



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

Title: Otrzymanie i badania fizykochemiczne związków z układami wiązań π -sprzężonych projektowanych do potencjalnych zastosowań w organicznej elektronice

Author: Sonia Kotowicz

Citation style: Kotowicz Sonia. (2019). Otrzymanie i badania fizykochemiczne związków z układami wiązań π -sprzężonych projektowanych do potencjalnych zastosowań w organicznej elektronice. 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
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Otrzymanie i badania fizykochemiczne związków
z układami wiązań π -sprzężonych
projektowanych do potencjalnych zastosowań
w organicznej elektronice**

mgr inż. Sonia Kotowicz

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

Katowice 2019

Pragnę serdecznie podziękować

*Pani prof. dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak za opiekę naukową,
cierpliwość, wyrozumiałość, nieocenioną pomoc oraz za możliwość
realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej*

*Pani dr inż. Barbarze Hajduk oraz Pani dr Marzenie Gruceli za wiarę we mnie,
wsparcie, długie owocne rozmowy oraz wspólną pracę*

*Pani mgr inż. Katarzynie Bijak oraz dr Annie Jarczyk-Jędryce za ciepłe przyjęcie
oraz wspólną pracę w Zakładzie Chemii Polimerów Instytutu Chemii
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach*

*Pani dr Anecie Słodek, Panu dr Sławomirze Kuli oraz Panu dr inż. Mateuszowi
Korcowi za syntezę części związków użytych w niniejszej rozprawie doktorskiej*

*Pani dr inż. Sylwii Golbie oraz Panu dr Michałowi Filapkowi za wykonanie części
pomiarów elektrochemicznych oraz pomoc przy ich wykonywaniu*

*Panu prof. UŚ dr hab. Janowi Małeckiemu za przeprowadzenie
badań obliczeniowych DFT*

*Pani dr Karolinie Smolarek oraz Panu prof. dr hab. Sebastianowi Maćkowskiemu
za pomiary elektroluminescencyjne*

*Pani dr inż. Marioli Siwy oraz dr Henrykowi Janeczki za wykonanie pomiarów
analizy elementarnej oraz pomiarów DSC*

*Pracownikom oraz doktorantom Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach za pomoc przy wykonywaniu potrzebnych pomiarów*

Mamie, która włożyła wiele serca w moje wychowanie oraz edukację

Siostrze, za wielogodzinne rozmowy naukowe

Łukaszowi, za cztery lata wytrwałości i wyrozumiałości

*Pracę dedykuję
siostrze Nicole*

Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń.....	7
Streszczenie.....	10
Abstract.....	11
1. Cel i zakres pracy	12
2. Wprowadzenie	13
3. Część literaturowa	15
3.1. Półprzewodniki organiczne	15
3.2. Organiczne diody elektroluminescencyjne	17
3.3. Związki organiczne z układami π -sprzężonymi dla zastosowań w optoelektronice..	21
3.3.1. Pochodne malononitrylu	21
3.3.2. Azometiny.....	36
3.3.3. Pochodne 1,8-naftalimidu	48
4. Część badawcza	56
4.1. Pochodne malononitrylu	60
4.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna	60
4.1.2. Właściwości termiczne.....	66
4.1.3. Właściwości elektrochemiczne.....	69
4.1.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis	72
4.1.5. Właściwości elektroluminescencyjne.....	90
4.1.6. Podsumowanie.....	95
4.2. Azometiny.....	98
4.2.1. Azometiny z jednym wiązaniem iminowym	98
4.2.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna	98
4.2.1.2. Wiązania wodorowe.....	102
4.2.1.3. Właściwości termiczne.....	105
4.2.1.4. Właściwości elektrochemiczne.....	107
4.2.1.5. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis	109
4.2.1.5.1. Właściwości optyczne azometin AzTc.....	109
4.2.1.5.2. Właściwości optyczne azometin AzTh-1 – AzTh-4	114
4.2.1.6. Właściwości elektroluminescencyjne.....	121
4.2.1.7. Podsumowanie.....	125
4.2.2. Azometiny z dwoma wiązaniami iminowymi	127
4.2.2.1. Synteza i charakterystyka strukturalna	127
4.2.2.2. Właściwości termiczne.....	131

