające bitiofen albo trifenyloaminę. Przerwa energetyczna tych związków mieściła się w zakresie od 1,06 eV do 1,47 eV. Wyjątek stanowi **AzNDI-2b**, dla którego zarejestrowano wyjątkowo wysoki potencjał utleniania, a co za tym idzie bardzo niski poziom HOMO (-5,87 eV). W większości przypadków, można zauważyć, że **(P)AzNDI** zawierające mostek naftalenowy pomiędzy diimidem i wiązaniem iminowym (**(P)AzNDI-b**) miały niżej położony poziom LUMO, również przerwa energetyczna tych związków była zazwyczaj niższa niż dla związków zawierających łącznik tetrametylofeylowy (**(P)AzNDI-a**). Podobne wyniki otrzymano dla badań absorpcyjnych w zakresie UV-vis, tj. nieznaczne przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\text{onset}}$  dla **(P)AzNDI-b**. Na podstawie otrzymanych wyników, można stwierdzić, że **(P)AzNDI** mogą posiadać ambipolarne właściwości elektronowe. Położenie poziomu LUMO przy około -4,0 eV, co związane jest z obecnością diimidu naftalenowego, wskazuje na właściwości elektronoakceptorowe, natomiast położenie poziomu HOMO powyżej -5,5 eV pozwala przypuszczać, że związki te będą posiadały również dobre właściwości elektronodonorowe.

### 3.5. Zastosowanie wybranych związków w urządzeniach optoelektronicznych

Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań, które opisano w poprzednich rozdziałach, wyselekcjonowano związki, charakteryzujące się obiecującymi właściwościami predysponującymi je do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. Poliazometyny (**PAz-a,f**) zawierające tiofen zastosowano w OPV jako donory elektronów ze względu na wysoko położony poziom HOMO (około -5,00 eV). Ponadto, polimery te charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością i szerokim zakresem absorpcji. Azometino-naftalenodiimid (AzNDI), ze względu na nisko położony poziom LUMO (około -4,0 eV) mogą stanowić akceptory, natomiast wysoka energia HOMO pozwala przypuszczać, że będą one posiadać również właściwości donorowe, zatem mogą znaleźć zastosowanie jako półprzewodniki ambipolarne. Szeroki zakres absorpcji oraz dość dobra rozpuszczalność predysponuje je do zastosowania w OPV. Połączenie dość dobrej emisji i ambiplarnych właściwości elektronowych dla AzNDI-5, zawierających trifenyloaminę, pozwoliło przypuszczać, że mogą one znaleźć zastosowanie w OLED.

#### 3.5.1. Zastosowanie wybranych związków w objętościowych ogniwach fotowoltaicznych

Ze względu na wysokie położenie poziomu HOMO, szeroki zakres absorpcji i dość wysoki molowy współczynnik absorpcji wybrane poliazometyny (**PAz-1a**, **PAz-1'a**, **PAz-2a** i **PAz-1f**) zastosowano jako donory w mieszaninie z akceptorem PCBM. Właściwości fotowoltaiczne **PAz** badano w urządzeniach o architekturze ITO/PEDOT:PSS/**PAz**:PCBM(1:1)/Al. W przygotowanych ogniwach, aluminium i ITO stanowiły odpowiednio katodę i anodę, natomiast PEDOT:PSS – warstwę buforującą. Warstwę aktywną otrzymaną metodą rozwirowania roztworu w CHCl<sub>3</sub> zawierające po 10 mg **PAz** i 10 mg PCBM wygrzewano przez 10 min w temperaturze 120°C. Pomiarów wykonano w atmosferze obojętnej. Rysunek 94 przedstawia wybrane charakterystyki prądowo-napięciowe przy oświetleniu, oraz położenie poziomów energetycznych HOMO LUMO dla **PAz** (wyznaczonych elektrochemicznie) i pozostałych warstw (wg literatury<sup>45</sup>).



Rysunek 94. Charakterystyki I-U przy naświetlaniu (80 mW/cm<sup>2</sup>) dla urządzeń o architekturze ITO/PEDOT:PSS/PAz-1a lub PAz-1'a:PCBM (1:1)/Al, schemat położenia poziomów energetycznych wartości dla wszystkich urządzeń, oraz zdjęcia z mikroskopu AFM dla urządzeń dla których przedstawiono charakterystyki I-U.

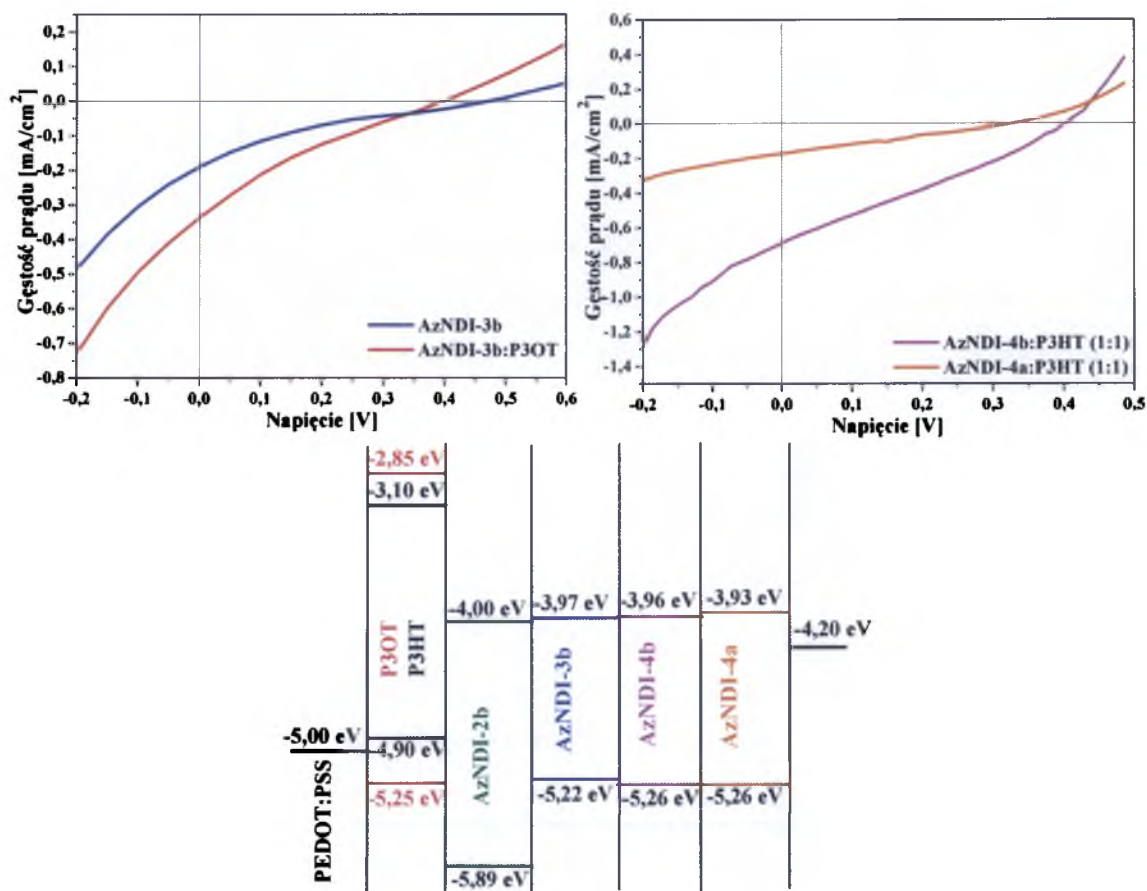
Tabela 32. Parametry urządzeń fotowoltaicznych opartych na poliazometinach.

| Warstwa aktywna | $J_{sc}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $V_{oc}$<br>[V] | $FF$ | $PCE$<br>[%] |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|------|--------------|
| PAz-1a:PCBM     | 1,12                              | 0,65            | 0,25 | 0,22         |
| PAz-1'a:PCBM    | 0,42                              | 0,65            | 0,23 | 0,08         |
| PAz-2a:PCBM     | 0,44                              | 0,40            | 0,26 | 0,06         |
| PAz-1f:PCBM     | 0,07                              | 0,59            | 0,10 | poniżej 0,01 |

W tabeli 32 zebrano parametry ogniw fotofotowoltaicznych. Jak wspomniano wcześniej wartość  $V_{OC}$  zależy od różnicy energii pomiędzy orbitalami HOMO donora i LUMO akceptora, w idealnym przypadku powinno ono być równe tej różnicy, ale często występują straty na napięciu o około 0,3 do 0,5 V<sup>53</sup>. Dla otrzymanych urządzeń otrzymano dobre wartości  $V_{OC}$ , w zakresie od 0,40 V do 0,65 V, a straty na napięciu były niewielkie. Dla obu poliazometin zawierających trifenyloaminę i tiofen  $V_{OC}$  było takie samo (0,65 V), jednak w przypadku polimeru rozgałęzionego,  $J_{SC}$  była znacznie niższa. Można to tłumaczyć faktem, że w przypadku **PAz-1'a** ziarna PCBM w matrycy polimeru były znacznie większe, co powoduje rekombinację ekscytonu (rysunek 94, zdjęcie z mikroskopu AFM po prawej). W przypadku **PAz-2a**, zawierającego karbazol, zaobserwowano największe straty dla  $V_{OC}$ , natomiast dla kopolimeru zawierającego również trifenyloaminę obok karbazolu (**PAz-1f**) napięcie na odwodzie otwartym było znacznie wyższe ( $V_{OC} = 0,59$  V). Można zatem wnioskować, że dysocjacja ekscytonu zachodzi znacznie łatwiej pomiędzy trifenyloaminą i fulerem niż pomiędzy karbazolem i fulerem. Znacznie niższe gęstości prądu dla ogniw w których zastosowano polimery zawierające karbazol, może wynikać niskich ciężarów cząsteczkowych i ich rozrzutu (odpowiednio  $DI = 2,4$  i  $M_w = 4\ 177$  g/mol dla **PAz-2a** oraz  $D = 2,7$  i  $M_w = 5\ 609$  g/mol dla **PAz-1f**). Znany jest fakt, że uzyskuje się znacznie lepsze wydajności  $PCE$  dla polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym i małej dyspersyjności<sup>238</sup>. Otrzymane poliazometiny wydają się być dobrymi kandydatami do zastosowań jako donory w urządzeniach fotowoltaicznych, jednak należałoby przeprowadzić optymalizację metody syntezy w celu uzyskania polimerów o wyższych  $M_w$  oraz mniejszej dyspersyjności, a następnie przeprowadzić również optymalizację metody przygotowywania warstwy aktywnej i architektury urządzenia. Ostatnie doniesienia literaturowe dowodzą, że stosowanie PEDOT:PSS może powodować protonowanie wiązania iminowego, co prowadzi do spadku wydajności. Korzystnym wydaje się zastosowanie odwróconej struktury urządzenia<sup>194</sup>.

Drugą badaną pod kątem OPV grupą związków były **AzNDI**. Związki **AzNDI-2-4b** oraz **AzNDI-4a** zastosowano jako akceptory w warstwach aktywnych w mieszaninie z poli-3-oktylotiofenem (P3OT) lub poli-3-heksyloctiofenem (P3HT). Przygotowano ogniwa o standardowej architekturze ITO/PEDOT:PSS/**AzNDI**:P3OT/Al lub ITO/PEDOT:PSS/**AzNDI**:P3HT/Al. Warstwy organiczne przygotowano metodą rozwirowania z roztworu w  $CHCl_3$  (**AzNDI-2b** i **AzNDI-4b**) lub THF (**AzNDI-3b** i **AzNDI-4a**). Dla wszystkich związków stosunek wagowy donora do akceptora wynosił

1:1, dodatkowo dla mieszanin z P3HT wykonano warstwy o stosunku 1:2. Warstwy wygrzewano przez 30 minut w temperaturze 60°C. Przygotowano również ogniwo jednowarstwowe, w którym warstwę aktywną stanowił **AzNDI-3b**, potwierdzając w ten sposób jego ambipolarne właściwości. Urządzenie to dawało dość dobrą wydajność (0,25%) i wysoki współczynnik wypełnienia (0,38). Parametry urządzeń przedstawiono w tabeli 33, a wybrane charakterystyki I-U oraz schemat położenia poziomów energetycznych w przygotowanych ogniwach przedstawiono na rysunku 95.



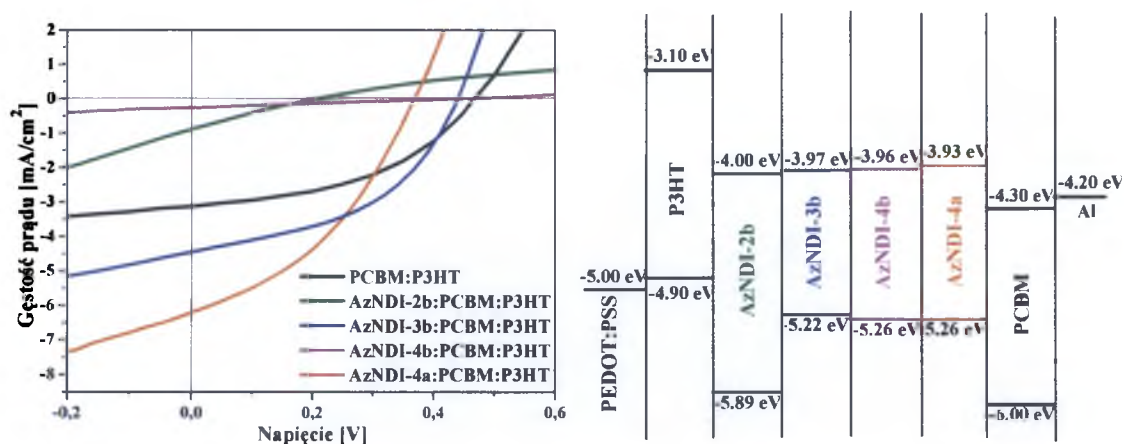
Rysunek 95. Charakterystyki U-I przy oświetleniu ( $17 \text{ mW/cm}^2$ ) dla ogniw o strukturze ITO/PEDOT:PSS/donor:AzNDI/Al, oraz schemat położenia poziomów energetycznych warstw dla wszystkich urządzeń<sup>45,239</sup>.

Tabela 33. Parametry urządzeń fotowoltaicznych opartych na AzNDI.

| Warstwa aktywna     | $J_{sc}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $V_{oc}$<br>[V] | $FF$ | $PCE$<br>[%] |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------|------|--------------|
| AzNDI-2b:P3OT (1:1) | 0,27                              | 0,38            | 0,22 | 0,15         |
| AzNDI-3b:P3OT (1:1) | 0,35                              | 0,37            | 0,21 | 0,16         |
| AzNDI-3b            | 0,19                              | 0,46            | 0,38 | 0,25         |
| AzNDI-4b:P3HT (1:1) | 0,72                              | 0,40            | 0,27 | 0,46         |
| AzNDI-4b:P3HT (2:1) | 0,22                              | 0,61            | 0,20 | 0,16         |
| AzNDI-4a:P3HT (1:1) | 0,17                              | 0,32            | 0,25 | 0,08         |
| AzNDI-4a:P3HT (2:1) | 0,20                              | 0,47            | 0,25 | 0,13         |

Wydajność konwersji (*PCE*) mieściła się z zakresie od 0,08% do 0,46%, otrzymano również dość wysokie wartości  $V_{OC}$  (w zakresie od 0,32 V do 0,61 V). W przypadku ogniw, w których warstwę aktywną stanowiła równowagowa mieszanka donora i akceptora  $V_{OC}$  były zbliżone, natomiast gdy zwiększono stosunek wagowy akceptora obserwowano wzrost  $V_{OC}$  od 0,15 do 0,21 V.

**AzNDI** zastosowano również jako dodatkowy akceptor w mieszaninie AzNDI:PCBM:P3HT (0,5:1:1). W przypadku **AzNDI-4a** pozwoliło to na uzyskanie większej wartości *PCE* niż dla mieszaniny PCBM:P3HT. Parametry urządzeń zebrano w tabeli 34 a na rysunku 96 przedstawiono charakterystyki I-U oraz położenie poziomów energetycznych w ogniwach.



Rysunek 96. Charakterystyki prądowo-napięciowe przy oświetleniu ( $17 \text{ mW/cm}^2$ ) dla urządzeń o architekturze ITO/PEDOT:PSS/AzNDI:PCBM:P3HT (0,5:1:1)/Al, oraz schemat położenia poziomów energetycznych warstw dla wszystkich urządzeń<sup>45</sup>.

Tabela 34. Parametry urządzeń fotowoltaicznych z AzNDI jako dodatkowym akceptorem.

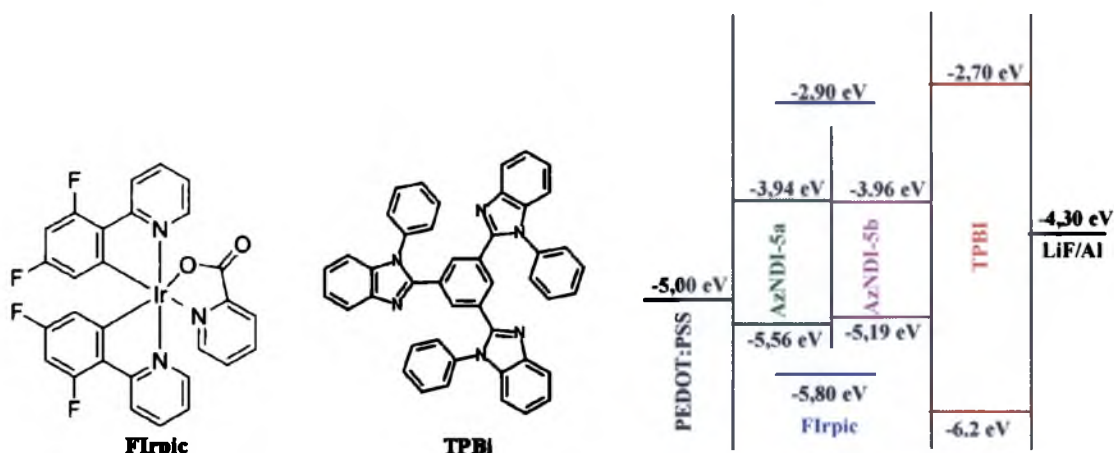
| Warstwa aktywna    | $J_{sc}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $V_{oc}$<br>[V] | <i>FF</i> | <i>PCE</i><br>[%] |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|-------------------|
| PCBM:P3HT          | 3,12                              | 0,47            | 0,45      | 3,88              |
| AzNDI-2b:P3HT:PCBM | 0,89                              | 0,20            | 0,22      | 0,24              |
| AzNDI-3b:P3HT:PCBM | 4,58                              | 0,44            | 0,46      | 5,45              |
| AzNDI-4b:P3HT:PCBM | 0,27                              | 0,45            | 0,23      | 1,21              |
| AzNDI-4a:P3HT:PCBM | 6,23                              | 0,37            | 0,38      | 5,16              |

Tylko w przypadku **AzNDI-3b** i **AzNDI-4a** zaobserwowano wzrost wydajności ogniwa do 5,45% i 5,16% w porównaniu ze standardową mieszaniną PCBM:P3HT (3,88%). Wysoka konwersja dla **AzNDI-3b** może wynikać z szerszego zakresu absorpcji tego związku w porównaniu z pozostałymi **AzNDI**. Natomiast w przypadku **AzNDI-4a**, *PCE* powyżej 5% może być związana z jego krystalicznym charakterem w przeciwieństwie do

pozostałych **AzNDI**. Znany jest fakt, że w mieszaninie PCBM:P3HT naniesionej z roztworu, na początku P3HT jest amorficzny a wydajność takich urządzeń jest bardzo niska, natomiast wygrzewanie próbkę w temperaturze 130 do 150°C powodujące krystalizację P3HT, prowadzi do znacznego zwiększenia wydajności<sup>51</sup>. We wszystkich przypadkach zaobserwowano obniżenie  $V_{OC}$ , sugeruje to, że w pierwszej kolejności dysocjacja ekscytonu zachodzi pomiędzy P3HT a **AzNDI** a dopiero potem pomiędzy **AzNDI** a PCBM. Przedstawione wyniki dotyczą badań wstępnych. W celu dokładnego zrozumienia zjawisk zachodzących w przygotowanych urządzeniach konieczne jest wykonanie kolejnych pomiarów, takich jak AFM i X-ray warstw. Jednak uzyskane wyniki pozwalają przypuszczać, że możliwe jest zastosowanie **AzNDI** w urządzeniach fotowoltaicznych jako akceptorów i uzyskanie zadowalającej konwersji energii świetlnej na energię elektryczną.

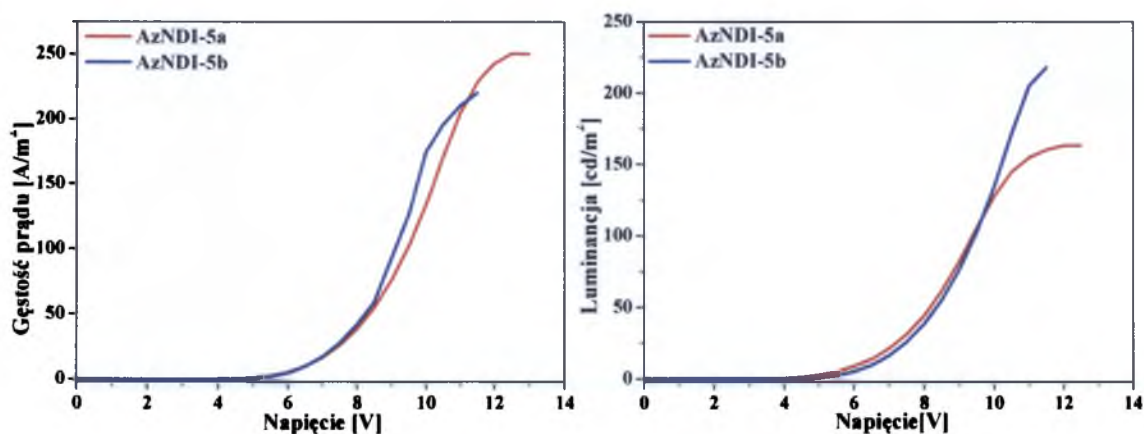
### **3.5.2. Zastosowanie wybranych związków w organicznych diodach elektroluminescencyjnych**

Przeprowadzono próby zastosowania **AzNDI** w diodach elektroluminescencyjnych. Związki małowczątkowe zawierające trifenyloaminę (**AzNDI-5**) zastosowano w wielowarstwowych OLED jako ambipolarną matrycę dla niebieskiego emitera iryd(III)[bis(4,6-difluorofenyl)-pirydyno-N,C2']pikolina (FIrpic) (rysunek 97). Pozostałe warstwy, oraz ich poziomy energetyczne przedstawiono na rysunku 97. Warstwa PEDOT:PSS stanowiła w tym przypadku warstwę wstrzykującą dziury, natomiast 1,3,5-tris(2-*N*-fenylobenzimidazolyl)benzen (TPBI) (rysunek 97) zastosowano jako warstwę transportującą elektrony, a LiF jako warstwę wstrzykującą elektrony. Przeprowadzono wstępnie badania, z różnymi zawartościami procentowymi niebieskiego emitera w matrycy, które wynosiły od 5 do 20% wagowych. Najlepsze parametry urządzeń otrzymano dla OLED, w których zawartość FIrpic w **AzNDI-5** wynosiła 15%, dlatego przedstawione zostaną wyniki dotyczące tylko takiego układu. Otrzymane diody emitowały światło niebieskie o maksymalnej luminacji 150 cd/m<sup>2</sup> i 220 cd/m<sup>2</sup> odpowiednio dla **AzNDI-5a** i **AzNDI-5b** przy napięciu około 10 V.



Rysunek 97. Budowa chemiczna FIrpic i TPBi oraz położenie poziomów energetycznych dla poszczególnych warstw w OLED.

Zarejestrowana elektroluminescencja pochodziła wyłącznie od emitera zarówno przy dodatnim jak i ujemnym potencjale, co oznacza że gospodarz wstrzykuje zarówno dziury i elektrony do emitera, a proces przeniesienia energii pomiędzy AzNDI i związkiem kompleksowym jest wydajny. Charakterystyki I-U oraz zależność luminancji od napięcia dla obu diod przedstawiono na rysunku 100. W obu przypadkach napięcie pracy było takie samo, tj. 5,5 V, natomiast maksymalna wydajność prądowa wynosiła 0,95 cd/A



Rysunek 98. Charakterystyki U-I i zależność luminancji od napięcia dla OLED o architekturze ITO/PEDOT:PSS/AzNDI-5:FIrpic/TPBi/LiF/Al.

Należy zaznaczyć, że dla badanych urządzeń nie przeprowadzono optymalizacji, zatem możliwe jest poprawienie wydajności przez dobór warunków przygotowania warstw o odpowiedniej grubości.



## 4. Część eksperymentalna

### 4.1. Metody analityczne

**Analiza spektralna magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR).** Widma protonowe ( $^1\text{H}$  NMR) oraz węglowe ( $^{13}\text{C}$  NMR) zarejestrowano przy użyciu spektrometru Bruker AC 400 MHz lub Bruker Avance II 600 MHz Ultra Shield Plus (CMPW PAN w Zabrze) stosując jako rozpuszczalnik  $\text{CDCl}_3$  lub  $\text{DMSO-d}_6$  i wzorzec wewnętrzny tetrametylosilan (TMS). Analizy wykonano w temperaturze pokojowej lub w  $80^\circ\text{C}$ .

**Analiza spektralna w podczerwieni (FT-IR).** Widma absorpcyjne w podczerwieni (FTIR) wykonano na spektrometrze Perkin Elmer Spectrum One, stosując do badań próbki w postaci pastylek z KBr.

**Analiza spektralna UV-Vis.** Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis zarejestrowano na spektrometrze Lambda Bio 40 Perkin Elmer, próbki w postaci roztworu w NMP i  $\text{CHCl}_3$  oraz w ciele stałym w postaci blend z poli(metakrylanu metylu) (PMMA).

**Spektralna analiza emisyjna.** Widma emisyjne zarejestrowano na spektrofluorymetrze VARIAN Cary Eclipse Fluorescence, stosując próbki w postaci roztworu w NMP i  $\text{CHCl}_3$ . Próbkę w ciele stałym w postaci blend z PMMA badano za pomocą spektrofotometru Hitachi F-2500 w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

**Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).** Pomiary DSC wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) oraz temperaturę topnienia ( $T_i$ ) oznaczano metodą DSC za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego TA-DSC 2010 firmy TA Instruments, Newcastle, DE, USA. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu, stosując szybkość ogrzewania  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  lub  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (dla azometin podczas drugiego cyklu ogrzewania).  $T_g$  odczytano z drugiego biegu ogrzewania.

**Analiza termograwimetryczna (TGA).** Stabilność termiczną badano przy użyciu TG Pyris-1, Perkin Elmer Thermal Analyzer i TGA/DSC1 Mettler-Toledo Thermal Analyzer (CMPW PAN w Zabrze) z szybkością ogrzewania  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  w atmosferze azotu.

**Wiskozymetria.** Lepkość zredukowaną ( $\eta_{\text{red}}$ ) wybranych polimerów określano przy użyciu wiskozymetru Ubbelohde'a w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  stosując stężenie roztworu 0,2 g polimeru w 100 ml NMP.

**Chromatografia żelowa (GPC).** Ciężary cząsteczkowe wybranych polimerów oznaczono metodą chromatografii żelowej (GPC) w CMPW PAN w Zabrze. Pomiary dla poliazometin wykonano na aparacie Viscotek VE3580 z detektorem RI (refractive index),

wyposażonym w kolumny PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED-C. Badania prowadzono w THF w temperaturze 35°C z szybkością przepływu 1 ml/min z zastosowaniem pompy izokrytycznej PI00 (Spectra-Physics). Pomiary dla poliimidów wykonano w układzie pomiarowym składającym się z pompy izokratycznej Agilent Technologies 1200, detektora wielokątowego rozproszenia światła ( $\lambda = 658 \text{ nm}$ ) Dawn Heleos (Wyatt Technologies), detektora refraktometrycznego  $\Delta n$ -2010 RI (WGE Dr. Bures) oraz zestawu kolumn PL gel guard, PL gel MIXED-C x 2, PSS GRAM 100 Å. Pomiar wykonano w DMF z dodatkiem 5 mmol/l LiBr w 45°C stosując przepływ eluentu 1 ml/min. Średnie ciężary cząsteczkowe ( $M_w$ ,  $M_n$ ) i ich rozrzut ( $M_w/M_n$ ) wyznaczono w oparciu o kalibrację sporządzoną dla wzorców polistyrenowych w wąskim rozrzucie ciężarów cząsteczkowych.

**Analiza rentgenograficzna (X-ray).** Pomiary szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich wykonano w CMPW PAN w Zabrze, za pomocą dyfraktometru HZG-4 Carl Zeiss Jena, stosując jako źródło promieniowania lampę  $\text{CuK}_\alpha$ .

**Pomiary elektrochemiczne.** Pomiary elektrochemiczne w roztworze oraz dla warstw naniesionych na elektrodę platynową wykonano przy użyciu potencjostatu Eco Chemie Autolab PGSTAT128n. Cykliczną woltamperometrię (CV) oraz różnicową woltamperometrię pulsową (DPV) wykonano w standardowym układzie elektrochemicznym, używając elektrody platynowej lub elektrody węglowej jako elektrody pracującej, cewki platynowej jako przeciwelektrody oraz elektrody srebrnej jako elektrody odniesienia. Pomiary elektrochemiczne cienkich warstw organicznych na ITO wykonano w LIOS, Linz, Austria przy użyciu potencjostatu Jaisle IMP 83 PC T-BC. Elektrodę pracującą w tym układzie była szklana płytka pokryta ITO oraz warstwą badanego związku. Przeciwelektrodę oraz elektrodę odniesienia stanowiły odpowiednio folia platynowa oraz pseudoelektroda  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , przygotowana wg opisu literaturowego<sup>240</sup>. Pomiary wykonano w rozpuszczalnikach o wysokiej czystości (acetonitryl, chlorek metylenu, węgiel propyleny) z dodatkiem elektrolitu pomocniczego, tj. heksafluorofosforan tetrabutylamonu ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , Aldrich, 99%), którego stężenie wynosiło odpowiednio 0,1 mol/l i 0,2 mol/l (LIOS). Zmierzone potencjały odniesiono względem ferrocenu ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) stosowanego jako standard wewnętrzny.

## 4.2. Odczynniki stosowane w badaniach

Odczynniki: trietyloamina, cyjanooctan etylu, 2,5-bis-(4-aminofenylo)-1,3,4-oksadiazol, 1,4-naftalenodiamina, 1,5-naftalenodiamina, 3,3'-dimetylo-naftydyna, 3,8-diamino-6-fenylofenantrydyna, dibezwodnik kwasu 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksyłowego, dibezwodnik kwasu 4,4'-(4,4'-izopropylideno-difenoksy)-bisftalodikarboksyłowego, benzaldehyd, 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowy, 9-(2-elyloheksylo)-karbazol-3,6-dikarboksaldehyd, 2-tiofenkarboksyaldehyd, 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehyd, 2,5-tiofendikarboksyaldehyd, 4-(difenylamino)benzaldehyd 4,4'-diformylotrifenyloamina, tris(4-formylofenylo)amina zakupiono w firmie Sigma Aldrich i używano bez oczyszczania.

Rozpuszczalniki: *N*-metylopirolidon-2 (NMP) – Sigma Aldrich, dimetylosulfotlenek (DMSO), alkohol metylowy, chloroform (CHCl<sub>3</sub>), tetrahydrofuran (THF), chlorek metylenu (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), cykloheksanon, dimetyloformamid (DMF), octan etylu – Chempur, *N,N*-dimetyloacetamid (DMA) – Acros Organics, alkohol etylowy – POCh. Chlorowodorek 2,7-dimetyloakrydino-3,6-diaminy (Sigma Aldrich) oczyszczono standardową metodą, opisaną w literaturze<sup>131</sup>.

Dibezwodnik kwasu 4,4'-teraftaloilo-bis(1,8-naftalenodikarboksyłowego oraz dibezwodnik kwasu bis(3'',4''-dikarboksybenzoiloamino-4''-(2,2''-dimetylo)fenylo)metanowego otrzymano w CMPW PAN w Zabrze w zespole pani prof. Ewy Schab-Balcerzak.

3,4-Etylenodioksytiofen-2-karboksyaldehyd (EDOT-CHO) syntetyzował pan mgr Sławomir Kula z Zakładu Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy, Instytutu Chemii UŚ (EDOT-CHO: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4,25-4,27 (t, 2H, *J* = 4,2 Hz), 4,34-4,36 (t, 2H, *J* = 3,3), 6,79 (s, Ar-H, 1H), 9,91 (s, CHO, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ, ppm) 63,9; 64,7; 109,9; 127,7; 128,0; 128,3; 178,9).

Syntezę 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehyd (Bt-(CHO)<sub>2</sub>) przeprowadzono wg literatury<sup>241</sup> (Bt-(CHO)<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 7.43 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 9.92 (s, 2H)).

2,5-Diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego (DAT) otrzymano wg przepisu literaturowego<sup>151</sup> (DAT: FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>) ν: 3310, 3346 (rozciągające, NH<sub>2</sub>), 1644 (zginające, NH<sub>2</sub>), 1259 (rozciągające, C-N). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm): 1,20 (t, CH<sub>3</sub>, 6H), 4,09 (q, CH<sub>2</sub>, 4H), 6,46 (s, NH<sub>2</sub>, 4H)).

Poliimidy **PI-3b** i **PI-4b** opisane w literaturze<sup>139</sup>, otrzymała pani prof. Ewa Schab-Balcerzak (**PI-3b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1778, 1725 (C=O imidu rozciągające), 1601, 1499 (C=N rozciągające), 1363 (C-N rozciągające), 1240 (C-O-C), 1075 (C-O-C rozciągające), 748 (deformacyjne pierścienia imidowego),  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 1,72 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H); 7,12 (d, ArH, 4H); 7,38 (d, ArH, 2H); 7,42 (dd, ArH, 2H); 7,75 (d, ArH, 4H); 7,80 (d, ArH, 2H); 8,00 (d, ArH, 4H), 8,27 (d, ArH, 4H)<sup>139</sup>. **PI-4b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1780, 1721 (C=O imidu rozciągające), 1644 (C=O amidu), 1603, 1496 (C=N rozciągające), 1365 (C-N rozciągające), 1073 (C-O-C stretch), 724 (deformacyjne pierścienia imidowego),  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 2,19 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H); 3,83 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H); 7,02 (d, ArH, 4H); 7,81 (d, ArH, 2H); 8,33 (dd, ArH, 2H); 8,36 (d, ArH, 4H); 8,49 (d, ArH, 2H); 8,55 (d, ArH, 4H), 10,14 (s, amid, 2H). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_7]_n$  (818,83 g/mol): C: 71,87; H: 4,19; N: 10,26; otrzymana C: 68,44; H: 4,45; N: 9,79<sup>139</sup>).

### 4.3. Synteza poliimidów i kopoliimidów

#### 4.3.1. Synteza poliimidów z dibezwodnika kwasu 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylogowego (NTDA):

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dibezwodnik NTDA (0,1341 g, 0,5 mmol), diaminę, odpowiednio: 2,7-dimetyloakrydyna-3,6-diaminę (DAA) (0,1186 g, 0,5 mmol), 2,5-bis-(4-aminofenylo)-1,3,4-oksadiazol (DAO) (0,1262 g, 0,5 mmol) lub 2,5-diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego (DAT) (0,1296 g, 0,5 mmol), szczyptę kwasu benzoowego oraz NMP. Mieszaninę ogrzewano do 90°C w atmosferze argonu do całkowitego rozpuszczenia się substratów przez 4 godz. Następnie podwyższono temperaturę do 205°C i ogrzewano przez kolejne 20 godz. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono i przelano do metanolu. Wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji NDTA z 2,7-dimetyloakrydyna-3,6-diaminą, 2,5-bis-(4-aminofenylo)-1,3,4-oksadiazolem lub 2,5-diaminotiofeno-3,4-esterem dietylowym kwasu karboksylowego otrzymano odpowiednio **PI-1a**, **PI-1b** i **PI-1c**. **PI-1a**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1712, 1674 (C=O imidu rozciągające), 1343 (C-N rozciągające), 1249 (C-O-C), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4]_n$  (469,45 g/mol): C: 74,20; H: 3,22; N: 8,95; otrzymana C: C: 72,34; H: 3,85; N: 8,17.

**PI-1b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1715, 1675 (C=O imidu rozciągające), 1610, 1496 (C=N rozciągające), 1342 (C-N rozciągające), 1248 (C-O-C), 1066 (C-O-C rozciągające), 767 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5]_n$  (484,42 g/mol): C: 69,42; H: 2,50; N: 11,57; otrzymana C: 67,01; H: 2,36; N: 11,14.

**PI-1c:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2924 (C-H alifatyczne), 1720, 1690 (C=O imidu rozciągające), 1329 (C-N rozciągające), 1243 (C-O-C), 763 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}]_n$  (490,44 g/mol) C: 58,77; H: 2,88; N: 5,71; otrzymana C: 49,28, H: 3,71, N: 5,33.

#### 4.3.2. Synteza poliimidów z dibezwodnika kwasu 4,4'-teraftaloilobis(1,8- naftalenodikarboksylowego (NDDA):

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dibezwodnik NDDA (0,1341 g, 0,5 mmol), diaminę, odpowiednio: DAA (0,1186 g, 0,5 mmol), DAO (0,1262 g, 0,5 mmol) lub DAT (0,1296 g, 0,5 mmol) szczyptę kwasu benzoesowego oraz NMP. Mieszaninę ogrzewano do 180°C w atmosferze argonu do całkowitego rozpuszczenia się substratów przez 4 godz. Następnie podwyższono temperaturę do 205°C i ogrzewano przez kolejne 48 godz. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono i przelano do metanolu. Wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji NDDA z 2,7-dimetyloakrydyna-3,6-diaminą, 2,5-bis-(4-aminofenylo)-1,3,4-oksadiazolem lub 2,5-diaminotiofeno-3,4-esterem dietylowym kwasu karboksylowego otrzymano odpowiednio **PI-2a**, **PI-2b** i **PI-2c**.

**PI-2a:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2925 (C-H alifatyczne), 1711, 1672 (C=O imidu rozciągające), 1365 (C-N rozciągające), 1240 (C-O-C), 776 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{47}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6]_n$  (727,72 g/mol) C: 77,56; H: 3,46; N: 5,77; otrzymana C: 71,25; H: 4,12; N: 7,28

**PI-2b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1712, 1665 (C=O imidu rozciągające), 1607, 1492 (C=N rozciągające), 1365 (C-N rozciągające), 1235 (C-O-C), 1067 (C-O-C rozciągające), 781 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{46}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7]_n$  (742,67 g/mol): C: 74,39; H: 2,99; N: 7,54; otrzymana: C: 72,01; H: 3,38; N: 7,91.

**PI-2c:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2925 (C-H alifatyczne), 1700, 1660 (C=O imidu rozciągające), 1370 (C-N rozciągające), 1263 (C-O-C), 757 (deformacyjne pierścienia imidowego).

Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{42}H_{28}N_2O_{10}S]_n$  (750,74 g/mol): C: 67,01; H: 3,75; N: 3,72; otrzymana C: 58,90, H: 4,03, N: 3,01.

### 4.3.3. Synteza poliimidów z dibezwodnika kwasu 4,4'-(4,4'-izopropylideno-difenoksy)-bisftalodikarboksyłowego (PDDA) lub dibezwodnika kwasu bis(3'',4''-dikarboksybenzoiloamino-4''-(2,2''-dimetylo)fenylo)metanowego (MDDA):

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dibezwodnik PDDA (0,2602 g, 0,5 mmol) lub dibezwodnik MDDA (0,3012 g, 0,5 mmol), diaminę, odpowiednio: DAA (0,1186 g, 0,5 mmol) lub DAT (0,1296 g, 0,5 mmol) szczyptę kwasu benzoowego oraz mieszaninę NMP i 1,2-dichlorobenzenu. Mieszaninę ogrzewano przez 4 godz w 180°C w atmosferze argonu. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono i wprowadzono do metanolu. Wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji PDDA z 2,7-dimetyloakrydyna-3,6-diaminą lub 2,5-diaminotiofeno-3,4-esterem dietylowym kwasu karboksylowego otrzymano odpowiednio **PI-3a** i **PI-3c**. Reakcja MDDA z 2,7-dimetyloakrydyna-3,6-diaminą lub 2,5-diaminotiofeno-3,4-esterem dietylowym kwasu karboksylowego dała odpowiednio **PI-4a** i **PI-4c**.

**PI-3a:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2921 (C-H alifatyczne), 1778, 1723 (C=O imidu rozciągające), 1361 (C-N rozciągające), 1234 (C-O-C), 746 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 1,70 (s, CH<sub>3</sub>, 6H); 2,35 (s, CH<sub>3</sub>, 6H); 7,16 (s, ArH, 4H); 7,42 (m, ArH, 8H); 8,02 (s, ArH, 2H); 8,16 (s, ArH, 2H); 8,32 (s, ArH, 2H), 9,06 (s, ArH, 1H). Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{46}H_{31}N_3O_6]_n$  (721,76 g/mol) C: 76,55; H: 4,33; N: 5,82; otrzymana C: 71,25; H: 4,50; N: 5,30.

**PI-3c:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2930 (C-H alifatyczne), 1784, 1734 (C=O imidu rozciągające), 1357 (C-N rozciągające), 1236 (C-O-C), 742 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 1,10 (dt, CH<sub>3</sub>, 6H); 1,84 (s, CH<sub>3</sub>, 6H); 4,12 (dq, CH<sub>2</sub>, 4H); 7,12 (m, ArH, 4H); 7,38 (3, ArH, 8H); 7,54 (s, ArH, 2H). Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{41}H_{30}N_2O_{10}S]_n$  (742,75 g/mol) C: 66,30; H: 4,07; N: 3,77; otrzymana C: 64,74, H: 4,05, N: 4,95.

**PI-4a:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1779, 1722 (C=O imidu rozciągające), 1650 (C=O amidu), 1367 (C-N rozciągające), 730 (deformacyjne pierścienia amidowego).  $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 2,24 (s, CH<sub>3</sub>, 12H); 2,43 (s, CH<sub>3</sub>, 6H); 3,89 (s,

CH<sub>2</sub>, 2H); 7,04 (s, ArH, 4H); 8,18 (d, ArH, 2H); 8,22 (d, ArH, 2H); 8,29 (d, ArH, 2H); 8,53 (d, ArH, 2H); 8,60 (d, ArH, 2H), 9,11 (s, amid, 2H). Analiza elementarna, obliczona dla [C<sub>50</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>]<sub>n</sub> (803,86 g/mol): C: 74,71; H: 4,64; N: 8,71; otrzymana C: 70,54; H: 5,74; N: 8,09.

**PI-4c:** FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$ : 2929 (C-H alifatyczne), 1784, 1732 (C=O imidu rozciągające), 1650 (C=O amidu) 1362 (C-N rozciągające), 1222 (C-O-C), 724 (deformacyjne pierścienia imidowego), <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$ : 1,11 (dt, CH<sub>3</sub>, 6H); ); 2,17 (s, CH<sub>2</sub>, 12H) 3,83 (s, CH<sub>2</sub>, 2H); 4,09 (dq, CH<sub>2</sub>, 4H); 7,00 (d, ArH, 4H); 8,10 (d, ArH, 2H); 8,50 (d, ArH, 4H); 9,92 (s, amid, 2H). Analiza elementarna, obliczona dla [C<sub>45</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>S]<sub>n</sub> (824.85 g/mol): C: 65,52; H: 4,40; N: 6,79; otrzymana: C: 67,13; H: 3,54; N: 6,86.

#### 4.3.4. Synteza kopoliimidów z dibezwodnika kwasu 4,4'-(4,4'-izopropylideno-difenoksy)-bisftalodikarboksyłowego (PDDA) oraz dibezwodników sześcioczłonowych:

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dibezwodnik NTDA (0,1341 g, 0,5 mmol) lub dibezwodnik NDDA (0,1341 g, 0,5 mmol) oraz diaminę, odpowiednio: DAA (0,2372 g, 1 mmol) lub DAO (0,2524 g, 1 mmol) w NMP. Mieszaninę ogrzewano do 90°C w atmosferze argonu do całkowitego rozpuszczenia się substratów. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono dibezwodnik PDDA (0,2602 g, 0,5 mmol) i podwyższono temperaturę do 205°C i mieszaninę ogrzewano przez 24 godziny. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono i przelano do metanolu. Wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji PDDA i NDTA z 2,7-dimetyloakrydyna-3,6-diaminą lub 2,5-bis-(4-aminofenyl)-1,3,4-oksadiazolem otrzymano odpowiednio **KPI-1a** i **KPI-1b**. Reakcji PDDA i NDDA z 2,7-dimetyloakrydyna-3,6-diaminą lub 2,5-bis-(4-aminofenyl)-1,3,4-oksadiazolem dawała odpowiednio **KPI-2a** i **KPI-2b**.

**KPI-1a:** FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$ : 2923 (C-H aliphatic), 1777, 1721, 1675 (C=O imidu rozciągające), 1363, 1343 (C-N rozciągające), 1248, 1235 (C-O-C), 769, 748 (deformacyjne pierścienia imidowego). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$ : 1,73 (CH<sub>3</sub>); 2,38 (CH<sub>3</sub>); 7,18 (ArH); 7,42 (ArH); 8,04 (ArH); 8,19 (ArH); 8,25 (ArH), 8,86 (naftalen), 9,10 (ArH),. Analiza elementarna, obliczona dla [C<sub>75</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (1191,20 g/mol) : C: 75,62; H: 3,89; N: 7,06; otrzymana C: 61,74; H: 4,61; N: 6,35.

**KPI-1b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1774, 1711, 1676 (C=O imidu rozciągające), 1609, 1498 (C=N rozciągające), 1376 (C-N rozciągające), 1265, 1223 (C-O-C), 1076 (C-O-C rozciągające), 767, 748 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 1,72 ( $\text{CH}_3$ ), 7,14 (ArH), 7,37 (ArH), 7,41 (ArH), 7,75 (ArH), 7,83 (ArH), 7,98 (ArH), 8,27 (ArH), 8,78 (naftalen). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{282}\text{H}_{167}\text{N}_{28}\text{O}_{55}]_n$  (4667,5 g/mol) C: 71,80; H: 3,30; N: 9,18; otrzymana C: 69,35; H: 3,40; N: 7,99.

**KPI-2a:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2966 (C-H aliphatic), 1772, 1716, 1659 (C=O imidu rozciągające), 1363 (C-N rozciągające), 1225 (C-O-C), 780, 754 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 1,72 ( $\text{CH}_3$ ); 2,38 ( $\text{CH}_3$ ); 7,15 (ArH); 7,39 (ArH); 8,04 (ArH); 8,18 (ArH); 8,23 (ArH), 8,35 (ArH), 8,43 (ArH), 8,65 (ArH), 9,10 (ArH). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{93}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_{12}]_n$  (1449,47 g/mol) C: 77,06; H: 3,89; N: 5,80; otrzymana C: 66,86; H: 3,87; N: 4,61.

**KPI-2b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1772, 1732, 1659 (C=O imidu rozciągające), 1607, 1496 (C=N rozciągające), 1364 (C-N rozciągające), 1265, 1223 (C-O-C), 1077 (C-O-C rozciągające), 780, 748 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 1,99 ( $\text{CH}_3$ ), 5,67 ( $\text{NH}_2$ ), 7,01 (ArH), 7,35 (ArH), 7,40 (ArH), 7,54 (ArH), 7,65 (ArH), 7,73 (ArH), 7,98 (ArH), 8,04 (ArH), 8,23 (ArH), 8,54 (ArH), 8,84 (ArH), 9,08 (ArH). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{150}\text{H}_{90}\text{N}_{16}\text{O}_{22}]_n$  (2468,41 g/mol) C: 72,99; H: 3,67; N: 9,08; otrzymana C: 69,70; H: 3,48; N: 8,66.

## 4.4. Synteza azometin i poliazometin

### 4.4.1. Synteza azometin z 4-(difenyloamino)benzaldehydu

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 4-(difenyloamino)benzaldehyd (0,1367g, 0,5 mmol), diaminę: 1,5-diaminonaftalen (0,0396 g, 0,25 mmol), 1,4- diaminonaftalen (0,0396 g, 0,25 mmol), 3,3'-dimetylonafitydyna (0,0781 g, 0,25 mmol) lub 3,8-diamino-6-fenylofenantrydyna (0,0713 g, 0,25 mmol), szczyptę kwasu p-toluenosulfonowego i 5 ml dichloroetanu. Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 80°C przez 8 godzin. Następnie odparowano 2 ml rozpuszczalnika, roztwór przelano do metanolu i ochłodzono. Po dwóch dniach osad który wykrystalizował odsączono, przemyto kilka razy metanlem i suszono w temperaturze 50°C w próżni przez 2 dni. W wyniku reakcji 4-(difenyloamino)benzaldehydu z 1,4-diaminonaftalenem, 1,5- diaminonaftalenem, 3,3'-



dimetylo-naftydyną lub 3,8-diamino-6-fenylfenantrydyną otrzymano odpowiednio: **Az-1b**, **Az-1c**, **Az-1d** i **Az-1e**.