4.2.2.3. Właściwości elektrochemiczne.....	134
4.2.2.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis	137
4.2.2.5. Właściwości elektroluminescencyjne.....	149
4.2.2.6. Podsumowanie.....	154
4.3. Azometinoimidy	155
4.3.1. Azometinoimidy z jednym wiązaniem iminowym	155
4.3.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna	155
4.3.1.2. Właściwości termiczne.....	158
4.3.1.3. Właściwości elektrochemiczne.....	162
4.3.1.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis	166
4.3.1.5. Właściwości elektroluminescencyjne.....	178
4.3.1.6. Podsumowanie.....	184
4.3.2. Azometinoimidy z dwoma wiązaniami iminowymi.....	185
4.3.2.1. Synteza i charakterystyka strukturalna	185
4.3.2.2. Właściwości termiczne.....	186
4.3.2.3. Właściwości elektrochemiczne.....	188
4.3.2.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis	190
4.3.2.5. Właściwości elektroluminescencyjne.....	197
4.3.2.6. Podsumowanie.....	200
5. Część eksperymentalna	202
5.1. Metody eksperymentalne	202
5.2. Przygotowanie warstw i blend	204
5.3. Przygotowanie organicznych diod elektroluminescencyjnych.....	204
5.4. Obliczenia teoretyczne	205
5.5. Odczynniki i rozpuszczalniki.....	205
5.6. Synteza amin.....	207
5.7. Synteza pochodnych malononitrylu.....	208
5.8. Synteza azometin	214
5.8.1. Synteza azometiny AzTc -1.....	214
5.8.2. Synteza azometin AzTc -2 i AzTc -3.....	214
5.8.3. Synteza azometin AzTh	216
5.8.3.1. Synteza azometin AzTh-1 – AzTh-8.....	216
5.8.3.2. Synteza azometin AzTh-9, AzTh-13 i AzTh-14.....	220
5.8.3.3. Synteza azometin AzTh-10 i AzTh-11.....	221
5.8.3.4. Synteza azometiny AzTh-12	222

5.9. Synteza azometinoimidów	222
5.9.1. Synteza azometinoimidów AzNI.....	222
5.9.2. Synteza azometinoimidów AzDNI.....	229
6. Podsumowanie oraz wnioski.....	232
7. Literatura.....	239
8. Spis rysunków.....	246
9. Spis tabel.....	249
10. Dorobek naukowy.....	252
10.1. Publikacje naukowe wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej.....	252
10.2. Publikacje inne	253
10.3. Konferencje naukowe.....	255
10.3.1. Prezentacje ustne	255
10.3.2. Prezentacje plakatowe	255
10.4. Patenty	256
10.5. Udział w projektach naukowych	256
10.6. Stypendia oraz wyróżnienia.....	256

Wykaz skrótów i oznaczeń

A	– akceptor
AIE	– emisja indukowana agregacją
ABTC	– 6-amino-2-(2,2'-bitiofeno)-4-fenylchinolina
ANI	– N-heksylo-3-amino-1,8-naftalimid
Az	– azometina
BCP	– 2,9-dimetylo-4,7-bifenylo-1,10-fenantrolina
Bu₄NPF₆	– heksafluorofosforan tetrabutylamonu
CBP	– 4,4'-bis(N-karbazolilo)-1,1'-bifenyl
CDCl₃	– chloroform deuterowany
CHCl₃	– chloroform
CT	– przeniesienie ładunku
CuPc	– ftalocyjanina miedzi (II)
CV	– woltamperometria cykliczna
D	– donor
DAT	– 2,5-diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego
DMA	– N,N-dimetyloacetamid
DMF	– N,N-dimetyloformamid
DMSO	– dimetylosulfotlenek
DMSO-d₆	– dimetylosulfotlenek deuterowany
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa
DTG	– krzywa różniczkowa termograwimetryczna
EA	– powinowactwo elektronowe [eV]
E_g	– przerwa energetyczna [eV]
EL	– elektroluminescencja
E_{utl(onset)}	– potencjał początku procesu utleniania [V]
E_{red(onset)}	– potencjał początku procesu redukcji [V]
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni
F₄TCNQ	– (2,3,5,6-tetrafluoro-2,5-cykloheksadieno-1,4-diylieno)dimalononitryl
GC	– elektroda węglowa