**Az-1b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1616 (CH=N).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,45 (s, CH=N, 2H); 8,21; 8,19 (d, ArH, 2H), 7,87; 7,86 (d, ArH); 7,47–7,44 (m, ArH, 2H); 7,34–7,30 (m, ArH, 8H); 7,18–7,17 (m, ArH, 8H); 7,13–7,10 (m, ArH, 8H); 7,07–7,06 (d, ArH, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 159,51 (CH=N); 153,36; 150,89; 149,45; 146,95; 146,16; 141,87; 131,29; 130,13; 129,72; 129,51; 129,42; 126,31; 126,00; 125,76; 125,49; 125,10; 125,00; 124,20; 124,08; 121,54; 119,34; 115,07; 113,34; 110,39. Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4$  (668,83 g/mol): C: 86,20; H: 5,43; N: 8,38; otrzymana: C: 84,08; H: 5,49; N: 8,43.

**Az-1c**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1603 (CH=N).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,47 (s, CH=N, 2H); 8,39–8,37 (m, ArH, 2H); 7,87; 7,85 (d, ArH); 7,53–7,51 (m, ArH, 2H); 7,32–7,30 (m, 8H); 7,18–7,16 (m, 8H); 7,12–7,11 (m, 8H); 7,05 (s, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 158,67 (CH=N); 153,37; 150,79; 146,99; 146,17; 131,30; 130,08; 129,88; 129,73; 129,52; 126,44; 126,32; 129,12; 126,32; 126,09; 125,75; 125,67; 125,64; 125,58; 125,48; 125,38; 125,25; 125,11; 124,75; 124,21; 124,16; 124,06; 123,91; 121,78; 121,61; 120,66; 119,36; 112,85; 109,73. Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4$  (668,83 g/mol): C: 86,20; H: 5,43; N: 8,38; otrzymana C: 82,46; H: 5,53; N: 7,81.

**Az-1d**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1631 (CH=N).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,37 (s, CH=N, 2H); 7,94; 7,93 (d, ArH, 2H); 7,89; 7,88 (d, ArH); 7,42–7,32 (m, 14H); 7,24–7,20 (m, 10H); 7,16–7,11 (m, 8H); 2,41 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 163,25 (CH=N); 151,13; 146,96; 134,07; 132,24; 131,28; 129,86; 129,73; 129,56; 129,29; 127,03; 126,62; 126,32; 125,55; 125,31; 125,07, 124,15; 123,64; 121,55; 119,36; 18,25 ( $\text{CH}_3$ ). Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{N}_4$  (823,03 g/mol): C: 87,56; H: 5,63; N: 6,81; otrzymana C: 84,59; H: 5,56; N: 6,53.

**Az-1e**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1622 (CH=N).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,56 (s, CH=N, 2H); 8,38 (s, CH=N, 1H); 8,69; 8,66 (d, 1H); 8,59; 8,56 (d, 1H); 7,98; 7,97 (d, 1H); 7,82–7,72 (m, 8H); 7,64–7,61 (m, 2H); 7,58–7,50 (m, 4H); 7,34–7,28 (m, 8H); 7,23–7,06 (m, 14H),  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 161,69 (CH=N); 160,45 (CH=N); 153,32; 152,85; 151,65; 151,07; 150,96; 149,62; 146,97; 146,85; 146,11; 145,21; 145,09; 144,37; 139,79; 131,28; 130,14; 130,09; 129,70; 129,67; 129,61; 129,49; 128,48; 126,28; 125,53; 125,07; 124,18; 124,10; 121,37; 121,26; 119,29. Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{N}_5$  (795,97 g/mol): C: 86,01 H: 5,19; N: 8,80; otrzymana: C: 84,25; H: 5,23; N: 8,46.

#### 4.4.2. Synteza diamin zawierających wiązania iminowe (DA)

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 4,4'-diformylotrifenyłamina (0,1507 g, 0,5 mmol), 9-(2-etyloheksylo)karbazol-3,6-dikarboksyaldehyd (0,1677 g, 0,5 mmol) lub aldehyd 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowy (0,1805 g, 0,5 mmol) i 5 ml etanolu. Mieszaninę ogrzano do całkowitego rozpuszczenia. Następnie do roztworu dodano DAT (0,5166 g, 2 mmol) i kwas trifluoroctowy (TFA) (0,1 ml). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 75°C przez 20 godzin. Wytrącony osad odsączono, przemyto kilka razy etanolem i suszono w temperaturze 100°C. W wyniku reakcji DAT z 4,4'-diformylotrifenyłaminą, 9-(2-etyloheksylo)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem lub aldehydem 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowym otrzymano odpowiednio: **DA-1**, **DA-2** i **DA-3**.

**DA-1:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3445, 3342 (rozciągające,  $\text{NH}_2$ ), 1727 ( $\text{C}=\text{O}$  estru, rozciągające), 1670 ( $\text{N}=\text{CH}$ ), 1589 (zginające,  $\text{NH}_2$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 7,91 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ , 2H), 7,63 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H), 7,33 (t,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 7,15 (dd,  $J = 9,3$ , 8,1 Hz, 4H), 7,08 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H), 6,28 (s, 4H), 4,39 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H), 4,25 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H), 1,40 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H), 1,31 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H).

**DA-2:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3322, 3399 (rozciągające,  $\text{NH}_2$ ), 2930 (C-H alifatyczne), 1737 ( $\text{C}=\text{O}$  estru, rozciągające), 1659 ( $\text{N}=\text{CH}$ ), 1595 (zginające,  $\text{NH}_2$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,36 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ , 2H), 8,15 (s, 2H), 7,97 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 7,37 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 6,30 (s,  $-\text{NH}_2$  4H), 4,48 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H), 4,28 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H), 4,15 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 2,17 – 1,93 (m, 1H), 1,49 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H), 1,34 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H), 1,31 – 1,16 (m, 8H), 0,91 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H), 0,84 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3H). HRMS:  $[\text{M}] = 816,00$  g/mol (wartość obliczona),  $[\text{M}] = 816,31$  g/mol (wartość otrzymana),  $[\text{M}+\text{Na}^+] = 838,29$  g/mol.

**DA-3:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3328, 3404 (rozciągające,  $\text{NH}_2$ ), 2927 (C-H alifatyczne), 1733 ( $\text{C}=\text{O}$  estru, rozciągające), 1650 ( $\text{N}=\text{CH}$ ), 1594 (zginające,  $\text{NH}_2$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 8,22 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ , 2H), 7,98 (s,  $-\text{NH}_2$ , 4H), 7,39 (s, 2H), 4,30 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H), 4,15 (q,  $J = 7,0$  Hz, 4H), 4,00 (t,  $J = 6,4$  Hz, 4H), 1,85 – 1,70 (m, 4H), 1,47 - 1,39 (m, 4H), 1,34 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H), 1,39 - 1,16 (m, 16H), 1,21 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H), 0,85 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H). HRMS:  $[\text{M}] = 871,11$  g/mol (wartość obliczona),  $[\text{M}] = 871,40$  g/mol (wartość otrzymana),  $[\text{M}+\text{Na}^+] = 894,38$  g/mol.

#### 4.4.3. Synteza poliazometin z 2,5-diaminotiofeno-3,4-esteru dietylowego kwasu karboksylowego (DAT)

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 4,4'-diformylotrifenyloamina (0,1507 g, 0,5 mmol), tris(4-formylofenylo)amina (0,0988 g, 0,3 mmol), 9-(2-etyloheksylo)karbazol-3,6-dikarboksyaldehyd (0,1677 g, 0,5 mmol) lub aldehyd 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowy (0,1805 g, 0,5 mmol) oraz DAT (0,1296 g, 0,5 mmol), TFA (0,1 ml) i DMA. Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 160°C przez 24 godzin. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i wprowadzono do metanolu. Wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 50°C w próżni przez 24 godz. W wyniku reakcji DAT z 4,4'-diformylotrifenyloaminą, tris(4-formylofenylo)aminą, 9-(2-etyloheksylo)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem lub aldehydem 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowym otrzymano odpowiednio: **PAz-1a**, **PAz-1'a**, **PAz-2a** i **PAz-3a**.

**PAz-1a:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2929 (C-H alifatyczne), 1709 (C=O estru, rozciągające), 1642 (CH=N).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,10 (s, CH=N).

**PAz-1'a:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2930 (C-H alifatyczne), 1711 (C=O estru, rozciągające), 1631 (CH=N).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,08 (s, CH=N).

**PAz-2a:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2929 (C-H alifatyczne), 1717 (C=O estru, rozciągające), 1628 (CH=N).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,59 (s, CH=N).

**PAz-3a:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2926 (C-H alifatyczne), 1727 (C=O estru, rozciągające), 1645 (CH=N).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,73 (s, CH=N).

#### 4.4.4. Synteza poliazometin z diamin zawierających wiązania iminowe (DA)

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 4,4'-diformylotrifenyloamina (0,1507 g, 0,5 mmol) oraz diaminę **DA-1** (0,201 g, 0,25 mmol) lub **DA-2** (0,217 g, 0,25 mmol), TFA (0,1 ml) i DMA. Mieszaninę ogrzewano do 160°C w atmosferze argonu przez 24 godz. Produkt wytrącono metanolem i otrzymano ciemnobrązowy osad odsączono, przemyto metanolem i suszono w temperaturze 100°C. W wyniku reakcji 4,4'-diformylotrifenyloaminy z **DA-2** lub **DA-3** otrzymano odpowiednio: **PAz-1f** i **PAz-1g**.

**PAz-1f:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2930 (C-H alifatyczne), 1722 (C=O estru, rozciągające), 1645, 1630 (CH=N).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 8,71; 7,78 (s, CH=N).

**PAz-1g:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2928 (C-H alifatyczne), 1722 (C=O estru, rozciągające), 1648, 1636 (CH=N).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 8,61; 7,80 (s, CH=N).

#### 4.4.5. Synteza poliazometin z diamin naftalenowych

##### 4.4.5.1. Synteza poliazometin z diamin naftalenowych i 4,4'-diformylotrifenylaminy lub tris(4-formylofenylo)aminy

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 4,4'-diformylotrifenylamina (0,1507 g, 0,5 mmol) lub tris(4-formylofenylo)amina (0,0988 g, 0,3 mmol) oraz 1,4-diaminonaftalen (0,0792 g, 0,5 mmol) lub 1,5-diaminonaftalen (0,0792 g, 0,5 mmol), szczyptę kwasu p-toulenosulfonowego i DMA. Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 160°C przez 24 godz. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono, wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C w próżni przez 24 godz. W wyniku reakcji 1,5-diaminonaftalenu z 4,4'-diformylotrifenylaminą lub tris(4-formylofenylo)aminą otrzymano odpowiednio: **PAz-1b** i **PAz-1'b**. Reakcja 1,4-diaminonaftalenu z 4,4'-diformylotrifenylaminą lub tris(4-formylofenylo)aminą dawała odpowiednio: **PAz-1c** i **PAz-1'c**.

**PAz-1b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2733 (C-H rozciągające aldehydu), 1622 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3]_n$  (423,51 g/mol) C: 85,08; H: 5,00; N: 9,92; otrzymana: C: 65,16; H: 4,94; N: 8,12.

**PAz-1'b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2735 (C-H rozciągające aldehydu), 1625 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_5]_n$  (602,71 g/mol) 83,70; H: 4,68; N: 11,62; otrzymana: C: 83,38; H: 4,80; N: 10,44;

**PAz-1c:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2730 (C-H rozciągające aldehydu), 1626 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3]_n$  (423,51 g/mol) C: 85,08; H: 5,00; N: 9,92; otrzymana: C: 60,77; H: 4,56; N: 8,96

**PAz-1'c:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2725 (C-H rozciągające aldehydu), 1621 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_5]_n$  (602,71 g/mol) 83,70; H: 4,68; N: 11,62; otrzymana: C: 65,00; H: 4,16; N: 10,78.

#### 4.4.5.2. Synteza poliazometin z diamin naftalenowych i 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydu lub aldehydu 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowego

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehyd (0,1677 g, 0,5 mmol) lub aldehyd 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowy (0,1953 g, 0,5 mmol) i ogrzano do całkowitego rozpuszczenia w 5 ml etanolu, następnie dodano 1,4-diaminonaftalen (0,0792 g, 0,5 mmol) lub 1,5-diaminonaftalen (0,0792 g, 0,5 mmol) i kwas trifluorooctowy (0,1 ml). Mieszaninę ogrzewano w atmosferze argonu w temperaturze 75°C przez 20h. Wytrącony osad odsączono, przemyto kilka razy etanolem i suszono w temperaturze 100°C. W wyniku reakcji 1,5-diaminonaftalenu z 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem lub aldehydem 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowym otrzymano odpowiednio: **PAz-2b** i **PAz-3b**. Reakcja 1,4-diaminonaftalenu z 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem lub aldehydem 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowym dawała odpowiednio: **PAz-2c** i **PAz-3c**.

**PAz-2b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2923 (C-H alifatyczne), 2724 (C-H rozciągające aldehydu), 1614 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3]_n$  (443,58 g/mol): C: 83,94; H: 6,59; N: 9,47; otrzymana C: 87,44; H: 6,91; N: 7,96.

**PAz-2c:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2926 (C-H alifatyczne), 2727 (C-H rozciągające aldehydu), 1615 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3]_n$  (443,58 g/mol): C: 83,94; H: 6,59; N: 9,47; otrzymana C: 80,44; H: 7,06; N: 6,92

**PAz-3b:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2924 (C-H alifatyczne), 1605 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2]_n$  (512,73g/mol): C: 79,64; H: 8,65; N: 5,46; otrzymana C: 79,68; H: 8,75; N: 5,75.

**PAz-3c:** FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1600 (CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2]_n$  (512,73g/mol): C: 79,64; H: 8,65; N: 5,46; otrzymana: C: 80,34; H: 8,72; N: 5,01.

#### 4.5. Synteza azometinodiimidów (AzNDI) i poliazometinodimidów (PAzNDI)

W celu otrzymania azometinodiimidów (AzNDI) i poliazometinodimidów (PAzNDI) w pierwszej kolejności syntetyzowano diaminy zawierające diimid naftalenowy, tj. *N,N*-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametylfenyl)naftalen-1,4,5,8-dikarboksyimid (**DANDI-a**) oraz *N,N'*-bis(5-aminonaftalen)naftalen-1,4,5,8-dikarboksyimid (**DANDI-b**). Następnie

diaminy użyto w reakcji z odpowiednio monoaldehydem otrzymując **AzNDI** lub dialdehydem w wyniku czego powstawał **PAzNDI**.

#### 4.5.1. Synteza diamin zawierających diimid naftalenowy: (**DANDI-a**) oraz (**DANDI-b**)

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono dibezwodnik NDTA (0,8045 g, 3 mmol) oraz 2,3,5,6-tetrametyl-p-fenylenodiaminę (2,4638 g, 15 mmol) lub 1,5-diaminonaftalen (2,3730 g, 15 mmol), imidazol (1,5 g, 23,25 mmol) i 30 ml pirydyny. Mieszaninę ogrzewano w atmosferze argonu w temperaturze 120°C przez 6 godz. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono, wytrącony osad odsączono, myto wodą a następnie gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji NDTA z 2,3,5,6-tetrametyl-p-fenylenodiaminą lub 1,5-diaminonaftalenem otrzymano odpowiednio **DANDI-a** i **DANDI-b**.

**DANDI-a**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3487, 3403 (-NH<sub>2</sub> rozciągające), 2922 (C-H alifatyczne), 1704, 1665 (C=O imidu rozciągające), 1627 (-NH<sub>2</sub> deformacyjne), 1322 (C-N rozciągające), 768 (deformacyjne pierścienia imidowego). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$ : 1.88 (s, CH<sub>3</sub>, 12H), 2.07 (s, CH<sub>3</sub>, 12H), 4.59 (s, NH<sub>2</sub>, 4H), 8.75 (s, naftalen, 4H). Analiza elementarna, obliczona dla: C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (560,64 g/mol): C: 72,84; H: 5,75; N: 9,99; otrzymana C: 72,27; H: 6,47; N: 10,14.

**DANDI-b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3438, 3365 (-NH<sub>2</sub> rozciągające), 1708, 1673 (C=O imidu rozciągające), 1630 (-NH<sub>2</sub> deformacyjne), 1344 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$ : 5.92 (s, NH<sub>2</sub>, 4H), 6.73 (d, Ar-H, 2H), 6.95 (dd, Ar-H, 2H), 7.16 (t, Ar-H, 2H), 7.55 (t, Ar-H, 2H), 7.61 (t, Ar-H, 2H), 8.27 (d, Ar-H, 2H), 8.76 (s, naftalen, 4H). Analiza elementarna, obliczona dla C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (548,55g/mol) C: 74.45; H: 3.67; N: 10.21; otrzymana: C: 74.08; H: 3.657; N: 10.28

#### 4.5.2. Synteza azometinodiimidów z **DANDI-a**

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono **DANDI-a** (0,1402 g, 0,25 mmol) oraz odpowiedni monaldehyd: benzaldehyd (0,051 ml, 0,0531 g, 0,5 mmol), 2-tiofenkarboksyaldehyd (0,047 ml, 0,0561 g, 0,5 mmol), 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehyd (0,0971 g, 0,5 mmol), 2,3-dihydrotieno[3,4-

b)[1,4]dioksyno-5-karboksyaldehyd (0,0841 g, 0,5 mmol), 4-(difenylamino)benzaldehyd (0,1367g, 0,5 mmol), DMA i 0,1 ml TFA, Mieszaninę ogrzewano w atmosferze argonu w temperaturze 160°C przez 20 godz. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono, wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji **DANDI-a** z benzaldehydem, 2-tiofenkarboksyaldehydem, 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydem, 2,3-dihydrotieno[3,4-b][1,4]dioksyno-5-karboksyaldehydem lub 4-(difenylamino)benzaldehydem otrzymano odpowiednio: **AzNDI-1a**, **AzNDI-2a**, **AzNDI-3a**, **AzNDI-4a**, **AzNDI-5a**.

**AzNDI-1a**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2924 (C-H alifatyczne), 1711, 1672 (C=O imidu rozciągające), 1639 (CH=N), 1340 (C-N rozciągające), 770 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$  (736,86 g/mol) C: 72,84; H: 5,75; N: 9,99; otrzymana C: 73,73; H: 5,48; N: 9,53.

**AzNDI-2a**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2917 (C-H alifatyczne), 1714, 1674 (C=O imidu rozciągające), 1625 (CH=N), 1343 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 2.06 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H); 2.14 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H); 7,18 (t, Ar-H, 2H); 7,48 (d, Ar-H, 2H); 7,56 (d, Ar-H, 2H); 8,33 (s, CH=N, 2H); 8,89 (s, naftalen, 4H). Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$  (748,91 g/mol): C: 70,57; H: 4,85; N: 7,48; otrzymana C: 70,43; H: 4,90; N: 7,52.

**AzNDI-3a**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2920 (C-H alifatyczne), 1711, 1674 (C=O imidu rozciągające), 1626 (CH=N), 1348 (C-N rozciągające), 771 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 2,15 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H); 2,17 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H); 7,08 (dd, Ar-H, 2H); 7,23 (d, Ar-H, 2H); 7,31 (dd, Ar-H, 2H); 7,34 (dd, Ar-H, 2H); 7,36 (d, Ar-H, 2H); 8,26 (s, CH=N, 2H); 8,88 (s, naftalen, 4H). Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$  (913,16 g/mol): Ar-H, C 68,40; H 4,42; N 6,14; otrzymana C 69,86; H 5,43; N 9,19.

**AzNDI-4a**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2924 (C-H alifatyczne), 1712, 1675 (C=O imidu rozciągające), 1621 (CH=N), 1334 (C-N rozciągające), 772 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)  $\delta$ : 1,97 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 2,04 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 4,30 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H), 4,36 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H), 6,97(s, Ar-H, 2H), 8,27 (s, CH=N, 2H), 8,81 (s, naftalen, 4H), Analiza elementarna, obliczona dla  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$  (864,98 g/mol): C: 66,65; H: 4,66; N: 6,48; otrzymana C: 66,00; H: 4,85; N: 6,82.

**AzNDI-5a**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1713, 1679 (C=O imidu rozciągające), 1631 (CH=N), 1337 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 2,06 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 2,15 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H),

7,12 (d, Ar-H, 8H), 7,19 (d, Ar-H, 12H), 7,32 (d, Ar-H, 4H), 7,79 (s, Ar-H, 4H), 8,13 (s, CH=N, 2H), 8,89 (s, naftalen, 4H). Analiza elementarna, obliczona dla  $C_{72}H_{58}N_6O_4$  (1071,27 g/mol): C: 80,72; H: 5,46; N: 7,85; otrzymana C: 78,14; H: 5,81; N: 7,97;

### 4.5.3. Synteza azometinodiimidów z DANDI-b

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono **DANDI-b** (0,1372 g, 0,25 mmol) oraz odpowiedni monaldehyd: benzaldehyd (0,051 ml, 0,0531 g, 0,5 mmol), 2-tiofenkarboksyaldehyd (0,047 ml, 0,0561 g, 0,5 mmol), 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehyd (0,0971 g, 0,5 mmol), 2,3-dihydrotieno[3,4-b][1,4]dioksyno-5-karboksyaldehyd (0,0841 g, 0,5 mmol), 4-(difenyloamino)benzaldehyd (0,1367g, 0,5 mmol), DMA i 0,1 ml TFA. Mieszaninę ogrzewano w atmosferze argonu w temperaturze 160°C przez 20 godz. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono i przelano do metanolu. Wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji **DANDI-b** z benzaldehydem, 2-tiofenkarboksyaldehydem, 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydem, 2,3-dihydrotieno[3,4-b][1,4]dioksyno-5-karboksyaldehydem lub 4-(difenyloamino)benzaldehydem otrzymano odpowiednio: **AzNDI-1b**, **AzNDI-2b**, **AzNDI-3b**, **AzNDI-4b**, **AzNDI-5b**.

**AzNDI-1b**: FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 1715, 1678 (C=O imidu rozciągające), 1634 (CH=N), 1340 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $C_{48}H_{28}N_4O_4$  (724,76 g/mol): C: 79,55; H: 3,89; N: 7,73; otrzymana: C: 79,18; H: 3,59; N: 7,30.

**AzNDI-2b**: FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 1715, 1677 (C=O imidu rozciągające), 1611 (CH=N), 1341 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 7,33 (m, Ar-H, 4H), 7,52 (td, Ar-H, 2H), 7,80 (m, Ar-H, 8), 7,94, (Ar-H, 2H), 8,46 (d, Ar-H, 2H), 8,81 (s, naftalen, 4H) 8,95 (s, CH=N). Analiza elementarna, obliczona dla  $C_{44}H_{24}N_4O_4S_2$  (736,82 g/mol): C: 71,72; H: 3,28; N: 7,60; otrzymana: C: 72,63; H: 3,10; N: 6,34

**AzNDI-3b**: FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 1714, 1676 (C=O imidu rozciągające), 1607 (CH=N), 1341 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 7,19 (t, Ar-H, 2H), 7,37 (d, Ar-H, 2H), 7,49 (d, Ar-H, 2H), 7,52 (t, Ar-H, 2H), 7,62 (d, Ar-H, 2H), 7,67 (d, Ar-H, 2H), 7,80 (m, Ar-H, 8H), 8,50 (d, Ar-H, 2H) 8,80 (s, naftalen, 4H), 8,92 (s, CH=N, 2H). Analiza elementarna, obliczona dla



$C_{52}H_{28}N_4O_4S_4$  (901,06 g/mol): C: 69.31; H: 3.13; N: 6.22; otrzymana: C: 67.41; H: 3.23; N: 6.09

**AzNDI-4b**: FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2921 (C-H alifatyczne), 1714, 1674 (C=O imidu rozciągające), 1626 (CH=N), 1339 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 4,33 (m,  $CH_2$ , 4H), 4,41 (m,  $CH_2$ , 4H), 7,05 (s, Ar-H, 2H), 7,33 (dd, Ar-H, 2H), 7,48 (td, Ar-H, 2H), 7,76 (m, Ar-H, 6H), 8,43 (d, Ar-H, 2H), 8,73 (s, CH=N, 2H), 8,80 (s, naftalen, 4H). Analiza elementarna, obliczona dla  $C_{48}H_{28}N_4O_8S_2$  (852,89 g/mol): C: 67,60; H: 3,31; N: 6,57; otrzymana C: 60,83; H: 3,50; N: 6,83.

**AzNDI-5b**: FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 1715, 1678 (C=O imidu rozciągające), 1623 (CH=N), 1340 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 8.47 (s, CH=N), 8.90 (s, naftalen). Analiza elementarna, obliczona dla  $C_{72}H_{46}N_6O_4$  (1059,17 g/mol): C 81.65; H 4.39; N 7.93, otrzymana: C 81.76; H 4.40; N 7.82.

#### 4.5.4. Synteza poliazometinodiimidów z DANDI-a

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono DANDI-a (0,2803 g, 0,5 mmol) oraz odpowiedni dialdehyd: aldehyd 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowy (0,1953 g, 0,5 mmol), 2,5-tiofendikarboksyaldehyd (0,0701 g, 0,5 mmol), 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehyd (0,1111 g, 0,5 mmol), 4,4'-diformylotrifenyloamina (0,1507 g, 0,5 mmol), tris(4-formylofenylo)amina (0,0988 g, 0,3 mmol), 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehyd (0,1677 g, 0,5 mmol), szczyptę kwasu p-toluenosulfonowego (PTS) i DMA. Mieszaninę ogrzewano w atmosferze argonu w temperaturze 160°C przez 20 godz. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono, wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji DANDI-a z aldehydem 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowym, 2,5-tiofendikarboksyaldehydem, 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehydem, 4,4'-diformylotrifenyloaminą, tris(4-formylofenylo)aminą lub 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem otrzymano odpowiednio: **PAzNDI-1a**, **PAzNDI-2a**, **PAzNDI-3a**, **PAzNDI-5a**, **PAzNDI-5'a** i **PAzNDI-6a**.

**PAzNDI-1a**: FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1714, 1678 (C=O imidu rozciągające), 1622 (CH=N), 1336 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia

imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{58}H_{66}N_4O_6]_n$  (915,17 g/mol): C: 72,27; H: 7,27; N: 6,12; otrzymana C: 74,74; H: 7,76; N: 6,63.

**PAzNDI-2a:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2923 (C-H alifatyczne), 1714, 1675 (C=O imidu rozciągające), 1620 (CH=N), 1344 (C-N rozciągające), 770 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{40}H_{32}N_4O_4S]_n$  (664,77 g/mol): C 72,27, H 4,84, N 8,43: otrzymana C 68,07, H 5,62, N 8,92.

**PAzNDI-3a:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1712, 1674 (C=O imidu rozciągające), 1620 (CH=N), 1339 (C-N rozciągające), 770 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{44}H_{34}N_4O_4S_2]_n$  (746,90 g/mol): C 70,76, H 4,59, N 7,50: otrzymana C 67,17, H 5,29, N 8,22.

**PAzNDI-5a:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1713, 1676 (C=O imidu rozciągające), 1634 (CH=N), 1337 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CHCl_3$ , ppm)  $\delta$ : 2,08 (d,  $CH_3$ , 12H), 2,15 (s,  $CH_3$ , 12H), 3,80 (s,  $NH_2$ , 2H), 7,39 (d, 4H), 7,75 (t, 2H), 7,87 (d, 4H), 8,12 (s, CH=N, 2H), 8,19 (s, 3H), 8,89 (d, 4H), 9,88 (s, CHO, H). Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{54}H_{43}N_5O_4]_n$  (825,95 g/mol): C: 78,53; H: 5,25; N: 7,75: otrzymana C: 77,10; H: 5,68; N: 8,47.

**PAzNDI-5'a:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2921 (C-H alifatyczne), 1712, 1675 (C=O imidu rozciągające), 1631 (CH=N), 1319 (C-N rozciągające), 770 (deformacyjne pierścienia imidowego).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CHCl_3$ , ppm)  $\delta$ : 2,05 (d,  $CH_3$ , 12H), 2,15 (s,  $CH_3$ , 12H), 3,88 (s,  $NH_2$ , 2H), 7,33 (d, 4H), 7,85 (t, 4H), 7,95 (d, 2H), 8,14 (s, CH=N, 2H), 8,23 (s, 2H), 8,88 (s, 4H), 9,93 (s, CHO). Analiza elementarna, obliczona dla  $[C_{90}H_{72}N_9O_8]_n$  (1407,54): C: 76,79; H: 5,15; N: 8,96; otrzymana C: 73,51; H: 5,67; N: 9,49.

**PAzNDI-6a:** FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 2925 (C-H alifatyczne), 1713, 1675 (C=O imidu rozciągające), 1624 (CH=N), 1339 (C-N rozciągające), 770 (deformacyjne pierścienia imidowego).

#### **4.5.5. Synteza poliazometinodiimidów z DANDI-b**

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono DANDI-b (0,2743 g, 0,5 mmol) oraz odpowiedni dialdehyd: aldehyd 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowy (0,1953 g, 0,5 mmol), 2,5-tiofendikarboksyaldehyd (0,0701 g, 0,5 mmol), 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehyd (0,1111 g, 0,5 mmol), 4,4'-diformylotrifenyloamina (0,1507 g, 0,5 mmol), tris(4-formylofenylo)amina (0,0988 g, 0,3 mmol), 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehyd (0,1677 g, 0,5 mmol),

szczyptę PTS i DMA. Mieszaninę ogrzewano w atmosferze argonu w temperaturze 160°C przez 20 godz. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono. Wytrącony osad odsączono, myto gorącym metanolem w aparacie Soxhleta i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godz. W wyniku reakcji **DANDI-b** z z aldehydem 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowym, 2,5-tiofendikarboksyaldehydem, 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehydem, 4,4'-diformylotrifenyloaminą, tris(4-formylofenylo)aminą) lub 9-(2-etylheksyl)karbazol-3,6-dikarboksyaldehydem otrzymano odpowiednio: **PAzNDI-1b**, **PAzNDI-2b**, **PAzNDI-3b**, **PAzNDI-5b**, **PAzNDI-5'b** i **PAzNDI-6b**.

**PAzNDI-1b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne), 1718, 1680 (C=O imidu rozciągające), 1621 (CH=N), 1338 (C-N rozciągające), 768 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6]_n$  (903,07 g/mol): C: 77,14; H: 6,03; N: 6,20, otrzymana: C: 71,70; H: 5,95; N: 4,33.

**PAzNDI-2b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1711, 1667 (C=O imidu rozciągające), 1613 (CH=N), 1340 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}]_n$  (652,68 g/mol): C: 73.61; H: 3.10; N: 8.58; otrzymana, C: 45,53; H: 3,50; N: 6,66.

**PAzNDI-3b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1715, 1675 (C=O imidu rozciągające), 1604 (CH=N), 1341 (C-N rozciągające), 768 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{44}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2]_n$  734,80 g/mol): C: 71,92; H: 3,02; N: 7,62; otrzymana, C: 66,23; H: 3,15; N: 6,39.

**PAzNDI-5b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1715, 1676 (C=O imidu rozciągające), 1625 (CH=N), 1342 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{54}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4]_n$  (825.95 g/mol): C: 79.69; H: 3.84; N: 8.61; otrzymana: C: 68,45; H: 4,32; N: 7,13.

**PAzNDI-5'b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1713, 1672 (C=O imidu rozciągające), 1624 (CH=N), 1341 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{90}\text{H}_{72}\text{N}_9\text{O}_8]_n$  (1407.54 g/mol): C: 78.13, N: 9.11, H: 3.50; otrzymana: C: 64,50; H: 4,04; N: 7,39.

**PAzNDI-6b**: FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 2922 (C-H alifatyczne) 1715, 1676 (C=O imidu rozciągające), 1619 (CH=N), 1339 (C-N rozciągające), 769 (deformacyjne pierścienia imidowego). Analiza elementarna, obliczona dla  $[\text{C}_{56}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4]_n$  (847,96 g/mol): C 79,32, H: 4,87, N 8,26; otrzymana: C: 68,41; H: 4,92; N: 6,91.

## 4.6. Przygotowanie urządzeń optoelektronicznych

### 4.6.1. Przygotowanie organicznych ogniw fotowoltaicznych

Urządzenia fotowoltaiczne przygotowano w dwóch ośrodkach naukowych, tj. w zespole prof. Serdara Sariciftci w Instytucie Organicznych Ogniw Słonecznych (LIOS) w Linzu w Austrii, oraz w zespole prof. Jerzego Sanetry w Instytucie Fizyki na Politechnice Krakowskiej. Wykonano ogniwa o standardowej budowie ITO/PEDOT:PSS/PAz:PCBM/Al, ITO/PEDOT:PSS/AzNDI:P3HT/Al, ITO/PEDOT:PSS/AzNDI:P3OT/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/AzNDI:PCBM:P3HT/Al. Na podłoża szklane z naniesionym tlenkiem indowo-cynowym (ITO) o oporności  $15 \Omega/\text{m}^2$ , oczyszczone kolejno w acetonie, izopropanolu, detergencie, wodzie dejonizowanej (oraz plazmie tlenowej dla urządzeń wykonanych w LIOS), naniesiono metodą rozwirowania kolejno warstwy PEDOT:PSS z roztworu wodnego (którą wygrzewano przez 30 min w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ ) i warstwę aktywną z roztworu w chloroformie lub THFie (w przypadku AzNDI-4a i AzNDI-3b) o stężeniu 10 mg/ml. Warstwy aktywne wygrzewano przez 10 min w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  (LIOS) lub 30 min w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  (Politechnika Krakowska). Na otrzymane warstwy naparowano elektrody (100 nm Al). Charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowano w ciemności oraz przy naświetlaniu (LIOS: AM 1,5G;  $82 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , Politechnika Krakowska:  $17 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) za pomocą miernika Keithley 2400 w atmosferze obojętnej.

### 4.6.2. Przygotowanie organicznych diod elektroluminescencyjnych

Urządzenia przygotowano w zespole prof. Sauliusza Grigaleviciusa na Wydziale Chemii i Technologii Polimerów Politechniki w Kownie na Litwie. Skonstruowano diody o następującej budowie: ITO/PEDOT:PSS/AzNDI-5:FIrpic/TPBi/LiF/Al. Na oczyszczone podłoża szklane z ITO naniesiono metodą rozwirowania warstwę PEDOT:PSS. Kolejne warstwy, odpowiednio mieszaninę AzNDI-5 i FIrpic (iryd(III)[bis(4,6-difluorofenyl)-pirydyno-N,C2']pikolina) (250 nm), TPBi (1,3,5-tris(2-N-fenylbenzimidazolyl)benzen) (200 nm), LiF (5 nm) oraz elektrodę aluminiową (150 nm) nanoszono metodą naparowania próżniowego. Elektroluminescencję otrzymanych urządzeń badano za pomocą spektrometru Minolta CS-100. Charakterystyki prądowo-napięciowe wykonano za pomocą miernika Keithley 2400 w atmosferze powietrza.

## 5. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy otrzymano 52 związki w tym 16 (ko)poliimidów, 7 azometin, 14 poliazometin, 10 azometinodiimidów oraz 12 poliazometinodiimidów dla potencjalnych zastosowań w optoelektronice organicznej. Określenie przydatności syntezowanych związków jako półprzewodników organicznych wymagało przeprowadzenia badań podstawowych właściwości fizykochemicznych, takich jak rozpuszczalności, właściwości termicznych, optycznych oraz elektrochemicznych wraz z oszacowaniem położenia poziomów energetycznych HOMO i LUMO, a także wartości przerwy energetycznej. Uzyskane wyniki pozwoliły określić wpływ budowy chemicznej wybranych elementów strukturalnych na badane właściwości, oraz dokonać wyboru związków do dalszych badań aplikacyjnych. Wybrane związki zastosowano jako komponenty warstw aktywnych w ogniwach fotowoltaicznych oraz diodach elektroluminescencyjnych.

Na podstawie omówionych wyników uwidaczniają się przedstawione poniżej zależności:

1. Rozpatrując rozpuszczalność otrzymanych związków, można stwierdzić, że większość z otrzymanych związków, szczególnie polimerów, charakteryzowała się słabą rozpuszczalnością. Poliimidy naftalenowe (**PI-1,2a,b**), poliazometiny otrzymane z diamin naftalenowych (**PAz-b,c**) oraz poliazometinodiimidy (**PAzNDI-1-6a,b**) były praktycznie nierozpuszczalne, nawet w NMP. Wprowadzenie długich łańcuchów alifatycznych (**PAzNDI-1,6a,b**) nie dało oczekiwanych rezultatów. Poliimidy pięciocłonowe (**PI-3,4**) oraz azometinodiimidy (**AzNDI-1-5a,b**) charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością w wysokowrzących rozpuszczalnikach (NMP). Obecność wiązań amidowych w łańcuchu polimeru (**PI-4**) powodowała pogorszenie rozpuszczalności, natomiast wprowadzenie mostków eterowych (**PI-3, KPI-1,2**) pozwalało na otrzymanie polimerów rozpuszczalnych w chloroformie. Wszystkie związki, także poliimidy (**PI-c**) otrzymane z 2,5-diamino-3,4-estru etylowego kwasu dikarboksytiofenowego były rozpuszczalne w takich rozpuszczalnikach jak  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , NMP, cykloheksanon, THF i DMSO. Wprowadzenie do struktury grupy objętościowej – trifenylaminy, pozwalało na otrzymanie dobrze rozpuszczalnych związków za wyjątkiem polimerów zawierających naftalen. Najlepszą

rozpuszczalność wykazywały azometiny oraz poliazometiny zawierające jednocześnie pierścienie tiofenowe z podstawnikami estrowymi oraz trifenyloaminę.

2. Analiza wyników dotyczących stabilności termicznej syntezowanych związków zarówno małowcząsteczkowych jak i polimerów wykazała wysoką ich stabilność.
- Temperatury początku rozkładu obejmowały zakres od 210 do 505 °C (wyjątek **PI-4c** i **DA-1**). Większość otrzymanych związków wykazywała wysoką pozostałość po ogrzewaniu do 800°C od 40 do 70% i obliczone na tej podstawie LOI dla wybranych związków kwalifikuje je do materiałów samogasnących. Biorąc po uwagę wpływ budowy chemicznej na  $T_{5\%}$  można stwierdzić, że wprowadzenie takich fragmentów strukturalnych jak: tiofen z podstawnikami estrowymi, pierścień fenylowy z podstawnikami alkoksyłowymi oraz karbazol z łańcuchem alifatycznym powodowało, że związki wykazywały najniższe temperatury początku rozkładu. Czyli najniższe  $T_{5\%}$  zarejestrowano dla poliimidów i diamin zawierających tiofen (**PI-1-4c**:  $T_{5\%} = 180 - 376^\circ\text{C}$ , **DA-1-3**:  $T_{5\%} = 204 - 265^\circ\text{C}$ , **PAz-a,f,g**:  $T_{5\%} = 259 - 303^\circ\text{C}$ ) oraz poliazometin i poliazometinodiimidów otrzymanych z aldehydu 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowego (**PAz-3**:  $T_{5\%} = 278 - 398^\circ\text{C}$ , **PAzNDI-1a,b**:  $T_{5\%} = 386$  i  $355^\circ\text{C}$ ), a także z 9-(2-etyloheksylo)-karbazol-3,6-dikarboksyaldehydu (**PAz-2**:  $T_{5\%} = 278 - 427^\circ\text{C}$ , **PAzNDI-6a,b**:  $T_{5\%} = 256$  i  $353^\circ\text{C}$ ). Z kolei najwyższą  $T_{5\%}$  charakteryzowały się poliimidy pięcioczłonowe zawierające mostki eterowe (**PI-3a-c**:  $T_{5\%} = 335 - 505^\circ\text{C}$ ), poliimidy otrzymane z diaminy zawierającej oksadiazol (**PI-b**:  $T_{5\%} = 382 - 505^\circ\text{C}$ ), azometiny i poliazometiny zawierające naftalen (**Az-1b-e**:  $T_{5\%} = 351 - 440^\circ\text{C}$ , **PAz-1-3b,c**:  $T_{5\%} = 322 - 455^\circ\text{C}$ ) oraz azometinodiimidy otrzymane z benzaldehydu (**AzNDI-1a,b**:  $T_{5\%} = 409$  i  $473^\circ\text{C}$ ), a także (poli)azometinodiimidy zawierające trifenyloaminę (**(P)AzNDI-5a,b**:  $T_{5\%} = 359 - 502^\circ\text{C}$ ).
  - Porównując różne grupy związków z tymi samymi elementami strukturalnymi np. azometinę (**Az-1b**) z odpowiadającym jej azometinodiimidem (**AzNDI-5b**) nie stwierdzono znacznych różnic w  $T_{5\%}$ , przy czym niższą temperaturę początku rozkładu o 16 °C wykazywał związek zawierający diimid naftalenowy (**AzNDI-5b**). Z kolei obecność naftalenu jako grupy łączącej diimid z wiązaniem iminowym w azometinodiimidach (**AzNDI-b**) spowodowała wzrost  $T_{5\%}$  w stosunku do **AzNDI-a** zawierających tetrametylofenyl jako grupę łączącą. Wszystkie azometinodiimidy otrzymane z diaminy **DANDI-a** (**AzNDI-a**) wykazywały zdecydowanie wyższe  $T_{5\%}$

w porównaniu do diaminy. Z kolei odwrotną zależność zarejestrowano w przypadku azometinodiimidów otrzymanych z diaminy z naftalenem (**DANDI-b**) jako grupą łączącą diimid z wiązaniem iminowym (**AzNDI-b**). Na stabilność termiczną prawdopodobnie miał też wpływ fakt, czy polimer ma budowę liniową czy rozgałęzioną. Poliazometyny i poliazometinodiimidy liniowe (**PAz-1a-c**, **PAzNDI-5a,b**) charakteryzowały się wyższą stabilnością termiczną niż odpowiadające im polimery rozgałęzione (**PAz-1'a-c**, **PAzNDI-5'a,b**), aczkolwiek polimery te mogły różnić się ciężarem cząsteczkowym. Przeprowadzone badania DSC pozwoliły na określenie temperatur topnienia i zeszklenia badanych związków. Badania wykazały, że większość krystalicznych związków małowielkościowych może być przekształcona w związki amorficzne, czyli otrzymane azometyny oraz azometinodiimidy wykazywały właściwości tzw. szkieł molekularnych, zdolnych do tworzenia amorficznych warstw na podłożu i wykazujących temperaturę zeszklenia, która mieściła się w zakresie od 80 do 308 °C. Najniższe  $T_g$  obejmujące przedział od 101 do 136°C zarejestrowano dla większości azometin. Z kolei najwyższym  $T_g$  (130 – 308°C) charakteryzowały się azometinodiimidy z mostkiem naftalenowym (**AzNDI-b**), przy czym związki te otrzymane po reakcji były już amorficzne. W przypadku azometinodiimidów z mostkiem tetrametylofenylowym (**AzNDI-a**)  $T_g$  wykazywały jedynie związki zakończone pochodnymi tiofenu (**AzNDI-2a**:  $T_g = 195^\circ\text{C}$ , **AzNDI-3a**:  $T_g = 174^\circ\text{C}$  i **AzNDI-4a**:  $T_g = 224^\circ\text{C}$ ).

- Temperatura zeszklenia otrzymanych polimerów mieściła się w szerokim zakresie od 111 do 336°C. Poliimidy wykazywały  $T_g$  od 159 do 336°C, z kolei  $T_g$  poliazometin rejestrowano od 111 do 293°C, a poliazometinodiimidów obserwowano od 123 do 222°C. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki można przypuszczać, że wprowadzenie do łańcucha polimerowego trifenyloaminy powoduje wzrost  $T_g$ , a tiofenu z podstawnikami estrowymi lub fenylu z podstawnikami alkoksyłowymi jej spadek. Rozgałęziona budowa łańcucha polimerowego również sprzyja wyższym wartościom  $T_g$ . Jednak trzeba mieć na uwadze fakt, że różnice w  $T_g$  mogą także wynikać z różnic w ciężarze cząsteczkowym polimerów.
3. Analizując wyniki badań dotyczących właściwości optycznych, czyli absorpcyjnych i fotoluminescencyjnych w zakresie UV-vis, można stwierdzić, że na ich zdolność do absorpcji i emisji światła, w większości przypadków, oprócz budowy chemicznej wpływ miały warunki eksperymentalne. Zaobserwowano wpływ polarności użytego

rozpuszczalnika do przygotowania roztworów badanych związków oraz długość fali wzbudzającej na właściwości optyczne. Ponadto różne właściwości wykazywały związki w roztworze w stosunku do ciała stałego w postaci blendy z PMMA.

- Zakres absorpcji UV-vis syntezowanych związków obejmował długość fali od 240 do 600 nm. Związki zawierające diimid naftalenowy (**PI-1a-c**, **KPI-1a,b** i **(P)AzNDI**) absorbowały światło o znacznie niższych energiach niż poliimidy ftalowe (**PI-3,4a-c**). Wprowadzenie do polimeru akrydyny skutkowało poszerzeniem batochromowym pasma absorpcji (do 420 nm) w porównaniu z pozostałymi PI. Ten sam efekt obserwowano, gdy w związkach znajdował się tiofen i bitiofen. Szczególnie widoczne jest to w przypadku **AzNDI-2-4a,b** i **PAzNDI-2,3a,b**, które absorbowały światło odpowiednio do 475 nm i 520 nm. Najszerszym zakresem absorpcji charakteryzowały się azometiny i poliazometiny (do 600 nm dla **DA-3**). Spośród tych związków (poli)azometiny otrzymane z 9-(2-etyloheksylo)-karbazol-3,6-dikarboksyaldehydu posiadały najwęższy zakres absorpcji, w przeciwieństwie do związków otrzymanych z aldehydu 2,5-bis(oktyloksy)tereftalowego. Wprowadzenie do związków trifenyloaminy powodowało wzrost molowego współczynnika absorpcji. Widma absorpcyjne **PAz** były przesunięte hipsokromowo względem odpowiadających im azometin lub diamin. Jedynie w przypadku poliimidów zawierających w łańcuchu pierścienie tiofenowe i oksadiazolowe oraz azometin obserwowano solwatochromizm. Przy czym **PI** wykazywały większe przesunięcie  $\lambda_{maks}$  wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika w zakresie od 10 do 60 nm w stosunku do azometin (7 nm).
- Otrzymane związki w roztworze w NMP emitowały światło o barwie od niebieskiej do zielonej ( $\lambda_{em}$  od 400 nm do 540 nm). (Ko)poliimidy zawierające akrydynę (**(K)PI-a**) emitowały głównie światło zielone (470 – 530 nm), natomiast PI z pierścieniami oksadiazolu (**(K)PI-c**) emitowały światło niebieskie (400 – 460 nm). Azometiny (**Az-1b-e**) i poliazometiny (**PAz-1a-c**, **PAz-2,3a**) emitowały światło zielone (470 – 540 nm), natomiast (poli)azometinodiiimidy zawierające trifenyloaminę (**(P)AzNDI-5a,b**) – światło niebieskozielone (455 – 500 nm). Poliazometiny oraz poliazometinodiiimidy w porównaniu z innymi związkami, wykazywały słabą emisję światła, co jest związane ze sprzężeniem spinowo-orbitalnym. Wprowadzenie do związków pochodnych tiofenu powodowało także osłabienie właściwości emisyjnych. Przeprowadzone badania wykazały wpływ polarności rozpuszczalnika na położenie  $\lambda_{em}$  dla azometin, poliazometin z TPA oraz naftalenem, azometinodiiimidów, a także



dla PI zawierających akrydynę. Jedynie poliazometyny z TPA oraz naftalenem wykazywały przesunięcie batochromowe położenia  $\lambda_{em}$  wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalna (30 – 50 nm). W pozostałych przypadkach stwierdzono odwrotną zależność. Porównując widma absorpcyjne i emisyjne obliczono przesunięcia Stokesa, które obejmowały szeroki zakres od 20 nm do 200 nm. Najmniejsze pokrywanie się pasm absorpcyjnych z emisyjnymi stwierdzono w chloroformie dla dwóch grup związków z TPA, tj. dla azometinodiimidów oraz azometin odpowiednio  $\Delta\nu = 115 - 125$  nm i  $\Delta\nu = 90 - 135$  nm. Badane związki w ciele stałym, czyli w postaci blendy z PMMA emitowały światło niebieskie i zazwyczaj widma emisyjne blend były przesunięte hipschromowo względem widm otrzymanych w roztworze. Zarejestrowano wpływ protonowania kwasem solnym poliimidów z pierścieniami oksadiazolu i akrydyny na ich właściwości emisyjne – zazwyczaj obserwowano przesunięcie batochromowe  $\lambda_{em}$  oraz wzrost intensywności PL.