HOMO	– najwyższy obsadzony orbital molekularny [eV]
I_{ELmaks}	– najwyższa wartość intensywności elektroluminescencji [zliczenia]
I_{ELmin}	– intensywność elektroluminescencji dla napięcia minimalnego U _{EL} [zliczenia]
IP	– potencjał jonizacji [eV]
ITO	– tlenku indu (III) i cyny (IV)
KBr	– bromek potasu
L	– luminancja [cd/m ²]
Liq	– 8-chinolinolan litu
LUMO	– najniższy nieobsadzony orbital molekularny [eV]
NMP	– N-metylopirolidon
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
NPB	– N,N'-bis(naftalen-1-ylo)-N,N'-bis(fenylo)benzydyna
OLED	– organiczna dioda elektroluminescencyjna
OPV	– organiczne ogniwo fotowoltaiczne
PBD	– 2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenilo)-1,3,4-oksadiazol
PCBM	– pochodna fluorenu C ₆₁ podstawiona estrem butylowym kwasu masłowego
PEDOT:PSS	– poli-3,4-etylenodiodioksytiofen:polistyren sulfonowany
PFN	– poli-[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetyloamino)propylo)-2,7-fluoreno)-2,7-(9,9-dioctylofluorek)]
PL	– fotoluminescencja
PMMA	– poli(metakrylan metylu)
Pt	– platyna
PVK	– poli(N-winyłkarbazol)
TGA	– analiza termogravimetryczna
T_g	– temperatura zeszklenia [°C]
T_{5%}	– temperatura 5% ubytku masy [°C]
T_t	– temperatura topnienia [°C]
T_k	– temperatura krystalizacji [°C]
TCSPC	– metoda czasowo-skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu
TCTA	– tris(4-karbazolo-9-ylofenylo)amina
TFA	– kwas trifluorooctowy

TLC	– cienkwarstwowa chromatografia
TMS	– tetrametylosilan
TPBI	– 2,2',2''-(1,3,5-benzenotriol)-tris(1-fenylo-1-H-benzimidazol)
TPA	– tryfenyloamina
TPD	– N,N'-bis(3-metylofenylo)-N,N'-bifenylobenzodyna
UV-Vis	– zakres nadfioletu i promieniowania widzialnego
U_{EL}	– napięcie minimalne dla widocznej elektroluminescencji [V]
U_{ELmaks}	– napięcie dla najwyższej wartości intensywności elektroluminescencji [V]
WCN	– pochodne malononitrylu
ϵ	– stała dielektryczna (przenikalność elektryczna)
Φ_{PL}	– wydajność kwantowa fotoluminescencji [%]
τ_{PL}	– czas zaniku fluorescencji [ns lub μ s]
λ_{EL}	– długość fali w maksimum pasma elektroluminescencji [nm]
λ_{em}	– długość fali w maksimum pasma emisji promieniowania UV-Vis [nm]
λ_{maks}	– długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-Vis [nm]
λ_{wzb}	– długość fali wzbudzenia [nm]
ϵ	– molowy współczynnik absorpcji [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
$\Delta\nu$	– przesunięcia Stokesa [nm lub cm^{-1}]