4. Wszystkie badane związki były aktywne elektrochemicznie, przy czym żaden z nich nie wykazywał jednocześnie odwracalnego procesu utleniania i redukcji. Jeden spośród badanych związków tj., azometinodiimid z TPA (**AzNDI-5a**) ulegał *quasi*-odwracalnemu utlenianiu i odwracalnej redukcji. Odwracalne procesy redukcji zarejestrowano, dla (ko)poliimidów i dla (poli)azometinodiimidów. Natomiast odwracalnemu procesowi utleniania ulegały poliazometyny z TPA.
- Wyniki badań elektrochemicznych wykazały, że największą zdolność do redukcji i właściwości elektronoakceptowe posiadają związki zawierające diimid naftalenowy ((**K**)PI-1, (**P**)AzNDI-a,b), a co za tym idzie najniższą energię orbitalu LUMO. Związki te wykazywały bardzo zbliżoną wartość początku procesu redukcji ( $E_{red,onset}$ ) od -1 V do -0,74 V, a energia poziomu LUMO, była w zakresie od -4,03 eV do -3,80 eV.  $E_{red,onset}$  dla związków z pierścieniami imidowymi malał wraz ze spadkiem liczby skoniugowanych pierścieni aromatycznych i wynosił od -1,38 V do -1,08 V dla **PI-2** i -1,88 V do -1,30 V dla **PI-3** zawierających diimid naftalenowy i imid ftalowy. Wiązało się to również ze wzrostem energii LUMO, która mieściła się w zakresie -3,72 eV – -3,42 eV dla **PI-2** i -3,50 eV – -2,92 eV dla **PI-3**.
- Utlenianiu najłatwiej ulegały poliazometyny i posiadały najwyższą energię orbitalu HOMO oraz właściwości elektronodonorowe. Początek procesu utleniania ( $E_{ox,onset}$ ) obejmował zakres od 0,19 V do 0,49 V, a energia orbitalu HOMO przedziały od -5,28 eV do -4,99 eV. Na ogół związki zawierające tiofen posiadały najniższe  $E_{red,onset}$

i najwyższą energię HOMO. Początek procesu utleniania dla (poli)azometinodiimidów zachodził przy wyższym potencjale niż dla (poli)azometin i mieścił się w zakresie od 0,29 V do 0,65 V (za wyjątkiem **AzNDI-2b**). Energia HOMO mieściła się w zakresie od -5,45 eV do -5,09 eV. Na ogół poziom HOMO dla **(P)AzNDI-b**, zawierających mostek naftalenowy, był położony nieznacznie wyżej niż dla **(P)AzNDI-a**, gdzie łącznikiem pomiędzy diimidem i wiązaniem iminowym był tetrametylofenyl. Podsumowując, badane związki wykazywały zróżnicowane położenie poziomu energetycznego HOMO (-6,45 – - 4,99 eV) i LUMO (-2,92 – - 4,06 eV) oraz wartości przerwy energetycznej (1,06 – 3,03 eV). Biorąc pod uwagę wymagania odnośnie wartości HOMO i LUMO oraz  $E_g$  stawianie przed związkami organicznymi dla zastosowań w optoelektronice to najbardziej obiecujące wydają się być azometiny i azometinodiimidy (HOMO powyżej -5.5 eV) oraz związki zawierające diimid naftalenowy, czyli **PI-1** i **(P)AzNDI** (LUMO poniżej 4,0 eV). Najmniejszą przerwę energetyczną posiadały (poli)azometinodiimidy (1,06 eV do 1,40 eV), natomiast dla **PI-1**  $E_g$  mieściła się w zakresie od 1,30 eV do 1,88 eV. Wyższe wartości  $E_g$  w zakresie od 1,45 eV do 1,92 eV obliczono dla poliazometin, natomiast najwyższe (od 2,09 eV do 2,93 eV) dla poliimidów ftalowych.

5. Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań wybrano kilka związków, tj. poliazometiny zawierające tiofen z podstawnikami estrowymi (**PAz-1,1',2a** i **PAz-2a**) oraz azometonodiimidy z trifenyloaminą (**AzNDI-5a,b**) lub pochodnymi tiofenu (**AzNDI-2-4b**, **AzNDI-4a**), do zastosowań jako składniki warstw aktywnych w ogniach BHJ oraz diodach OLED.
  - Poliazometiny zastosowano jako donory elektronów dla ogni BHI w mieszaninie z PCBM. Najwyższą wartość konwersji ( $PCE=0,22\%$ ) uzyskano dla poliazometiny zawierającej w łańcuchu głównym oprócz tiofenu także trójfenyloaminę (**PAz-1a**). Wartość  $V_{OC}$  OPV opartych na poliazometinach była stosunkowo wysoka i mieściła się w zakresie od 0,4 V do 0,65 V.
  - Azometinodiimidy z pochodnymi tiofenu zastosowano w ogniach fotowoltaicznych jako akceptory elektronów w mieszaninie z P3OT lub P3HT.  $PCE$  badanych ogni mieściło się w zakresie od 0,08% do 0,46%, a  $V_{OC}$  obejmowało przedział od 0,32 V do 0,61 V. Azometinodiimidy zastosowano również jako dodatkowy składnik w mieszaninie z PCBM:P3HT. Zastosowanie azometinodiimidu z bitiofenem (**AzNDI-3b**) oraz zawierającego EDOT (**AzNDI-3b**) spowodowało wzrost  $PCE$

ogniwa o 1,57% (AzNDI-3b,  $PCE = 5,45\%$ ) oraz 1,28% (AzNDI-4a  $PCE = 5,16\%$ ) w porównaniu ze standardową mieszaniną P3HT:PCBM ( $PCE = 3,88\%$ ). Napięcie rozwarcia dla ogniów z trójskładnikową warstwą aktywną dających najwyższą wartość  $PCE$  było nieco niższe (0,37 V do 0,44 V) niż dla ogniów, w których warstwę aktywną stanowiła tylko mieszanina PCBM:P3HT (0,47 V).

- Azometinodiimidy zawierające trifenyloaminę użyto jak matrycę dla niebieskiego emitera w OLED. Przygotowane diody posiadały niskie napięcie pracy wynoszące 5,5 V oraz wykazywały wysoką luminancję 150  $\text{cd/m}^2$  (AzNDI-5a) i 220  $\text{cd/m}^2$  (AzNDI-5b).

Podsumowując, niniejsza praca prezentuje wyniki badań nowych związków organicznych zarówno polimerów jak i związków małowcząsteczkowych z grupy poliimidów, (poli)azometin oraz (poli)azometinodiimidów. Celem pracy było zbadanie wybranych właściwości fizycznych w celu weryfikacji ich możliwości zastosowań optoelektronicznych jako półprzewodniki organiczne. Wyniki badań wykazały, że temperatura zeszklenia jak i stabilność termiczna otrzymanych związków była na tyle wysoka, że nie wykluczała żadnego z nich pod kątem zastosowań w optoelektronice. Większość związków małowcząsteczkowych wykazywała właściwości szkieł molekularnych, pozwalających na tworzenie amorficznych warstw na podłożu. Niestety wiele związków miało ograniczoną rozpuszczalność, ale obserwowane znaczne różnice pomiędzy  $T_g$  a  $T_{5\%}$  stwarzają możliwość ich termicznego przetwarzania. Otrzymane związki emitowały w roztworze gł. światło o barwie od niebieskiej do zielonej natomiast w ciecie stałym w postaci blendy z PMMA światło niebieskie ze zróżnicowaną intensywnością PL. Wprowadzenie do struktury pierścieni oksadiazolu, akrydyny i trifenyloaminy powodowało poprawę intensywności emisji. Najkorzystniejsze wartości energii HOMO i LUMO uzyskano przez połączenie diimidu naftalenowego z wiązaniem iminowym, czyli dla (P)AzNDI. Rozpatrując położenie poziomów energetycznych można stwierdzić, że związki te mają charakter ambipolarny. Właściwości elektronoakceptorowe powinny posiadać związki zawierające diimid naftalenowy, natomiast właściwościami elektronodonorowymi winny charakteryzować się związki zawierające pochodne tiofenu lub trifenyloaminy. Z użyciem wybranych związków przygotowano ogniwa fotowoltaiczne BHJ oraz diody OLED w celu określenia ich przydatności do tego typu zastosowań. W przypadku poliazometin zastosowanych jako donory elektronów w warstwie aktywnej stwierdzono wysoką wartość napięcia obwodu otwartego. Wysoką wartość zarówno napięcia obwodu otwartego jak i współczynnika wypełnienia wyznaczono dla ogniwa,

w którym warstwę czynną stanowił tylko azometinodiimid zawierający bitiofen, co potwierdza jego właściwości ambipolarne. Na uwagę zasługuje fakt wzrostu wydajności *PCE* z 3,88 do 5,16 i 5,45% po dodaniu do warstwy aktywnej P3HT:PCBM azometinodiimidów.

W pracy wykazano, że niektóre z otrzymanych związków można uznać za obiecujące dla zastosowań w optoelektronice, szczególnie po dalszych modyfikacjach zarówno ich budowy chemicznej jak i struktury ogniwa czy diody. Otrzymane wyniki potwierdzają celowość dalszych badań z wykorzystaniem wybranych związków.

## 6. Bibliografia

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Hee, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivates of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J Chem Soc - Chem Commun* **1977**, *16*, 578–580.
- (2) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; J. Louis, E.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys Rev Lett* **1977**, *39*, 1098–1101.
- (3) Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J Am Chem Soc* **1978**, *100*, 1013–1015.
- (4) Rasmussen, S. C. Electrically Conducting Plastics: Revising the History of Conjugated Organic Polymers. In *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond*; Strom, E. T.; Rasmussen, S., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2011; pp. 147–163.
- (5) Juster, N. J. Organic Semiconductors. *J Chem Educ* **1963**, *40*, 547–555.
- (6) Tang, C. W. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl Phys Lett* **1986**, *48*, 183–185.
- (7) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl Phys Lett* **1987**, *51*, 913–915.
- (8) Dautel, O. J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lere-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Parneix, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L. Confined Photoactive Substructures on a Chiral Scaffold: The Design of an Electroluminescent Polyimide as Material for PLED. *J Mater Chem* **2005**, *15*, 4446–4452.
- (9) Krebs, F. C.; Espinosa, N.; Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M. 25th Anniversary Article: Rise to Power - OPV-Based Solar Parks. *Adv Mater* **2014**, *26*, 29–39.
- (10) Park, J. W.; Shin, D. C.; Park, S. H. Large-Area OLED Lightings and Their Applications. *Semicond Sci Technol* **2011**, *26*, 034002.
- (11) Baeg, K.-J.; Binda, M.; Natali, D.; Caironi, M.; Noh, Y.-Y. Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors. *Adv Mater* **2013**, *25*, 4267–4295.
- (12) Horowitz, G. Organic Field-Effect Transistors. *Adv Mater* **1998**, *10*, 365–377.
- (13) Nakahara, K.; Iriyama, J.; Iwasa, S.; Suguro, M.; Satoh, M.; Cairns, E. J. Al-Laminated Film Packaged Organic Radical Battery for High-Power Applications. *J Power Sources* **2007**, *163*, 1110–1113.

- (14) Doraiswamy, A.; Jin, C.; Narayan, R. J.; Mageswaran, P.; Mente, P.; Modi, R.; Auyeung, R.; Chrisey, D. B.; Ovsianikov, A.; Chichkov, B. Two Photon Induced Polymerization of Organic-Inorganic Hybrid Biomaterials for Microstructured Medical Devices. *Acta Biomater* **2006**, *2*, 267–275.
- (15) Kaltenbrunner, M.; White, M. S.; Głowacki, E. D.; Sekitani, T.; Someya, T.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. Ultrathin and Lightweight Organic Solar Cells with High Flexibility. *Nat Commun* **2012**, *3*, 770.
- (16) White, M. S.; Kaltenbrunner, M.; Głowacki, E. D.; Gutnichenko, K.; Kettlgruber, G.; Graz, I.; Aazou, S.; Ulbricht, C.; Egbe, D. A. M.; Miron, M. C.; et al. Ultrathin, Highly Flexible and Stretchable PLEDs. *Nat Photonics* **2013**, *7*, 811–816.
- (17) Leonat, L.; White, M. S.; Głowacki, E. D.; Scharber, M. C.; Zillger, T.; Ru, J.; Hu, A.; Sariciftci, N. S. 4% Efficient Polymer Solar Cells on Paper Substrates. *J Phys Chem C* **2014**, *118*, 16813–16817.
- (18) Sun, Y.; Liu, Y.; Zhu, D. Advances in Organic Field-Effect Transistors. *J Mater Chem* **2005**, *15*, 53–65.
- (19) Wang, Y.; Xu, S.; Chen, T.; Guo, H.; Liu, Q.; Ye, B.; Zhang, Z.; He, Z.; Cao, S. Synthesis and Preliminary Photovoltaic Behavior Study of a Soluble Polyimide Containing Ruthenium Complexes. *Polym Chem* **2010**, *1*, 1048–1055.
- (20) Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. Molecular Design and Ordering Effects in  $\Pi$ -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications. *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 20009–20029.
- (21) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. Electroactive Materials for Organic Electronics: Preparation Strategies, Structural Aspects and Characterization Techniques. *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 2577–2632.
- (22) Pron, A.; Leclerc, M. Imide/amide Based  $\Pi$ -Conjugated Polymers for Organic Electronics. *Prog Polym Sci* **2013**, *38*, 1815–1831.
- (23) Bolduc, A.; Mallet, C.; Skene, W. G. Survey of Recent Advances of in the Field of  $\Pi$ -Conjugated Heterocyclic Azomethines as Materials with Tuneable Properties. *Sci China Chem* **2012**, *56*, 3–23.
- (24) Wesley Jeevasan, A.; Kalidasa Murugavel, K.; Neelakantan, M. A. Review on Schiff Bases and Their Metal Complexes as Organic Photovoltaic Materials. *Renew Sustain Energy Rev* **2014**, *36*, 220–227.
- (25) Pron, A.; Rannou, P. Processible Conjugated Polymers: From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors. *Prog Polym Sci* **2002**, *27*, 135–190.
- (26) Irimia-Vladu, M.; Głowacki, E. D.; Troshin, P. a; Schwabegger, G.; Leonat, L.; Susarova, D. K.; Krystal, O.; Ullah, M.; Kanbur, Y.; Bodea, M. a; et al. Indigo - a

- Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits. *Adv Mater* **2012**, *24*, 375–380.
- (27) Głowacki, E. D.; Irimia-Vladu, M.; Kaltenbrunner, M.; Gsiorowski, J.; White, M. S.; Monkowius, U.; Romanazzi, G.; Suranna, G. P.; Mastroianni, P.; Sekitani, T.; et al. Hydrogen-Bonded Semiconducting Pigments for Air-Stable Field-Effect Transistors. *Adv Mater* **2013**, *25*, 1563–1569.
- (28) Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W. High Mobility Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Organic Semiconductor Materials for Organic Thin Film Transistors and Photovoltaics. *Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 1684–1710.
- (29) Reiss, P.; Couderc, E.; De Girolamo, J.; Pron, A. Conjugated Polymers/semiconductor Nanocrystals Hybrid Materials-Preparation, Electrical Transport Properties and Applications. *Nanoscale* **2011**, *3*, 446–489.
- (30) Sueyoshi, T.; Kakuta, H.; Ono, M.; Sakamoto, K.; Kera, S.; Ueno, N. Band Gap States of Copper Phthalocyanine Thin Films Induced by Nitrogen Exposure. *Appl Phys Lett* **2010**, *96*, 093303.
- (31) Kang, S. J.; Yi, Y.; Kim, C. Y.; Whang, C. N. Electronic Structure of Pentacene on Hafnium Studied by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. *J Korean Phys Soc* **2005**, *46*, L760–L762.
- (32) Djurovich, P. I.; Mayo, E. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Measurement of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital Energies of Molecular Organic Semiconductors. *Org Electron* **2009**, *10*, 515–520.
- (33) Pron, A.; Reghu, R. R.; Rybakiewicz, R.; Cybulski, H.; Djurado, D.; Grazulevicius, J. V.; Zagorska, M.; Kulszewicz-Bajer, I.; Verilhac, J.-M. Triarylamine Substituted Arylene Bisimides as Solution Processable Organic Semiconductors for Field Effect Transistors. Effect of Substituent Position on Their Spectroscopic, Electrochemical, Structural, and Electrical Transport Properties. *J Phys Chem C* **2011**, *115*, 15008–15017.
- (34) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. Conducting Polymers for Carbon Electronics Themed Issue. *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 2577–2632.
- (35) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367–2371.
- (36) Bujak, P.; Kulszewicz-Bajer, I.; Zagorska, M.; Maurel, V.; Wielgus, I.; Pron, A. Polymers for Electronics and Spintronics. *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 8895–8999.
- (37) Kumar, D. M. Optoelectronic Devices & Their Applications. *Electron You* **2003**, *Oktober*.

- (38) Sanetra, J. *Efekt Fotowoltaiczny W Organicznych Ogniwach Słonecznych - Wybrane Zagadnienia*; Sanetra, J., Ed.; Politechnika Krakwska: Kraków, 2006.
- (39) Forrest, S. R. The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic. *Nature* **2004**, *428*, 911–918.
- (40) Shirota, Y.; Kageyama, H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem Rev* **2007**, *107*, 953–1010.
- (41) Blom, P. W. M.; Mihailetschi, V. D.; Koster, L. J. a.; Markov, D. E. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv Mater* **2007**, *19*, 1551–1566.
- (42) Zhan, X.; Zhu, D. Conjugated Polymers for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Polym Chem* **2010**, *1*, 409–419.
- (43) Wang, C.; Cao, Z.; Zhao, B.; Shen, P.; Liu, X.; Li, H.; Shen, T.; Tan, S. Synthesis and Photovoltaic Properties of Organic Small Molecules Containing Triphenylamine and Benzothiadiazole Moieties with Different Terminal Groups. *Dye Pigment* **2013**, *98*, 464–470.
- (44) Randell, N. M.; Douglas, A. F.; Kelly, T. L. 7-Azaisoindigo as a New Electron Deficient Component of Small Molecule Chromophores for Organic Solar Cells. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 1085–1092.
- (45) Dong, H.; Zhu, H.; Meng, Q.; Gong, X.; Hu, W. Organic Photoresponse Materials and Devices. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 1754–1808.
- (46) Delgado, J. L.; Bouit, P.-A.; Filippone, S.; Herranz, M. A.; Martín, N. Organic Photovoltaics: A Chemical Approach. *Chem Commun* **2010**, *46*, 4853–4865.
- (47) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
- (48) Brabec, C. J.; Cravino, a.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv Funct Mater* **2001**, *11*, 374–380.
- (49) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends. *Nat Mater* **2005**, *4*, 864–868.
- (50) Hendriks, K. H.; Li, W.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Band Gap Control in Diketopyrrolopyrrole-Based Polymer Solar Cells Using Electron Donating Side Chains. *Adv Energy Mater* **2013**, *3*, 674–679.
- (51) Glowacki, E. D.; Sariciftci, N. S.; Tang, C. W. Organic Solar Cells. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 2013, 97–128.



- (52) Walker, B.; Liu, J.; Kim, C.; Welch, G. C.; Park, J. K.; Lin, J.; Zalar, P.; Proctor, C. M.; Seo, J. H.; Bazan, G. C.; et al. Optimization of Energy Levels by Molecular Design: Evaluation of Bis-Diketopyrrolopyrrole Molecular Donor Materials for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 952–962.
- (53) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv Mater* **2006**, *18*, 789–794.
- (54) Li, K.; Khlyabich, P. P.; Li, L.; Burkhart, B.; Thompson, B. C.; Campbell, J. C. Influence of Exciton Diffusion and Charge-Transfer State Dissociation Efficiency on the Short-Circuit Current Densities in Semi-Random Donor/Acceptor Polymer:Fullerene Solar Cells. *J Phys Chem C* **2013**, *117*, 6940–6948.
- (55) Krebs, F. C. *Polymer Photovoltaics A Practical Approach*; Krebs, F. C., Ed.; Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers: Bellingham, Washington, 2008.
- (56) [Http://www.heliatek.com/wp-content/uploads/2013/01/130116\\_PR\\_Heliatek\\_achieves\\_record\\_cell\\_efficiency\\_for\\_OPV](http://www.heliatek.com/wp-content/uploads/2013/01/130116_PR_Heliatek_achieves_record_cell_efficiency_for_OPV). Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%.
- (57) Hu, X.; Fu, W.; Zuo, L.; Shi, H.; Chen, M.; Liu, S.; Pan, J.; Fu, L.; Shi, M.; Chen, H. New  $-(D-A1-D-A2)_n-$  Type Conjugated Polymers for Photovoltaic Applications: Consensus between Low Band-Gap and Low HOMO Energy Level. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3419–3424.
- (58) Lee, W.; Kurosawa, T.; Lin, S.; Higashihara, T.; Ueda, M.; Chen, W. New Donor-Acceptor Oligoimides for High-Performance Nonvolatile Memory Devices. *Chem Mater* **2011**, *23*, 4487–4497.
- (59) Zhang, L.; Zeng, S.; Yin, L.; Ji, C.; Li, K.; Li, Y.; Wang, Y. The Synthesis and Photovoltaic Properties of A–D–A-Type Small Molecules Containing Diketopyrrolopyrrole Terminal Units. *New J Chem* **2013**, *37*, 632–639.
- (60) Shirota, Y. Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J Mater Chem* **2000**, *10*, 1–25.
- (61) De Cuendias, A.; Hiorns, R. C.; Cloutet, E.; Vignau, L.; Cramail, H. Conjugated Rod-Coil Block Copolymers and Optoelectronic Applications. *Polym Int* **2010**, *59*, 1452–1476.
- (62) Hu, Y.; Zhang, Y.; Gao, J. Strong Electroluminescence from Polymer Films with Heavily Quenched Photoluminescence. *Adv Mater* **2006**, *18*, 2880–2883.
- (63) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Third Edit.; Springer, 2006.

- (64) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; et al. Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *397*, 121–128.
- (65) Sasabe, H.; Kido, J. Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting. *Chem Mater* **2011**, *23*, 621–630.
- (66) Fantacci, S.; De Angelis, F. A Computational Approach to the Electronic and Optical Properties of Ru(II) and Ir(III) Polypyridyl Complexes: Applications to DSC, OLED and NLO. *Coord Chem Rev* **2011**, *255*, 2704–2726.
- (67) Jou, J.-H.; Wang, W.-B.; Shen, S.-M.; Kumar, S.; Lai, I.-M.; Shyue, J.-J.; Lengvinaite, S.; Zostautiene, R.; Grazulevicius, J. V.; Grigalevicius, S.; et al. Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diode with an Oligomeric Host Having High Triplet-Energy and High Electron Mobility. *J Mater Chem* **2011**, *21*, 9546–9552.
- (68) Shih, P.-I.; Chien, C.-H.; Wu, F.-I.; Shu, C.-F. A Novel Fluorene-Triphenylamine Hybrid That Is a Highly Efficient Host Material for Blue-, Green-, and Red-Light-Emitting Electrophosphorescent Devices. *Adv Funct Mater* **2007**, *17*, 3514–3520.
- (69) Liaw, D.-J.; Wang, K.-L.; Huang, Y.-C.; Lee, K.-R.; Lai, J.-Y.; Ha, C.-S. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications. *Prog Polym Sci* **2012**, *37*, 907–974.
- (70) Sroog, C. E.; Endrey, A. L.; Abramo, S. V.; Berr, C. E.; Edwards, W. M.; Olivier, K. L. Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acide. *J Polym Sci Part A* **1965**, *3*, 1373–1390.
- (71) Weng, C.-J.; Jhuo, Y.-S.; Huang, K.-Y.; Feng, C.-F.; Yeh, J.-M.; Wei, Y.; Tsai, M.-H. Mechanically and Thermally Enhanced Intrinsically Dopable Polyimide Membrane with Advanced Gas Separation Capabilities. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6067–6076.
- (72) Navick, X.-F.; Carty, M.; Chapellier, M.; Chardin, G.; Goldbach, C.; Granelli, R.; Hervé, S.; Karolak, M.; Nollez, G.; Nizery, F.; et al. Fabrication of Ultra-Low Radioactivity Detector Holders for Edelweiss-II. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect A* **2004**, *520*, 189–192.
- (73) Huang, H.-Y.; Huang, T.-C.; Yeh, T.-C.; Tsai, C.-Y.; Lai, C.-L.; Tsai, M.-H.; Yeh, J.-M.; Chou, Y.-C. Advanced Anticorrosive Materials Prepared from Amine-Capped Aniline Trimer-Based Electroactive Polyimide-Clay Nanocomposite Materials with Synergistic Effects of Redox Catalytic Capability and Gas Barrier Properties. *Polymer* **2011**, *52*, 2391–2400.
- (74) Amr, A. E.-G. E.; Sayed, H. H.; Abdulla, M. M. Synthesis and Reactions of Some New Substituted Pyridine and Pyrimidine Derivatives as Analgesic, Anticonvulsant and Antiparkinsonian Agents. *Arch Pharm* **2005**, *338*, 433–440.