Streszczenie

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie związków małowymiarowych zawierających układy wiązań π -sprzężonych oraz zbadanie zależności między ich budową chemiczną a wybranymi właściwościami fizycznymi istotnymi z punktu widzenia potencjalnej aplikacji w organicznej optoelektronice. W ramach pracy otrzymano i zbadano 57 związków, które można podzielić na trzy grupy, a mianowicie pochodne malononitrylu, azometiny oraz azometinoimidy. W celu przeprowadzenia badań właściwości termicznych, czyli stabilności termicznej oraz temperatur przejść fazowych i temperatury zeszklenia zastosowano odpowiednio, analizę termogravimetryczną (TGA) oraz różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Właściwości absorpcyjne i fotoluminescencyjne (PL) w zakresie UV-Vis badano w roztworze oraz ciele stałym w postaci warstw i blend (z PMMA i / lub z PVK i / lub z PVK : PBD). Za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) wyznaczano potencjały jonizacji i powinowactwa elektronowego oraz obliczono przerwę energetyczną. Związki o odpowiednich właściwościach wykorzystano do zweryfikowania ich zdolności do elektroluminescencji (EL) w diodach elektroluminescencyjnych (OLED), gdzie pełniły rolę warstwy emisyjnej lub jej komponentu.

W pracy po raz pierwszy wykazano zdolność do elektroluminescencji azometin (ze strukturą tiofenu i fluorenu oraz z podstawnikiem N-fenylopirolidynowym) oraz azometinoimidów (z pochodną karbazolu, benzoindolu, fenantrenu). W przypadku pochodnej malononitrylu z trifenyloaminą i czterema grupami -CN oraz azometinoimidów z fenantrenem i bifenylem stwierdzono, że zwiększenie ich zawartości z 2 do 15 % wag. w matrycy PVK : PBD powoduje wzrost intensywności EL, a w przypadku azometinoimidów również zmianę barwy światła emitowanego przez diodę. Niektóre z badanych azometin wykazywały fotoluminescencję z stanu singletowego S_2 , co do tej pory nie było opisane w literaturze dla tej grupy związków.

Podsumowując, spośród badanych związków, biorąc pod uwagę właściwości EL, na uwagę zasługują pochodne malononitrylu ze strukturą karbazolu i trifenyloaminy, azometiny zawierające fluoren i dwie grupy N-fenylopirolidynowe oraz azometinoimidy z pochodną karbazolu, trifenyloaminy, fenantrenu oraz z bifenylem, jako związki o obiecujących właściwościach do dalszych badań aplikacyjnych.

Badania prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej mają charakter badań podstawowych i przyczyniają się do znacznego rozszerzenia wiedzy dotyczącej wybranych grupy związków. Przeprowadzane badania pozwalają na oszacowanie przydatności otrzymanych związków dla potencjalnych zastosowań. Ponadto, ustalone zależności mogą być pomocne przy projektowaniu nowych materiałów o odpowiednich właściwościach dla zastosowań w optoelektronice organicznej.

Abstract

The aim of the doctoral thesis was to obtain low molecular weight compounds with systems of π -conjugated bonds and examine the relationship between their chemical structure and selected physical properties important from the point of view of a potential application in organic optoelectronics. In the frame of work, 57 compounds were obtained and investigated. They can be divided into three groups, namely derivatives of malononitrile, azomethines, and azomethineimides. To study thermal properties of the synthesized compounds, that is, thermal stability and temperature of phase transitions and glass transition temperature, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were applied, respectively. Absorption and photoluminescence properties (PL) in the UV-Vis range were investigated in solution and solid state in the form of films and blends (with PMMA and/or with PVK and/or with PVK: PBD). Cyclic voltammetry (CV) was used to estimate the ionization and electron affinity potentials and the energy band gap. Compounds with appropriate properties were selected to verify their electroluminescence (EL) capability in light emitting diodes (OLED), where they acted as the emission layer or its component.

In this Ph.D. work, for the first time, the electroluminescence of azomethines (with the structure of thiophene and fluorene and with the N-phenylpyrrolidine substituent) and azomethineimides (containing a derivative of carbazole, benzoindole, phenanthrene) was demonstrated. It was found that increase of malononitrile derivative with triphenylamine and four CN groups and azomethineimides with phenanthrene and biphenyl, content from 2 to 15 wt. % in the PVK: PBD matrix raises the intensity of EL. Moreover, in the case of azomethineimides also change of color of the light emitted by the diode was observed. Some of the azomethines tested exhibited photoluminescence from the S_2 singlet state, which has not been described so far in the literature for this group of compounds.