- (75) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. A Soluble and Air-Stable Organic Semiconductor with High Electron Mobility. *Nature* **2000**, *404*, 478–481.
- (76) Yuan, Z.; Li, J.; Xiao, Y.; Li, Z.; Qian, X. Core-Perfluoroalkylated Perylene Diimides and Naphthalene Diimides: Versatile Synthesis, Solubility, Electrochemistry, and Optical Properties. *J Org Chem* **2010**, *75*, 3007–3016.
- (77) Eftaiha, A. F.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Welch, G. C. Recent Advances of Non-Fullerene, Small Molecular Acceptors for Solution Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 1201–1213.
- (78) Krause, L. J. Electronic Conduction in Polyimides. *J Electrochem Soc* **1989**, *136*, 1379–1385.
- (79) Zhang, K.; Niu, H.; Wang, C.; Bai, X.; Lian, Y.; Wang, W. Novel Aromatic Polyimides with Pendent Triphenylamine Units: Synthesis, Photophysical, Electrochromic Properties. *J Electroanal Chem* **2012**, *682*, 101–109.
- (80) Mukhopadhyay, P.; Iwashita, Y.; Shirakawa, M.; Kawano, S.-I.; Fujita, N.; Shinkai, S. Spontaneous Colorimetric Sensing of the Positional Isomers of Dihydroxynaphthalene in a 1D Organogel Matrix. *Angew Chemie* **2006**, *45*, 1592–1595.
- (81) Hasegawa, M.; Horie, K. Photophysics, Photochemistry, and Optical Properties of Polyimides. *Prog Polym Sci* **2001**, *26*, 259–335.
- (82) Ohkita, H.; Ogi, T.; Kinoshita, R.; Ito, S.; Yamamoto, M. Photoinduced Electron Transfer in Nanostructures of Ultrathin Polyimide Films Containing Porphyrin Moieties. *Polymer* **2002**, *43*, 3571–3577.
- (83) Guo, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Imide- and Amide-Functionalized Polymer Semiconductors. *Chem Rev* **2014**, *114*, 8943–9021.
- (84) Woodhouse, M.; Perkins, C. L.; Rawls, M. T.; Cormier, R. a.; Liang, Z.; Nardes, A. M.; Gregg, B. a. Non-Conjugated Polymers for Organic Photovoltaics: Physical and Optoelectronic Properties of Poly(perylene Diimides). *J Phys Chem C* **2010**, *114*, 6784–6790.
- (85) Zhang, X.; Lu, Z.; Ye, L.; Zhan, C.; Hou, J.; Zhang, S.; Jiang, B.; Zhao, Y.; Huang, J.; Zhang, S.; et al. A Potential Perylene Diimide Dimer-Based Acceptor Material for Highly Efficient Solution-Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells with 4.03% Efficiency. *Adv Mater* **2013**, *25*, 5791–5797.
- (86) Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Suresh, P.; Roy, M. S.; Sharma, G. D. Synthesis of Perylene Monoimide Derivative and Its Use for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Based on Bare and Modified Nano-Crystalline ZnO Photoelectrodes. *Energy Environ Sci* **2009**, *2*, 1293–1301.

- (87) Halls, J. J. M.; Friend, R. H. The Photovoltaic Effect in a Poly(p-phenylenevinylene)/Perylene Heterojunctio. *Synth Met* **1997**, *85*, 1307–1308.
- (88) Sharenko, A.; Proctor, C. M.; van der Poll, T. S.; Henson, Z. B.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. A High-Performing Solution-Processed Small Molecule:perylene Diimide Bulk Heterojunction Solar Cell. *Adv Mater* **2013**, *25*, 4403–4406.
- (89) Ren, G.; Ahmed, E.; Jenekhe, S. a. Non-Fullerene Acceptor-Based Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells: Engineering the Nanomorphology via Processing Additives. *Adv Energy Mater* **2011**, *1*, 946–953.
- (90) Patil, H.; Gupta, A.; Bilic, A.; Jackson, S. L.; Latham, K.; Bhosale, S. V. Donor–Acceptor–Donor Modular Small Organic Molecules Based on the Naphthalene Diimide Acceptor Unit for Solution-Processable Photovoltaic Devices. *J Electron Mater* **2014**, *43*, 3243–3254.
- (91) Bloking, J. T.; Han, X.; Higgs, A. T.; Kastrop, J. P.; Pandey, L.; Norton, J. E.; Risko, C.; Chen, C. E.; Bre, J.; McGehee, M. D.; et al. Solution-Processed Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiencies of 2.5% Using Benzothiadiazole/Imide-Based Acceptors. *Chem Mater* **2011**, *23*, 5484–5490.
- (92) Zhou, Y.; Dai, Y.-Z.; Zheng, Y.-Q.; Wang, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Non-Fullerene Acceptors Containing Fluoranthene-Fused Imides for Solution-Processed Inverted Organic Solar Cells. *Chem Commun* **2013**, *49*, 5802–5804.
- (93) Kotov, B. V.; Rumyantsev, B. M.; Berendyaev, V. I.; Lunina, E. V.; Besspalov, B. P.; Frankevich, E. L.; Triebel, M. M. Photogeneration and Photovoltaic Properties of Polyimides with Extended Charge Delocalisation in Polymer Chains. *Synth Met* **2001**, *121*, 1553–1554.
- (94) Mühlbacher, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Kotov, B. V.; Berendyaev, V. I.; Rumyantsev, B. M.; Hummelen, J. C. Sensitization of Photoconductive Polyimides for Photovoltaic Applications. *Synth Met* **2001**, *121*, 1609–1610.
- (95) Herrero, J.; Guillén, C. Transparent Films on Polymers for Photovoltaic Applications. *Vacuum* **2002**, *67*, 611–616.
- (96) Tao, K.; Zhang, D.; Wang, L.; Zhao, J.; Cai, H.; Sui, Y.; Qiao, Z.; He, Q.; Zhang, Y.; Sun, Y. Development of Textured Back Reflector for N–i–p Flexible Silicon Thin Film Solar Cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* **2010**, *94*, 709–714.
- (97) Cai, H.; Zhang, D.; Xue, Y.; Tao, K. Study on Diffusion Barrier Layer of Silicon-Based Thin-Film Solar Cells on Polyimide Substrate. *Sol Energy Mater Sol Cells* **2009**, *93*, 1959–1962.
- (98) Romeo, a.; Khrypunov, G.; Kurdesau, F.; Arnold, M.; Bätzner, D. L.; Zogg, H.; Tiwari, a. N. High-Efficiency Flexible CdTe Solar Cells on Polymer Substrates. *Sol Energy Mater Sol Cells* **2006**, *90*, 3407–3415.

- (99) Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 4245–4272.
- (100) Segura, J. L.; Herrera, H.; Bäuerle, P. Oligothiophene-Functionalized Naphthalimides and Perylene Imides: Design, Synthesis and Applications. *J Mater Chem* **2012**, *22*, 8717–8733.
- (101) Susarova, D. K.; Troshin, P. A.; Höglinger, D.; Koeppe, R.; Babenko, S. D.; Lyubovskaya, R. N.; Razumov, V. F.; Serdar Sariciftci, N. Donor–acceptor Complex Formation in Evaporated Small Molecular Organic Photovoltaic Cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* **2010**, *94*, 803–811.
- (102) Fernando, R.; Mao, Z.; Sauv e, G. Rod-like Oligomers Incorporating 2,6-Dialkylamino Core-Substituted Naphthalene Diimide as Acceptors for Organic Photovoltaic. *Org Electron* **2013**, *14*, 1683–1692.
- (103) Fernando, R.; Mao, Z.; Muller, E.; Ruan, F.; Sauv e, G. Tuning the Organic Solar Cell Performance of Acceptor 2,6-Dialkylaminonaphthalene Diimides by Varying a Linker between the Imide Nitrogen and a Thiophene Group. *J Phys Chem C* **2014**, *118*, 3433–3442.
- (104) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chem Rev* **2009**, *109*, 897–1091.
- (105) Mal'tsev, E. I.; Brusentseva, M. A.; Kolesnikov, V. A.; Berendyaev, V. I.; Kotov, B. V.; Vannikov, A. V. Bright Blue–green Electroluminescence from Aromatic Polyimides. *Appl Phys Lett* **1997**, *71*, 3480–3482.
- (106) Maltsev, E. I.; Berendyaev, V. I.; Brusentseva, M. A.; Tameev, A. R.; Kolesnikov, V. A.; Kozlov, A. A.; Kotov, B. V.; Vannikov, A. V. Aromatic Polyimides as Efficient Materials for Organic Electroluminescent Devices. *Polym Int* **1997**, *42*, 404–408.
- (107) Matsuda, S.; Urano, Y.; Park, J.-W.; Ha, C.-S.; Ando, S. Preparation and Characterization of Organic Electroluminescent Devices Using Fluorescent Polyimides as a Light-Emitting Layer. *J Photopolym Sci Technol* **2004**, *17*, 241–246.
- (108) Wu, A.; Akagi, T.; Jikei, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Ukishima, S.; Takahashi, Y. New Fluorescent Polyimides for Electroluminescent Devices Based on 2,5-Distyrylpyrazine. *Thin Solid Films* **1996**, *273*, 214–217.
- (109) Ng, W. Y.; Gong, X.; Chan, W. K. Electronic and Light-Emitting Properties of Some Polyimides Based on Bis (2 ,2':6',2''-Terpyridine) Ruthenium (II) Complex. *Chem Mater* **1999**, *11*, 1165–1170.
- (110) Kim, Y.; Lee, J. G.; Choi, D. K.; Jung, Y. Y.; Park, B.; Keum, J. H.; Ha, C. S. Red Electroluminescent Devices Utilizing Dye-Dispersed Soluble Polyimide Thin Film as an Emission Layer. *Synth Met* **1997**, *91*, 329–330.

- (111) Hsu, S.-C.; Whang, W.-T.; Chen, S.-C. Electroluminescence Characteristics of Aromatic Polyimides by Vapor Deposition Polymerization. *J Polym Res* **2003**, *10*, 7–12.
- (112) Posch, P.; Thelakkat, M.; Schmidt, H.-W. Perylenediimides with Electron Transport Moieties for Electroluminescent Devices. *Synth Met* **1999**, *102*, 1110–1112.
- (113) Shin, J.-H.; Park, J.-W.; Ha, C.-S.; Lee, W.-K.; Kim, G.-H. Molecular Dynamics Interpretation of the Structures of Polyimides for Organic Electroluminescent Devices. *Mol Cryst Liq Cryst* **2003**, *405*, 11–17.
- (114) Kim, Y.; Keum, J.; Lee, J.-G.; Lim, H.; Ha, C.-S. Non-linear Charge Conduction and Emission Behaviour of OLED Fabricated with Alq<sub>3</sub> and TPD-Doped Soluble Polyimide. *Adv Mater Opt Electronisc* **1999**, *10*, 273–283.
- (115) Wang, Y.; Chen, T.; Okada, K.; Uekawa, M.; Nakaya, T.; Kitamura, M.; Inoue, H. Electroluminescent Devices Based On Polymers Forming Hole-Transporting Layers. II. Polyimides Containing B-Naphthyldiphenylamine Units. *J Polym Sci A-1* **2000**, *38*, 2032–2040.
- (116) Jung, Y.; Baeg, K.-J.; Kim, D.-Y.; Someya, T.; Park, S. Y. A Thermally Resistant and Air-Stable N-Type Organic Semiconductor: Naphthalene Diimide of 3,5-Bis-Trifluoromethyl Aniline. *Synth Met* **2009**, *159*, 2117–2121.
- (117) See, K. C.; Landis, C.; Sarjeant, A.; Katz, H. E. Semiconductors with High Electron Mobility in Air. *Chem Mater* **2008**, *20*, 3609–3616.
- (118) Gawrys, P.; Boudinet, D.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Verilhac, J.-M.; Horowitz, G.; Pécaud, J.; Pouget, S.; Pron, A. Solution Processible Naphthalene and Perylene Bisimides: Synthesis, Electrochemical Characterization and Application to Organic Field Effect Transistors (OFETs) Fabrication. *Synth Met* **2009**, *159*, 1478–1485.
- (119) Gawrys, P.; Boudinet, D.; Kornet, A.; Djurado, D.; Pouget, S.; Verilhac, J.-M.; Zagorska, M.; Pron, A. Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors (FETs): Tuning of Spectroscopic, Electrochemical, Electronic and Structural Properties of Naphthalene Bisimides via Substituents Containing Alkylthienyl Moieties. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 1913–1920.
- (120) Rybakiewicz, R.; Tszedel, I.; Zapala, J.; Skorka, L.; Wamil, D.; Djurado, D.; Pécaud, J.; Ulanski, J.; Zagorska, M.; Pron, A. New Semiconducting Naphthalene Bisimides N-Substituted with Alkoxyphenyl Groups: Spectroscopic, Electrochemical, Structural and Electrical Properties. *RSC Adv* **2014**, *4*, 14089–14100.
- (121) Rybakiewicz, R.; Gawrys, P.; Tsikritzis, D.; Emmanouil, K.; Kennou, S.; Zagorska, M.; Pron, A. Electronic Properties of Semiconducting Naphthalene Bisimide derivatives—Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy versus Electrochemistry. *Electrochim Acta* **2013**, *96*, 13–17.

- (122) Rybakiewicz, R.; Djurado, D.; Cybulski, H.; Dobrzynska, E.; Kulszewicz-Bajer, I.; Boudinet, D.; Verilhac, J.-M.; Zagorska, M.; Pron, A. Arylene Bisimides with Triarylamine N-Substituents as New Solution Processable Organic Semiconductors: Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical and Electronic Properties. *Synth Met* **2011**, *161*, 1600–1610.
- (123) Rybakiewicz, R.; Zapala, J.; Djurado, D.; Nowakowski, R.; Toman, P.; Pflieger, J.; Verilhac, J.-M.; Zagorska, M.; Pron, A. Naphthalene Bisimides Asymmetrically and Symmetrically N-Substituted with Triarylamine--Comparison of Spectroscopic, Electrochemical, Electronic and Self-Assembly Properties. *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15*, 1578–1587.
- (124) Würthner, F.; Stolte, M. Naphthalene and Perylene Diimides for Organic Transistors. *Chem Commun* **2011**, *47*, 5109–5115.
- (125) Singh, T. B.; Erten, S.; Günes, S.; Zafer, C.; Turkmen, G.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Sariciftci, N. S.; Icli, S. Soluble Derivatives of Perylene and Naphthalene Diimide for N-Channel Organic Field-Effect Transistors. *Org Electron* **2006**, *7*, 480–489.
- (126) Facchetti, A. Polymer Donor–polymer Acceptor (all-Polymer) Solar Cells. *Mater Today* **2013**, *16*, 123–132.
- (127) Sakai, N.; Mareda, J.; Vauthey, E.; Matile, S. Core-Substituted Naphthalenediimides. *Chem Commun* **2010**, *46*, 4225–4237.
- (128) Sek, D.; Wanic, A. Investigation of Polyimides Containing Naphthalene Units. III. Influence of Monomers Structure on Polymers Properties. *J Polym Sci A-1* **1997**, *35*, 539–545.
- (129) Chen, X.-K.; Zou, L.-Y.; Guo, J.-F.; Ren, A.-M. An Efficient Strategy for Designing N-Type Organic Semiconductor Materials—introducing a Six-Membered Imide Ring into Aromatic Diimides. *J Mater Chem* **2012**, *22*, 6471–6484.
- (130) Gajiwala, H. M.; Zand, R. Synthesis and Characterization of 3,6-Diaminoacridine (Proflavine) Containing Polyimides. *Macromolecules* **1995**, *28*, 481–485.
- (131) Patil, R. D.; Gajiwala, H. M. Thermally Stable Imide Oligomers from Acridine Yellow. *Polymer* **1997**, *38*, 4557–4562.
- (132) Xu, S.; Yang, M.; Cao, S. Synthesis and Optical Properties of Two Series of Soluble Acridine-Containing Copolyimides. *Polymer* **2007**, *48*, 2241–2249.
- (133) Xu, S.; Yang, M.; Wang, J.; Ye, H.; Liu, X. A Novel Fuorene-Based Cardo Polyimide Containing Acridine for Electroluminescent Devices. *Synth Met* **2003**, *132*, 145–149.
- (134) Gomes, D.; Pinto, J. C.; Borges, C. Determination of Hydrazone Content in Poly(oxadiazole-Hydrazone) Copolymers by NMR and Thermal Analysis. *Polymer* **2003**, *44*, 6223–6233.

- (135) Li, Q.; Cui, L.-S.; Zhong, C.; Yuan, X.-D.; Dong, S.-C.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. Synthesis of New Bipolar Host Materials Based on 1,2,4-Oxadiazole for Blue Phosphorescent OLEDs. *Dye Pigment* **2014**, *101*, 142–149.
- (136) Pu, Y.-J.; Kurata, T.; Soma, M.; Kido, J.; Nishide, H. Triphenylamine- and Oxadiazole-Substituted poly(1,4-Phenylenevinylene)s: Synthesis, Photo-, and Electroluminescent Properties. *Synth Met* **2004**, *143*, 207–214.
- (137) Liu, Y.-L.; Wang, K.-L.; Huang, G.-S.; Zhu, C.-X.; Tok, E.-S.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T. Volatile Electrical Switching and Static Random Access Memory Effect in a Functional Polyimide Containing Oxadiazole Moieties. *Chem Mater* **2009**, *21*, 3391–3399.
- (138) Wang, K.-L.; Liu, Y.-L.; Lee, J.-W.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T. Nonvolatile Electrical Switching and Write-Once Read-Many-Times Memory Effects in Functional Polyimides Containing Triphenylamine and 1,3,4-Oxadiazole Moieties. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7159–7164.
- (139) Grabiec, E.; Kurcok, M.; Schab-Balcerzak, E. Poly(amide Imides) and Poly(ether Imides) Containing 1,3,4-Oxadiazole or Pyridine Rings: Characterizations and Optical Properties. *J Phys Chem A* **2009**, *113*, 1481–1488.
- (140) Hamciuc, C.; Hamciuc, E.; Bruma, M. New Fluorinated poly(1,3,4-Oxadiazole-Ether-Imide)s. *Polymer* **2005**, *46*, 5851–5859.
- (141) Hamciuc, E.; Hamciuc, C.; Bruma, M.; Schulz, B. Poly(1,3,4-Oxadiazole-Imide)s Containing Dimethylsilane Groups. *Eur Polym J* **2005**, *41*, 2989–2997.
- (142) Hamciuc, E.; Hamciuc, C.; Cazacu, M. Poly(1,3,4-Oxadiazole-Ether-Imide)s and Their Polydimethylsiloxane-Containing Copolymers. *Eur Polym J* **2007**, *43*, 4739–4749.
- (143) Damaceanu, M.-D.; Rusu, R.-D.; Bruma, M.; Jarzabek, B. Photo-Optical Properties of Poly(oxadiazole-Imide)s Containing Naphthalene Rings. *Polym J* **2010**, *42*, 663–669.
- (144) Damaceanu, M.-D.; Rusu, R.-D.; Musteata, V.-E.; Bruma, M. Dielectric Behavior of Thin Films Made from Poly(oxadiazole-Naphthylimide)s. *Soft Mater* **2010**, *9*, 44–63.
- (145) Damaceanu, M.-D.; Rusu, R.-D.; Bruma, M. Six-Member Polyimides Incorporating Redox Chromophores. *J Mater Sci* **2012**, *47*, 6179–6188.
- (146) Damaceanu, M.-D.; Constantin, C.-P.; Bruma, M.; Pinteala, M. Tuning of the Color of the Emitted Light from New Polyperyleneimides Containing Oxadiazole and Siloxane Moieties. *Dye Pigment* **2013**, *99*, 228–239.
- (147) Madhra, M. K.; Salunke, A. K.; Banerjee, S.; Prabha, S. Synthesis and Properties of Fluorinated Polyimides, 2 Derived from Novel 2,6-Bis(30-Trifluoromethyl-P-



- Aminobiphenyl Ether)pyridine and 2,5-Bis(30-Trifluoromethyl-P-Aminobiphenyl Ether)thiophene. *Macromol Chem Phys* **2002**, *203*, 1238–1248.
- (148) Choi, J. K.; Cho, K.; Yoon, T.-H. Synthesis and Characterization of Polyimides from Triphenylamine-Based Diamine Monomers with Thiophene or Trifluoromethyl Side Group. *Synth Met* **2010**, *160*, 1938–1944.
- (149) Fukuzaki, N.; Higashihara, T.; Ando, S.; Ueda, M. Synthesis and Characterization of Highly Refractive Polyimides Derived from Thiophene-Containing Aromatic Diamines and Aromatic Dianhydrides. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1836–1843.
- (150) Eck, D. L.; Stacy, G. W. 2-Aminothiophene. Heterocyclization of Benzylthionitriles. *J Heterocycl Chem* **1969**, *6*, 147–151.
- (151) Bourgeaux, M.; Vomscheid, S.; Skene, W. G. Optimized Synthesis and Simple Purification of 2,5-Diamino-thiophene-3,4-Dicarboxylic Acid Diethyl Ester. *Synth Commun* **2007**, *37*, 3551–3558.
- (152) Dong, H.; Fu, X.; Liu, J.; Wang, Z.; Hu, W. 25Th Anniversary Article: Key Points for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors. *Adv Mater* **2013**, *25*, 6158–6183.
- (153) Kondratenko, M.; Moiseev, A. G.; Perepichka, D. F. New Stable Donor–acceptor Dyads for Molecular Electronics. *J Mater Chem* **2011**, *21*, 1470–1478.
- (154) Bolduc, A.; Barik, S.; Lenze, M. R.; Meerholz, K.; Skene, W. G. Polythiophenoazomethines – Alternate Photoactive Materials for Organic Photovoltaics. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 15620–15626.
- (155) Iwan, A.; Sek, D. Processible Polyazomethines and Polyketanils: From Aerospace to Light-Emitting Diodes and Other Advanced Applications. *Prog Polym Sci* **2008**, *33*, 289–345.
- (156) Yamada, S. Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes. *Coord Chem Rev* **1999**, *190-192*, 537–555.
- (157) Miyake, J.; Chujo, Y. The Aza-Wittig Polymerization: An Efficient Method for the Construction of Carbon-Nitrogen Double Bonds-Containing Polymers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5671–5673.
- (158) Yıldırım, M.; Kaya, İ.; Aydın, A. Azomethine Coupled Fluorene–thiophene–pyrrole Based Copolymers: Electrochromic Applications. *React Funct Polym* **2013**, *73*, 1167–1174.
- (159) Kaya, İ.; Bora, E.; Aydın, A. Synthesis and Characterization of Schiff Base Derivative with Pyrrole Ring and Electrochromic Applications of Its Oligomer. *Prog Org Coatings* **2014**, *77*, 463–472.
- (160) Chevrot, C.; Henri, T. Electrosynthesis and Oxidation of New Oligoazomethines Containing N-Ethylcarbazole Groups. *Synth Met* **2001**, *118*, 157–166.

- (161) Sicard, L.; Navarathne, D.; Skalski, T.; Skene, W. G. On-Substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution-Processable Monomers and Its Application in Electrochromic Devices. *Adv Funct Mater* **2013**, *23*, 3549–3559.
- (162) Weaver, M. S.; Bradley, D. D. C. Organic Electroluminescence Devices Fabricated with Chemical Vapour Deposited Polyazomethine Films. *Synth Met* **1996**, *83*, 61–66.
- (163) Bolduc, A.; Al Ouahabi, A.; Mallet, C.; Skene, W. G. Insight into the Isoelectronic Character of Azomethines and Vinylenes Using Representative Models: A Spectroscopic and Electrochemical Study. *J Org Chem* **2013**, *78*, 9258–9269.
- (164) Pedras, B.; Santos, H. M.; Fernandes, L.; Covelo, B.; Tamayo, A.; Bértolo, E.; Capelo, J. L.; Avilés, T.; Lodeiro, C. Sensing Metal Ions with Two New Azomethine–thiophene Pincer Ligands (NSN): Fluorescence and MALDI-TOF-MS Applications. *Inorg Chem Commun* **2007**, *10*, 925–929.
- (165) Niu, H.; Kang, H.; Cai, J.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W. Novel Soluble Polyazomethines with Pendant Carbazole and Triphenylamine Derivatives: Preparation, Characterization, and Optical, Electrochemical and Electrochromic Properties. *Polym Chem* **2011**, *2*, 2804–2817.
- (166) Chen, J.-C.; Liu, Y.-C.; Ju, J.-J.; Chiang, C.-J.; Chern, Y.-T. Synthesis, Characterization and Hydrolysis of Aromatic Polyazomethines Containing Non-Coplanar Biphenyl Structures. *Polymer* **2011**, *52*, 954–964.
- (167) Pokhrel, B.; Kamrupi, I. R.; Maiti, J.; Adhikari, B.; Dolui, S. K. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of Poly(3-Phenyl Azomethine Alkylthiophene) Polymers. *J Electron Mater* **2010**, *40*, 149–156.
- (168) Iwan, A.; Palewicz, M.; Krompiec, M.; Grucela-Zajac, M.; Schab-Balcerzak, E.; Sikora, A. Synthesis, Materials Characterization and Opto(electrical) Properties of Unsymmetrical Azomethines with Benzothiazole Core. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2012**, *97*, 546–555.
- (169) Mulholland, M. E.; Navarathne, D.; Khedri, S.; Skene, W. G. Towards Multichromatic Electrochromes from Ambipolar Conjugated Azomethines. *New J Chem* **2014**, *38*, 1668–1674.
- (170) Navarathne, D.; Skene, W. G. Towards Electrochromic Devices Having Visible Color Switching Using Electronic Push-Push and Push-Pull Cinnamaldehyde Derivatives. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 12646–12653.
- (171) Dong, Y.; Navarathne, D.; Bolduc, A.; McGregor, N.; Skene, W. G. A, $\alpha'$ -N-Boc Substituted Bi- and Terthiophenes – Fluorescent Precursors for Functional Materials. *J Org Chem* **2013**, *18*, 5429–5433.
- (172) Ma, L.; Niu, H.; Cai, J.; Lian, Y.; Zhang, C.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W. Non-Conjugated Polyamines with near-Infrared Electrochromic and Photoelectric

- Response Prepared via Reducing PolySchiff Bases by NaBH<sub>4</sub>. *Sensors Actuators B Chem* **2013**, *188*, 117–126.
- (173) Niu, H.; Cai, J.; Zhao, P.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W. Simple Approach to Regulate the Spectra of Novel Kinds of Polyazomethines Containing Bulky Triphenylamine: Electrochemistry, Electrochromism and Photophysical Responsive to Environment. *Dye Pigment* **2013**, *96*, 158–169.
- (174) Cai, J.; Niu, H.; Wang, C.; Ma, L.; Bai, X.; Wang, W. Tuning the Bandgaps of Polyazomethines Containing Triphenylamine by Different Linkage Sites of Dialdehyde Monomers. *Electrochim Acta* **2012**, *76*, 229–241.
- (175) Bourgeaux, M.; Guarin, S. A. P.; Skene, W. G.; Guaren, S. A. P. Photophysical, Crystallographic, and Electrochemical Characterization of Novel Conjugated Thiopheno Azomethines. *J Mater Chem* **2007**, *17*, 972.
- (176) Bolduc, A.; Dufresne, S.; Skene, W. G. Chemical Doping of EDOT Azomethine Derivatives: Insight into the Oxidative and Hydrolytic Stability. *J Mater Chem* **2012**, *22*, 5053–5064.
- (177) Guarin, S. A. P.; Bourgeaux, M.; Dufresne, S.; Skene, W. G. Photophysical, Crystallographic, and Electrochemical Characterization of Symmetric and Unsymmetric Self-Assembled Conjugated Thiopheno Azomethines. *J Org Chem* **2007**, *72*, 2631–2643.
- (178) Dufresne, S.; Bourgeaux, M.; Skene, W. G. Tunable Spectroscopic and Electrochemical Properties of Conjugated Push-Push, Push-Pull and Pull-Pull Thiopheno Azomethines. *J Mater Chem* **2007**, *17*, 1166–1177.
- (179) Dufresne, S.; Bolduc, A.; Skene, W. G. Towards Materials with Reversible Oxidation and Tuneable Colours Using Heterocyclic Conjugated Azomethines. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 4861–4866.
- (180) Barik, S.; Skene, W. G. Selective Chain-End Postpolymerization Reactions and Property Tuning of a Highly Conjugated and All-Thiophene Polyazomethine. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10435–10441.
- (181) Dufresne, S.; Skene, W. G. Optoelectronic Property Tailoring of Conjugated Heterocyclic Azomethines - the Effect of Pyrrole, Thiophene and Furans. *J Phys Org Chem* **2012**, *25*, 211–221.
- (182) Dufresne, S.; Pérez Guarin, S. A.; Bolduc, A.; Bourque, A. N.; Skene, W. G. Conjugated Fluorene-Thiophenes Prepared from Azomethine Connections. Part I. The Effect of Electronic and Aryl Groups on the Spectroscopic and Electrochemical Properties. *Photochem Photobiol Sci* **2009**, *8*, 796–804.
- (183) Dufresne, S.; Skene, W. G. Unsymmetric Pyrrole, Thiophene, and Furan-Conjugated Comonomers Prepared Using Azomethine Connections: Potential New Monomers for Alternating Homocoupled Products. *J Org Chem* **2008**, *73*, 3859–3866.

- (184) Barik, S.; Navarathne, D.; LeBorgne, M.; Skene, W. G. Conjugated Thiophenoazomethines: Electrochromic Materials Exhibiting Visible-to-near-IR Color Changes. *J Mater Chem C* **2013**, *1*, 5508–5519.
- (185) Bolduc, A.; Dufresne, S.; Skene, W. G. EDOT-Containing Azomethine: An Easily Prepared Electrochromically Active Material with Tuneable Colours. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 4820–4826.
- (186) Bourgeaux, M.; Skene, W. G. A Highly Conjugated P- and N-Type Polythiophenoazomethine: Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Investigation. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1792–1795.
- (187) Barik, S.; Bishop, S.; Skene, W. G. Spectroelectrochemical and Electrochemical Investigation of a Highly Conjugated All-Thiophene Polyazomethine. *Mater Chem Phys* **2011**, *129*, 529–533.
- (188) Işık, D.; Santato, C.; Barik, S.; Skene, W. G. Charge-Carrier Transport in Thin Films of  $\Pi$ -Conjugated Thiopheno-Azomethines. *Org Electron* **2012**, *13*, 3022–3031.
- (189) Dufresne, S.; Callaghan, L.; Skene, W. G. Conjugated Fluorenes Prepared from Azomethines Connections--II: The Effect of Alternating Fluorenones and Fluorenes on the Spectroscopic and Electrochemical Properties. *J Phys Chem B* **2009**, *113*, 15541–15549.
- (190) Barik, S.; Skene, W. G. A Fluorescent All-Fluorene Polyazomethine—towards Soluble Conjugated Polymers Exhibiting High Fluorescence and Electrochromic Properties. *Polym Chem* **2011**, *2*, 1091–1097.
- (191) Barik, S.; Bletzacker, T.; Skene, W. G.  $\Pi$ -Conjugated Fluorescent Azomethine Copolymers: Opto-Electronic, Halochromic, and Doping Properties. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1165–1173.
- (192) Wałęsa-Chorab, M.; Skene, W. G. On-Substrate Polymerization – a Versatile Approach for Preparing Conjugated Polymers Suitable as Electrochromes and for Metal Ion Sensing. *RSC Adv* **2014**, *4*, 19053–19060.
- (193) Bolduc, A.; Skene, W. G. Direct Preparation of Electroactive Polymers on Electrodes and Their Use in Electrochromic Devices. *Polym Chem* **2014**, *5*, 1119–1123.
- (194) Petrus, M. L.; Bouwer, R. K. M.; Lafont, U.; Athanasopoulos, S.; Greenham, N. C.; Dingemans, T. J. Small-Molecule Azomethines: Organic Photovoltaics via Schiff Base Condensation Chemistry. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 9474–9477.
- (195) Petrus, M. L.; Bouwer, R. K. M.; Lafont, U.; Murthy, D. H. K.; Kist, R. J. P.; Böhm, M. L.; Olivier, Y.; Savenije, T. J.; Siebbeles, L. D. a.; Greenham, N. C.; et al. Conjugated Poly(azomethine)s via Simple One-Step Polycondensation Chemistry: Synthesis, Thermal and Optoelectronic Properties. *Polym Chem* **2013**, *4*, 4182–4191.

- (196) Sek, D.; Iwan, A.; Jarzabek, B.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J.; Mazurak, Z.; Domanski, M.; Karon, K.; Lapkowski, M. Hole Transport Triphenylamine–Azomethine Conjugated System: Synthesis and Optical, Photoluminescence, and Electrochemical Properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6653–6663.
- (197) Niu, H.; Luo, P.; Zhang, M.; Zhang, L.; Hao, L.; Luo, J.; Bai, X.; Wang, W. Multifunctional, Photochromic, Acidichromic, Electrochromic Molecular Switch: Novel Aromatic Poly(azomethine)s Containing Triphenylamine Group. *Eur Polym J* **2009**, *45*, 3058–3071.
- (198) Grigoras, M.; Antonoaia, N.-C. Synthesis and Characterization of Some Carbazole-Based Imine Polymers. *Eur Polym J* **2005**, *41*, 1079–1089.
- (199) Kaya, İ.; Koyuncu, S.; Çulhaoğlu, S. Synthesis and Characterization of Novel Polyazomethines Containing Perylene Units. *Polymer* **2008**, *49*, 703–714.
- (200) Koytepe, S.; Gök, Y.; Alici, B.; Seçkin, T.; Çetinkaya, E. Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Starting from 1,2-Bis(p-Dimethylaminobenzylideneimino)alkane Homologues and Various Dianhydrides. *Polym Int* **2004**, *53*, 688–697.
- (201) Ishii, J.; Ohshima, N.; Tanaka, Y.; Hasegawa, M. Film Properties of Polyazomethines (1). Effect of Incorporation of Intramolecular Cyclodehydrating Units. *High Perform Polym* **2009**, *22*, 259–273.
- (202) Ishii, J.; Tanaka, Y.; Hasegawa, M. Film Properties of Polyazomethines (2). Poly(imide-Azomethine)s Derived from Tetracarboxylic Dianhydrides, and a Fluorinated Diamine. *High Perform Polym* **2010**, *22*, 145–158.
- (203) Xin, Y.; Yuan, J. Schiff's Base as a Stimuli-Responsive Linker in Polymer Chemistry. *Polym Chem* **2012**, *3*, 3045–3055.
- (204) Schab-Balcerzak, E.; Iwan, A.; Krompiec, M.; Siwy, M.; Tapa, D.; Sikora, A.; Palewicz, M. New Thermotropic Azomethine–naphthalene Diimides for Optoelectronic Applications. *Synth Met* **2010**, *160*, 2208–2218.
- (205) Bijak, K.; Grucela-Zajac, M.; Janeczek, H.; Wiacek, M.; Schab-Balcerzak, E. New Azomethine-Phthalic Diimides: Synthesis and Thermal, Optical and Electrochemical Characterization. *Synth Met* **2013**, *175*, 146–154.
- (206) Grucela-Zajac, M.; Bijak, K.; Kula, S.; Filapek, M.; Wiacek, M.; Janeczek, H.; Skorka, L.; Gasirowski, J.; Hingerl, K.; Sariciftci, N. S.; et al. (Photo)physical Properties of New Molecular Glasses End-Capped with Thiophene Rings Composed of Diimide and Imine Units. *J Phys Chem C* **2014**, *118*, 13070–13086.
- (207) Grucela-Zajac, M.; Bijak, K.; Zaleckas, E.; Grigalevicius, S.; Wiacek, M.; Janeczek, H.; Schab-Balcerzak, E. Electronic and Thermal Properties of Compounds Bearing Diimide, Azomethine and Triphenylamine Units. *Opt Mater* **2014**, *37*, 543–551.

- (208) Grucela-Zajac, M.; Filapek, M.; Skorka, L.; Gasiorowski, J.; Glowacki, E. D.; Neugebauer, H.; Schab-Balcerzak, E. Thermal, Optical, Electrochemical, and Electrochromic Characteristics of Novel Polyimides Bearing the Acridine Yellow Moiety. *Mater Chem Phys* **2012**, *137*, 221–234.
- (209) Grucela-Zajac, M.; Filapek, M.; Skorka, L.; Bijak, K.; Smolarek, K.; Mackowski, S.; Schab-Balcerzak, E. Photophysical, Electrochemical and Thermal Properties of New (co)polyimides Incorporating Oxadiazole Moieties. *Synth Met* **2014**, *188*, 161–174.
- (210) Grucela-Zajac, M.; Schab-Balcerzak, E. Nowe Polimery Zawierające Pierścienie Imidowe. In *Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy w roku 2011*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2011; pp. 79–82.
- (211) Grucela-Zajac, M.; Schab-Balcerzak, E. Nowe Polimery Zawierające Pierścienie Imidowe Dla Zastosowań W Optoelektronice. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* **2014**, *3*, 64–66.
- (212) Rusu, R.; Damaceanu, M.; Brumă, M. Comparative Study of Soluble Poly(keto-Naphthylimide)s. *Rev Roum Chim* **2009**, *54*, 1015–1022.
- (213) Damaceanu, M.-D.; Rusu, R.-D.; Bruma, M.; Rusanov, A. L. New Thermally Stable and Organosoluble Heterocyclic Poly(naphthaleneimide)s. *Polym Adv Technol* **2009**, *20*, 1–10.
- (214) Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure, and Properties of New Aromatic Polyazomethines. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1180–1196.
- (215) Sek, D.; Grucela-Zajac, M.; Krompiec, M.; Janeczek, H.; Schab-Balcerzak, E. New Glass Forming Triarylamine Based Azomethines as a Hole Transport Materials: Thermal, Optical and Electrochemical Properties. *Opt Mater* **2012**, *34*, 1333–1346.
- (216) Madej, M.; Grucela-Zajac, M.; Bijak, K.; Schab-Balcerzak, E. Nowe Poliazometiny Zawierające Grupy Naftalenowe. In *Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy w roku 2013*; wyd. TEMPO s.c.: Wrocław, 2013; pp. 120–126.
- (217) Schab-Balcerzak, E.; Grucela-Zajac, M.; Krompiec, M.; Niestroj, A.; Janeczek, H. New Low Band Gap Compounds Comprised of Naphthalene Diimide and Imine Units. *Synth Met* **2012**, *162*, 543–553.
- (218) Schab-Balcerzak, E.; Grucela-Zajac, M.; Krompiec, M.; Janeczek, H.; Siwy, M.; Sek, D. New Naphthalene Diimide-Based Compounds Containing Triarylamine Units and Imine Linkages: Thermal, Optical and Electrochemical Properties. *Synth Met* **2011**, *161*, 2268–2279.
- (219) Niu, H.; Huang, Y.; Bai, X.; Li, X.; Zhang, G. Study on Crystallization, Thermal Stability and Hole Transport Properties of Conjugated Polyazomethine Materials Containing 4,4'-Bisamine-Triphenylamine. *Mater Chem Phys* **2004**, *86*, 33–37.

- (220) Shirota, Y. Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J Mater Chem* **2000**, *10*, 1–25.
- (221) Shirota, Y. Photo- and Electroactive Amorphous Molecular Materials-Molecular Design, Syntheses, Reactions, Properties, and Applications. *J Mater Chem* **2005**, *15*, 75–93.
- (222) Plante, A.; Palato, S.; Lebel, O.; Soldera, A. Functionalization of Molecular Glasses: Effect on the Glass Transition Temperature. *J Mater Chem C* **2013**, *1*, 1037.
- (223) Bakken, N.; Torres, J. M.; Li, J.; Vogt, B. D. Thickness Dependent Modulus of Vacuum Deposited Organic Molecular Glasses for Organic Electronics Applications. *Soft Matter* **2011**, *7*, 7269.
- (224) Krevelen, D. W. Van. Some Basic Aspects of Flame Resistance of Polymeric Materials. *Polymer* **1975**, *16*, 615–620.
- (225) Iwan, A.; Schab-Balcerzak, E.; Grucela-Zajac, M.; Skorka, L. Structural Characterization, Absorption and Photoluminescence Study of Symmetrical Azomethines with Long Aliphatic Chains. *J Mol Struct* **2014**, *1058*, 130–135.
- (226) He, G.; Li, Y.; Liu, J.; Yang, Y. Enhanced Electroluminescence Using Polystyrene as a Matrix. *Appl Phys Lett* **2002**, *80*, 4247–4249.
- (227) Nedeltchev, A. K.; Han, H.; Bhowmik, P. K. Photoactive Amorphous Molecular Materials Based on Quinoline Amines and Their Synthesis by Friedländer Condensation Reaction. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9319–9326.
- (228) Granstrom, M.; Berggren, M.; Pede, D.; Andersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerström, O. Self Organizing Polymer Films-a Route to Novel Electronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Supramol Sci* **1997**, *4*, 27–34.
- (229) Wu, F.; Hsu, S.-W.; Cheng, H.; Chou, W.; Tang, F. Effects of Soft Insulating Polymer Doping on the Photovoltaic Properties of Polymer – Fullerene Blend Solar Cells. *J Phys Chem C* **2013**, *117*, 8691–8696.
- (230) Roy, S.; Aguirre, A.; Higgins, D. A.; Chikan, V. Investigation of Charge Transfer Interactions in CdSe Nanorod P3HT/PMMA Blends by Optical Microscopy. *J Phys Chem C* **2012**, *116*, 3153–3160.
- (231) Adachi, M.; Nakamura, S.; Murata, Y. Spectral Similarity and Difference of Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride, Perylenetetracarboxylic Dianhydride, and Their Derivatives. *J Phys Chem* **1995**, *99*, 14240–14246.
- (232) Maiti, J.; Dolui, S. K. Photoluminescence Properties of Poly(thiophene-3yl-Acetic Acid 8-Quinolinyl Ester) in Solution and in Acid Medium. *J Lumin* **2009**, *129*, 611–614.
- (233) Strehmel, B.; Sarker, A. M.; Malpert, J. H.; Strehmel, V.; Seifert, H.; Neckers, D. C. Effect of Aromatic Ring Substitution on the Optical Properties, Emission Dynamics,

- and Solid-State Behavior of Fluorinated Oligophenylenevinylenes. *J Am Chem Soc* **1999**, *98*, 1226–1236.
- (234) Dhanabalan, A.; van Duren, J. K. J.; van Hal, P. A.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J. Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Adv Funct Mater* **2001**, *11*, 255–262.
- (235) Kung, Y.-C.; Hsiao, S.-H. Solution-Processable, High-Tg, Ambipolar Polyimide Electrochromics Bearing Pyrenylamine Units. *J Mater Chem* **2011**, *21*, 1746.
- (236) Kochapradist, P.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. Multi-Triphenylamine-Substituted Carbazoles: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications as Hole-Transporting Materials. *Tetrahedron Lett* **2013**, *54*, 3683–3687.
- (237) Kung, Y.-C.; Hsiao, S.-H. Fluorescent and Electrochromic Polyamides with Pyrenylamine Chromophore. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 5481–5492.
- (238) Speros, J. C.; Paulsen, B. D.; White, S. P.; Wu, Y.; Jackson, E. A.; Slowinski, B. S.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. a. An ADMET Route to Low-Band-Gap Poly(3-Hexadecylthienylene Vinylene): A Systematic Study of Molecular Weight on Photovoltaic Performance. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2190–2199.
- (239) Wang, H.; He, D.; Wang, Y.; Liu, Z.; Wu, H.; Wang, J.; Zhao, Y. Effect of Annealing Treatment on the Performance of Organic Photovoltaic Devices Using SPFGraphene as Electron-Acceptor Material. *Sci China Physics, Mech Astron* **2012**, *55*, 1356–1361.
- (240) Hassel, A. W.; Fushimi, K.; Seo, M. An Agar-Based Silver|silver Chloride Reference Electrode for Use in Micro-Electrochemistry. *Electrochem commun* **1999**, *1*, 180–183.
- (241) Murray, M. M.; Kaszynski, P.; Kaisaki, D. A.; Chang, W.; Dougherty, D. A. Prototypes for the Polaronic Ferromagnet. Synthesis and Characterization of High-Spin Organic Polymers. *J Am Chem Soc* **1994**, *116*, 8152–8161.



## 7. Spis rysunków

- Rysunek 1.** Struktura pasmowa pasmowa (a) izolatora, (b) półprzewodnika i (c) przewodnika.
- Rysunek 2.** Budowa chemiczna wybranych półprzewodników organicznych.
- Rysunek 3.** Schemat działania ogniwa fotowoltaicznego: (1) absorpcja światła słonecznego (2) tworzenie ekscytonu i jego migracja do granicy donor-akceptor; (3) dysocjacji ekscytonu na ładunki; (4) transport i zbieranie ładunków na elektrodach.
- Rysunek 4.** Przykładowa charakterystyka prądowo – napięciowa ogniwa fotowoltaicznego
- Rysunek 5.** Widmo promieniowania słonecznego.
- Rysunek 6.** Budowa chemiczna P3HT oraz PCBM.
- Rysunek 7.** Diagram Jabłońskiego.
- Rysunek 8.** (a-d) Schemat budowy wielowarstwowych urządzeń OLED oraz (e) położenia poziomów energetycznych HOMO, LUMO w urządzeniu wielowarstwowym.
- Rysunek 9.** Schemat budowy chemicznej (di)imidów ftalowych i naftalenowych.
- Rysunek 10.** Schemat reakcji syntezy PI.
- Rysunek 11.** Poliimidy opisane w literaturze zawierające akrydynę<sup>130-133</sup>.
- Rysunek 12.** Poliimidy zawierające w strukturze oksadiazol, do zastosowań w urządzeniach do przetwarzania informacji<sup>137,138</sup>.
- Rysunek 13.** (a) Poliimidy ftalowe zawierające w strukturze oksadiazol<sup>139</sup> oraz (b) poliimidy ftalowe otrzymane z różnych diamin oksadiazolowych<sup>140-142</sup>.
- Rysunek 14.** Polimidy i kopoliimidy zawierające sześciocłonowe pierścienie imidowe oraz pierścienie oksadiazolowe<sup>143-145</sup>.
- Rysunek 15.** Poliimidy zawierające w strukturze oksadiazol, badane jako warstwy aktywne w OLED<sup>111,112</sup>.
- Rysunek 16.** Poliimidy zawierające pierścienie tiofenowe<sup>147-149</sup>.
- Rysunek 17.** Diimidy naftalenowe z podstawnikami fenyłowymi<sup>116,117</sup>.
- Rysunek 18.** Diimidy naftalenowe badane pod kątem zastosowań w OFET<sup>118-121</sup>.
- Rysunek 19.** Diimidy naftalenowe zawierające w strukturze trifenyloaminę<sup>33,121-123</sup>.
- Rysunek 20.** Diimidy naftalenowe zastosowane w OPV jako donory elektronów w mieszaninie z ZnPc<sup>101</sup>.
- Rysunek 21.** Diimidy naftalenowe zawierające tiofen, badane dla zastosowań w OPV<sup>102,103</sup>.

- Rysunek 22.** Niesymetryczne diimidy zawierających w strukturze jednostki EDOT<sup>153</sup>.
- Rysunek 23.** Mechanizm reakcji otrzymywania zasad Schiffa.
- Rysunek 24.** Budowa chemiczna azometin opisanych w literaturze<sup>175-183</sup>.
- Rysunek 25.** Budowa chemiczna poliazometin otrzymanych w wyniku anodowego sprzęgania wybranych azometin<sup>181,183</sup>.
- Rysunek 26.** Budowa chemiczna (di)amin zawierających wiązania iminowe opisanych w literaturze<sup>176-179,181,183-185</sup>.
- Rysunek 27.** Poliazometiny zawierające pierścienie tiofenowe z podstawnikami estrowymi<sup>154,161,176,184,186,187</sup>.
- Rysunek 28.** (Poli)azometiny o właściwościach luminescencyjnych, zawierające fluoren<sup>190,191</sup>.
- Rysunek 29.** Budowa chemiczna poliazometin zawierających w strukturze trifenyloaminę lub EDOT<sup>192,193</sup>.
- Rysunek 30.** (Poli)azometiny zawierające w strukturze trifenyloaminę i różne pochodne tiofenu<sup>194,195</sup>.
- Rysunek 31.** Budowa chemiczna PAz zawierających w strukturze trifenyloaminę<sup>196,197</sup>.
- Rysunek 32.** Poliazomeiny otrzymane z dwóch różnych pochodnych trifenyloaminy<sup>165</sup>.
- Rysunek 33.** Budowa chemiczna PAz otrzymanych z N-podstawionego dialdehydu karbazolowego<sup>198</sup>.
- Rysunek 34.** Budowa chemiczna poliazometinodiimidów perylenowych<sup>199</sup>.
- Rysunek 35.** Budowa chemiczna poliazometinodiimidów fталowych<sup>200</sup>.
- Rysunek 36.** Budowa chemiczna poliazmetinodiimidów fталowych<sup>201,202</sup>.
- Rysunek 37.** Azometinodiimidy fталowe i naftalenowe zawierające długie łańcuchy alkoksyłowe<sup>204,205</sup>.
- Rysunek 38.** (Poli)azometinodiimidy fталowe zawierające w strukturze pochodne tiofenu lub trifenyloaminę<sup>206,207</sup>.
- Rysunek 39.** Budowa chemiczna otrzymanych (ko)poliimidów.
- Rysunek 40.** Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliimidów.
- Rysunek 41.** Budowa chemiczna otrzymanych azometin.
- Rysunek 42.** Budowa chemicznasyntezowanych diamin z wiązaniem iminowym.
- Rysunek 43.** Budowa chemiczna otrzymanych poliazometin.
- Rysunek 44.** Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliazometin.
- Rysunek 45.** Budowa chemiczna diamin zawierających diimid naftalenowy.
- Rysunek 46.** Budowa chemiczna azometinonaftalenodiimidów (AzNDI).

**Rysunek 47.** Budowa chemiczna otrzymanych poliazometinodiimidów (PAzNDI).

**Rysunek 48.** Dyfraktogramy rentgenowskie (a) AzNDI oraz (b) PAzNDI z mostkami fenyłowymi i naftalenowymi

**Rysunek 49.** Krzywe termograwimetryczne poliimidów obrazujące (a) wpływ diaminy oraz (b) wpływ dibezwodnika użytych do polikondensacji na stabilność termiczną, (c) krzywe różniczkowe DTG, (d) obliczone wartości LOI dla poliimidów.

**Rysunek 50.** Wpływ diaminy użytej do syntezy na stabilność termiczną poliazometin.

**Rysunek 51.** Wpływ struktury PAz na obliczone wartości LOI.

**Rysunek 52.** (a) Krzywe termograwimetryczne oraz (b) krzywe DTG dla diaminy DANDI, (c) T5% dla (P)AzNDI.

**Rysunek 53.** Temperatury zeszklenia dla (K)PI odczytane z 2-go biegu ogrzewania.

**Rysunek 54.** Termogramy DSC (a) Az-1b rejestrowane podczas (I) pierwszego cyklu ogrzewania (20°C/min), (II) chłodzenia (5°C/min), (III) drugiego cyklu ogrzewania 5°C/min, (IV) ogrzewania 20°C/min po szybkim chłodzeniu (b) Az-1c rejestrowane podczas (I) pierwszego cyklu ogrzewania (20°C/min), (II) chłodzenia (5°C/min) i (III) drugiego cyklu ogrzewania (20°C/min).

**Rysunek 55.** Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla azometin.

**Rysunek 56.** Termogramy DSC diaminy (a) DA-1 oraz (b) DA-3 (20°C/min).

**Rysunek 57.** Wpływ budowy chemicznej dialdehydu na temperaturę zeszklenia poliazometin.

**Rysunek 58.** Termogramy DSC dla PAz-1a o różnych ciężarach cząsteczkowych (czas syntezy (a) 24 godzin, (b) 48 godzin).

**Rysunek 59.** Temperatury zeszklenia AzNDI odczytane z 2-go cyklu ogrzewania.

**Rysunek 60.** Widma absorpcyjne w zakresie UV-vis (ko)poliimidów w roztworze w NMP.

**Rysunek 61.** Widma absorpcyjne PI zawierających (a) oksadiazol (b) tiofen oraz (c) KPI w CHCl<sub>3</sub>.

**Rysunek 62.** Widma absorpcyjne w zakresie UV-vis (a), (b) azometin małych cząsteczkowych oraz (c), (d) diaminy z wiązaniem iminowym w roztworze w NMP i CHCl<sub>3</sub>.

**Rysunek 63.** Widma UV-vis poliazometin w roztworach w NMP i w chloroformie.

**Rysunek 64.** Widma absorpcyjne (a) PAz-1'a oraz (b) PAz-1f w roztworze w NMP i CHCl<sub>3</sub> (c = 1x10<sup>-5</sup> mol/l).

- Rysunek 65.** Widma absorpcyjne w zakresie UV-vis dla PAz-1a o różnych ciężarach cząteczkowych w roztworze w NMP i CHCl<sub>3</sub> ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l).
- Rysunek 66.** Widma absorpcyjne poliazometin zawierających naftalen.
- Rysunek 67.** Porównanie widma absorpcyjnych Az-1b,c z PAz-1b,c i PAz-1'b,c w CHCl<sub>3</sub>.
- Rysunek 68.** Widma absorpcyjne AzNDI w NMP.
- Rysunek 69.** Widma absorpcyjne PAzNDI w NMP.
- Rysunek 70.** Widma emisyjne PI-2a,b,c w NMP.
- Rysunek 71.** Wpływ stężenia na intensywność emisji kopoliimidów.
- Rysunek 72.** Wpływ polarności rozpuszczalnika na położenie maksimum i intensywność emisji dla wybranych (ko)poliimidów.
- Rysunek 73.** Wpływ protonowania za pomocą HCl na właściwości PL (a) PI-1a oraz (b) KPI-1a i KPI-2b.
- Rysunek 74.** Zdjęcia roztworów poliimidów pod lampą UV, przy wzbudzeniu 366 nm.
- Rysunek 75.** Porównienie widm emisyjnych w roztworze w NMP i w ciele stałym w postaci blendy z PMMA dla wybranych (ko)poliimidów.
- Rysunek 76.** Porównanie widm emisyjnych PI-3a w roztworze i w ciele stałym w postaci blendy i warstwy.
- Rysunek 77.** Wpływ długości fali wzbudzającej i polarności rozpuszczalnika na widma emisyjne azometin ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l).
- Rysunek 78.** (a) (b) Wpływ stężenia na intensywność emisji dla Az-1b (c) widma emisyjne azometin w blendach z PMMA.
- Rysunek 79.** Widma emisyjne poliazometin zawierających tiofen z podstawnikami estrowymi ( $c = 1 \times 10^{-5}$  mol/l).
- Rysunek 80.** (a) (b) Wpływ stężenia na intensywność emisji PAz-1a; (c) (d) porównanie widm emisyjnych PAz-1a i PAz-1'a w NMP i w blendzie z PMMA.
- Rysunek 81.** Widma emisyjne poliazometin zawierających naftalen.
- Rysunek 82.** Widma emisyjne (P)AzNDI zawierających trifenyloaminę.
- Rysunek 83.** (a) (b) Wpływ stężenia na intensywność emisji AzNDI; (c) widma emisyjne (P)AzNDI w postaci blendy z PMMA.
- Rysunek 84.** Porównanie widm absorpcyjnych i emisyjnych wybranych poliimidów w NMP i CHCl<sub>3</sub>.
- Rysunek 85.** Porównanie widm absorpcji i emisji dla azometin.
- Rysunek 86.** Porównanie widm absorpcji i emisji dla AzNDI-5.
- Rysunek 87.** Cyklowoltamperogramy PI-c wykonane dla związków naniesionych na ITO.

- Rysunek 88.** Położenie poziomów energetycznych HOMO i LUMO dla (K)PI.
- Rysunek 89.** Cyklowoltamperogramy diamin (po lewej) oraz poliazometin (po prawej) wykonane dla związków naniesionych na ITO w acetonitrylu (20 mV/s).
- Rysunek 90.** Porównienie cyklowoltamperogramów poliazometin PAz-2a i PAz-3a z odpowiadającymi im kopolimerami (PAz-1f i PAz-1g) naniesionych na ITO w acetonitrylu (20 mV/s).
- Rysunek 91.** Położenie poziomów energetycznych dla DA oraz PAz.
- Rysunek 92.** Przykładowe cyklowoltamperogramy dla AzNDI wykonane w roztworze w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mV/s) oraz voltamperogramy DPV dla PAzNDI wykonane w warstwie na elektrodzie Pt w CH<sub>3</sub>CN (10 mV/s).
- Rysunek 93.** Położenie poziomów energetycznych dla AzNDI oraz PAzNDI.
- Rysunek 94.** Charakterystyki I-U przy naświetlaniu (80 mW/cm<sup>2</sup>) dla urządzeń o architekturze ITO/PEDOT:PSS/PAz-1a lub PAz-1'a:PCBM (1:1)/Al, schemat położenia poziomów energetycznych warstw dla wszystkich urządzeń, oraz zdjęcia z mikroskopu AFM dla urządzeń dla których przedstawiono charakterystyki I-U.
- Rysunek 95.** Charakterystyki U-I przy oświetleniu (17 mW/cm<sup>2</sup>) dla ogniw o strukturze ITO/PEDOT:PSS/donor:AzNDI/Al, oraz schemat położenia poziomów energetycznych warstw dla wszystkich urządzeń<sup>45,239</sup>.
- Rysunek 96.** Charakterystyki prądowo-napięciowe przy oświetleniu (17 mW/cm<sup>2</sup>) dla urządzeń o architekturze ITO/PEDOT:PSS/AzNDI:PCBM:P3HT (0,5:1:1)/Al, oraz schemat położenia poziomów energetycznych warstw dla wszystkich urządzeń<sup>45</sup>.
- Rysunek 97.** Budowa chemiczna Flrpic i TPBi oraz położenie poziomów energetycznych dla poszczególnych warstw w OLED.
- Rysunek 98.** Charakterystyki U-I i zależność luminancji od napięcia dla OLED o architekturze ITO/PEDOT:PSS/AzNDI-5:Flrpic/TPBi/LiF/Al.

## 8. Spis tabel

- Tabela 1.** Wybrane właściwości NDI przedstawionych na rysunku 18.
- Tabela 2.** Wybrane właściwości azometin przedstawionych na rysunku 24.
- Tabela 3.** Wybrane właściwości (di)amin przedstawionych na rysunku 26.
- Tabela 4.** Wybrane właściwości (poli)azometin przedstawionych na rysunku 28<sup>191</sup>.
- Tabela 5.** Wybrane właściwości poliazometin przedstawionych na rysunku 29.
- Tabela 6.** Wybrane właściwości (poli)azometin przedstawionych na rysunku 30.
- Tabela 7.** Rozpuszczalność syntezowanych (ko)poliimidów.
- Tabela 8.** Rozpuszczalność azometin oraz diamin z wiązaniem iminowym.
- Tabela 9.** Oszacowane ciężary cząsteczkowe poliazometin oraz wartości lepkości zredukowanej.
- Tabela 10.** Rozpuszczalność poliazometin.
- Tabela 11.** Rozpuszczalność AzNDI.
- Tabela 12.** Rozpuszczalność PAzNDI.
- Tabela 13.** Właściwości termiczne poliimidów.
- Tabela 14.** Właściwości termiczne (poli)azometin.
- Tabela 15.** Właściwości termiczne AzNDI.
- Tabela 16.** Położenie maksimów pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla PI w roztworze.
- Tabela 17.** Położenie maksimów pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis azometin w roztworach.
- Tabela 18.** Położenie pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla poliazometin zawierających tiofen.
- Tabela 19.** Położenie pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla poliazometin zawierających w strukturze naftalen.
- Tabela 20.** Położenie maksimów pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla AzNDI.
- Tabela 21.** Położenie pasm absorpcyjnych w widmach UV-vis dla PAzNDI.
- Tabela 22.** Położenie maksimów pasm emisyjnych dla poliimidów.
- Tabela 23.** Położenie maksimów pasm emisyjnych dla azometin.
- Tabela 24.** Położenie maksimów pasm emisyjnych poliazometin.
- Tabela 25.** Położenie maksimów pasm emisyjnych dla (P)AzNDI zawierających trifenyloaminę lub karbazol.

**Tabela 26.** Przesunięcia Stokesa dla (ko)poliimidów w roztworach w NMP i  $\text{CHCl}_3$ .

**Tabela 27.** Przesunięcia Stokesa dla azometin i poliazometin.

**Tabela 28.** Przesunięcia Stokesa dla (P)AzNDI.

**Tabela 29.** Potencjały redukcji i utleniania poliimidów oraz obliczone na ich podstawie energie poziomów HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej.

**Tabela 30.** Potencjały utleniania i redukcji dla związków zawierających wiązanie iminowe oraz obliczone na ich podstawie energie poziomów HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej.

**Tabela 31.** Potencjały redukcji i utleniania dla AzNDI i PAzNDI oraz obliczone na ich podstawie energie poziomów energetycznych HOMO, LUMO oraz wartości przerw energetycznych.

**Tabela 32.** Parametry urządzeń fotowoltaicznych opartych na poliazometinach.

**Tabela 33.** Parametry urządzeń fotowoltaicznych opartych na AzNDI.

**Tabela 34.** Parametry urządzeń fotowoltaicznych z AzNDI jako dodatkowym akceptorem.

## 9. Dorobek naukowy

### 9.1. Wykaz publikacji

1. Schab-Balcerzak, E.; Iwan, A.; **Grucela-Zajac, M.**; Krompiec, M.; Podgorna, M.; Domanski, M.; Siwy, M.; Janeczek, H. Characterization, Liquid Crystalline Behavior, Optical and Electrochemical Study of New Aliphatic–aromatic Polyimide with Naphthalene and Perylene Subunits. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1660–1670.
2. Iwan, A.; Schab-Balcerzak, E.; Pociecha, D.; Krompiec, M.; **Grucela, M.**; Bilski, P.; Kłosowski, M.; Janeczek, H. Characterization, Liquid Crystalline Behavior, Electrochemical and Optoelectrical Properties of New Poly(azomethine)s and a Poly(imide) with Siloxane Linkages. *Opt. Mater.* **2011**, *34*, 61–74.
3. Schab-Balcerzak, E.; **Grucela-Zajac, M.**; Krompiec, M.; Janeczek, H.; Siwy, M.; Sek, D. New Naphthalene Diimide-Based Compounds Containing Triarylamine Units and Imine Linkages: Thermal, Optical and Electrochemical Properties. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 2268–2279.
4. **Grucela-Zajac, M.**; Schab-Balcerzak, E. Nowe Polimery Zawierające Pierścienie Imidowe. w *Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy w roku 2011*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, **2011**; pp. 79–82.
5. Schab-Balcerzak, E.; **Grucela-Zajac, M.**; Kozanecka-Szmigiel, A.; Switkowski, K. Poly(etherimide)s and Poly(esterimide)s Containing Azobenzene Units: Characterization and Study of Photoinduced Optical Anisotropy. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 733–740.
6. Schab-Balcerzak, E.; **Grucela-Zajac, M.**; Krompiec, M.; Niestroj, A.; Janeczek, H. New Low Band Gap Compounds Comprised of Naphthalene Diimide and Imine Units. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 543–553.
7. Sek, D.; **Grucela-Zajac, M.**; Krompiec, M.; Janeczek, H.; Schab-Balcerzak, E. New Glass Forming Triarylamine Based Azomethines as a Hole Transport Materials: Thermal, Optical and Electrochemical Properties. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1333–1346.
8. Sek, D.; Bijak, K.; **Grucela-Zajac, M.**; Filapek, M.; Skorka, L.; Siwy, M.; Janeczek, H.; Schab-Balcerzak, E. Synthesis and Study on the Light Absorbing , Emitting , Redox and Electrochromic Properties of Azines and Polyazines with Thiophene Units. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1623–1635.
9. Iwan, A.; Palewicz, M.; Krompiec, M.; **Grucela-Zajac, M.**; Schab-Balcerzak, E.; Sikora, A. Synthesis, Materials Characterization and Opto(electrical) Properties of Unsymmetrical Azomethines with Benzothiazole Core. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *97*, 546–555.
10. **Grucela-Zajac, M.**; Filapek, M.; Skorka, L.; Gasiowski, J.; Glowacki, E. D.; Neugebauer, H.; Schab-Balcerzak, E. Thermal, Optical, Electrochemical, and



- Electrochromic Characteristics of Novel Polyimides Bearing the Acridine Yellow Moiety. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 221–234.
11. Bijak, K.; Janeczek, H.; **Grucela-Zajac, M.**; Schab-Balcerzak, E. New Room-Temperature Thermotropic Perylene-Based Bisimides: Synthesis, Liquid Crystalline, Light-Emitting and Electrochemical Properties. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 1042–1050.
  12. Bijak, K.; **Grucela-Zajac, M.**; Janeczek, H.; Wiacek, M.; Schab-Balcerzak, E. New Azomethine-Phthalic Diimides: Synthesis and Thermal, Optical and Electrochemical Characterization. *Synth. Met.* **2013**, *175*, 146–154.
  13. Iwan, A.; Schab-Balcerzak, E.; **Grucela-Zajac, M.**; Skorka, L. Optical Properties of Unsymmetrical Azomethines with One Imine Bonds. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *117C*, 152–157.
  14. Iwan, A.; Schab-Balcerzak, E.; **Grucela-Zajac, M.**; Skorka, L. Structural Characterization, Absorption and Photoluminescence Study of Symmetrical Azomethines with Long Aliphatic Chains. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1058*, 130–135.
  15. Sek, D.; Siwy, M.; Bijak, K.; **Grucela-Zajac, M.**; Malecki, G.; Smolarek, K.; Bujak, L.; Mackowski, S.; Schab-Balcerzak, E. Comparative Studies of Structural, Thermal, Optical, and Electrochemical Properties of Azines with Different End Groups with Their Azomethine Analogues toward Application in (opto)electronics. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10320–10332.
  16. Madej, M.; **Grucela-Zajac, M.**; Bijak, K.; Schab-Balcerzak, E. Nowe Poliazometyny Zawierające Grupy Naftalenowe. w *Modyfikacja Polimerów Stan i Perspektywy w roku 2013*; wyd. TEMPO s.c.: Wrocław, **2013**; pp. 120–126.
  17. **Grucela-Zajac, M.**; Filapek, M.; Skorka, L.; Bijak, K.; Smolarek, K.; Mackowski, S.; Schab-Balcerzak, E. Photophysical, Electrochemical and Thermal Properties of New (co)polyimides Incorporating Oxadiazole Moieties. *Synth. Met.* **2014**, *188*, 161–174.
  18. Iwan, A.; Boharewicz, B.; Tazbir, I.; Sikora, A.; Schab-Balcerzak, E.; **Grucela-Zajac, M.**; Skorka, L. Structural and Electrical Properties of Mixture Based on P3HT:PCBM and Low Band Gap Naphthalene Diimide-Imines. *Synth. Met.* **2014**, *189*, 183–192.
  19. **Grucela-Zajac, M.**; Bijak, K.; Kula, S.; Filapek, M.; Wiacek, M.; Janeczek, H.; Skorka, L.; Gasiorowski, J.; Hingerl, K.; Sariciftci, N. S.; Nosidlak, N.; Lewinska, G.; Sanetra, J.; Schab-Balcerzak, E. (Photo)physical Properties of New Molecular Glasses End-Capped with Thiophene Rings Composed of Diimide and Imine Units. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 13070–13086.
  20. **Grucela-Zajac, M.**; Bijak, K.; Zaleckas, E.; Grigalevicius, S.; Wiacek, M.; Janeczek, H.; Schab-Balcerzak, E. Electronic and Thermal Properties of Compounds Bearing Diimide, Azomethine and Triphenylamine Units. *Opt. Mater.* **2014**, *37*, 543–551.
  21. Bijak, K.; Sek, D.; Siwy, M.; **Grucela-Zajac, M.**; Janeczek, H.; Wiacek, M.; Malecki, G.; Schab-Balcerzak, E. Spectral, Electrochemical and Thermal

Characteristics of Glass Forming Hydrazine Derivatives. *Opt. Mater.* **2014**, *37*, 498–510.

22. **Grucela-Zajac, M.**; Schab-Balcerzak, E. Nowe Polimery Zawierające Pierścienie Imidowe Dla Zastosowań W Optoelektronice. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* **2014**, *3*, 64–66.

## 9.2. Wykaz prezentacji konferencyjnych

### Komunikaty ustne

1. M. Grucela-Zajac, E. Schab-Balcerzak, Nowe polimery zawierające pierścienie imidowe. XX Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, 11-14.09.2011, Wrocław;
2. M. Grucela-Zajac, E. Schab-Balcerzak, Azometinonaftalenodiimidy – nowe półprzewodniki organiczne. 29 Zjazd Wiosenny SSPTChem, 18-22.04.2012, Łazy;
3. M. Grucela-Zajac, E. Schab-Balcerzak, Poliimidy – wpływ budowy chemicznej na wybrane właściwości fizyczne. 55 Zjazd PTChem i SITPChem, 16-20.09.2012, Białystok;

### Postery

1. M. Filapek, I. Grudzka, S. Kula, M. Krompiec, Ł. Skórka, **M. Grucela**, H. Ignasiak, M. Łapkowski, S. Krompiec, Synthesis of bithiophene monomers for conducting polymers via Stille and Sonogashira coupling. 17th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HOMOGENEOUS CATALYSIS, 4-9 lipca 2010, Poznań;
2. **M. Grucela**, M. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, New aliphatic-aromatic liquid crystalline polyimide. 28 Zjazd wiosenny SSPTChem, 13-17.04.2011, Murzasichle;
3. **M. Grucela-Zajac**, M. Krompiec, A. Niestrój, E. Schab-Balcerzak, New thermal resistant and soluble organic compound as material for (opto)electronics. Polymers on the Odra River, 6-7.07.2011, Opole;
4. M. Krompiec, **M. Grucela**, E. Schab-Balcerzak, Electronic and thermal properties of low band-gap copolymers of triarylamine and naphthalenediimide. 12th International Conference Electronic and Related Properties of Organic Systems (ERPOS-12), 11-13.07.2011, Wilno;
5. **M. Grucela-Zajac**, M. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, Nowe poliimidy sześciocłonowe jako potencjalne materiały dla optoelektroniki. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa Studentów i Doktorantów KRYSTAŁKI MOLEKULARNE 2011, 21-23.09.2011, Wrocław;
6. **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, Azometinonaftalenodiimidy – potencjalne materiały dla optoelektroniki. XVIII Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne 2012”, 10-14.09.2012, Gdańsk;

7. K. Bijak, **M. Grucela-Zajac**, S. Kula, E. Schab-Balcerzak, Synteza i charakterystyka azometinodiimidów zawierających pierścienie tiofenowi. 55 Zjazd PTChem i SITPChem, 16-20.09.2012, Białystok;
8. **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, Optoelektronika – nowe materiały, nowe możliwości. „Pomiędzy Naukami” I Ogólnopolska Konferencja Studentów i doktorantów, 05.10.2012, Chorzów;
9. **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, J. Gasiorowski, The alternating donor-acceptor compounds consist of naphthalene diimide, imine and triphenylamine units. Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics, WOREN, 17-21.02.2013, Złockie;
10. K. Bijak, **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, Thermal, optical and electrochemical properties of azines and polyazines with thiophene units. Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics, WOREN, 17-21.02.2013, Złockie;
11. M. Madej, **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, Nowe (poli)azometiny zawierające grupy tiofenowi. 30 Zjazd wiosenny SSPTChem, 11-14.04.2013, Przewież;
12. **M. Grucela-Zajac**, J. Gasiorowski, E. D. Glowacki, D. H. Apaydin, N. S. Sariciftci, E. Schab-Balcerzak, New azomethines consisting of thiophene and triphenylamine units for photovoltaic application. Solar Energy for World Peace, 17-19.08.2013, Stanbuł;
13. M. Madej, **M. Grucela-Zajac**, K. Bijak, E. Schab-Balcerzak, Nowe poliazometiny zawierające grupy naftalenowe. XXI Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, 17-20.09.2013, Kudowa Zdrój;
14. **M. Grucela-Zajac**, S. Kula, E. Schab-Balcerzak, Nowe azometinonaftalenodiimidy dla zastosowań w optoelektronice. Pomiędzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików, II Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów, 27.09.2013, Chorzów;
15. M. Madej, **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, Synteza i charakterystyka nowych poliazometin zawierających pochodną karbazolu. Pomiędzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików, II Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów, 27.09.2013, Chorzów;
16. **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, Nowe poliazometiny zawierające pierścienie tiofenowe dla zastosowań w fotowoltaice. II Konferencja z cyklu Innowacje w Elektrotechnice, Fotowoltaika: od syntezy do konstrukcji ogniwa słonecznego, 22.10.2013, Wrocław;
17. K. Bijak, **M. Grucela-Zajac**, E. Schab-Balcerzak, Synteza i charakterystyka termotropowych diimidów perylenowych dla zastosowań w ogniwach słonecznych. II Konferencja z cyklu Innowacje w Elektrotechnice, Fotowoltaika: od syntezy do konstrukcji ogniwa słonecznego, 22.10.2013, Wrocław.

### **9.3. Nagrody i wyróżnienia**

1. Nagroda za najlepszy poster na I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej Studentów i Doktorantów Kryształki Molekularne 2011;
2. III nagroda za poster na XVIII Ogólnopolskiej Konferencji „Kryształy Molekularne 2012”.