In summary, taking into account the EL properties of the tested compounds, the attention should be paid on the malononitrile derivatives containing carbazole and triphenylamine structure, azomethines with fluorene and two N-phenylpyrrolidine groups and azomethineimides bearing a carbazole, triphenylamine, phenanthrene and biphenyl derivative, which seems to be the most promising for further application investigations.

The investigations conducted within the framework of the Ph.D. thesis are basic research and contribute to a significant extension of knowledge concerning the selected types of compounds. The carried out research let to evaluate synthesized compounds ability for potential applications. Moreover, the found dependencies may help to design new materials with appropriate properties for applications in organic optoelectronics.

1. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej jest otrzymanie przetwarzalnych związków małowcząsteczkowych z układami wiązań π -sprzężonych oraz poznanie wpływu wybranych elementów strukturalnych na określone właściwości fizykochemiczne, decydujące o możliwościach zastosowania w organicznej optoelektronice. Związki zaprojektowano w celu określenia wpływu wybranych elementów strukturalnych o charakterze elektronoakceptorowym lub/i elektronodonorowym na właściwości termiczne, elektrochemiczne oraz optyczne, co może umożliwić w konsekwencji optymalizację właściwości syntezowanych materiałów do konkretnych zastosowań. Obiektem badań są trzy grupy związków, a mianowicie cząsteczki zawierające (i) wiązanie/a winylowe i elektronoakceptorowe grupy nitrylowe – pochodne malononitrylu, (ii) wiązanie/a iminowe – azometiny oraz (iii) wiązanie/a iminowe i strukturę imidu naftenowego – azometinoimidy. Cel pracy obejmuje także przeprowadzenie wstępnych prób wykorzystania wytypowanych związków do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych.

Zakres pracy obejmował:

- otrzymanie związków małowcząsteczkowych o zaprojektowanej budowie chemicznej oraz potwierdzenie ich struktury za pomocą konwencjonalnych technik spektralnych, takich jak: magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), analiza spektroskopowa w podczerwieni (FTIR) oraz analiza elementarna,
- zbadanie wybranych właściwości fizykochemicznych, w tym: rozpuszczalności, właściwości termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i analizy termogravimetrycznej (TGA), właściwości optycznych w roztworze oraz w ciele stałym w postaci warstw i blend na szkło (absorpcji oraz fotoluminescencji w zakresie UV-Vis) oraz potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego metodą woltamperometrii cyklicznej (CV),
- przygotowanie diod elektroluminescencyjnych w celu wstępnej weryfikacji zdolności wyselekcjonowanych związków do emisji światła pod wpływem napięcia zewnętrznego, w ramach współpracy z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze oraz Uniwersytetem Mikołaja Kopernika w Toruniu.

2. Wprowadzenie

Odkrycie związków organicznych wykazujących właściwości półprzewodnikowe otworzyło nowe możliwości rozwoju elektroniki. Istotną zaletą półprzewodników organicznych jest praktycznie nieograniczona możliwość modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych poprzez odpowiednie zaprojektowanie budowy chemicznej. Nie można również pominąć łatwości ich integracji w przyrządach wynikającą z możliwości osadzania na dowolnych podłożach i dużych powierzchniach przy wykorzystaniu różnorodnych i stosunkowo tanich metod.

Pomimo faktu, że półprzewodniki organiczne znane były od dawna to zainteresowanie nimi było niewielkie. Generowanie ładunków elektrycznych w związkach organicznych pod wpływem naświetlania zaobserwowano już w 1839 roku, ale dopiero w 1905 roku zostało to wyjaśnione przez A. Einsteina na gruncie założeń mechaniki kwantowej ^[1]. W kolejnych latach zaobserwowano przewodnictwo elektryczne antracenu a następnie jego luminescencję pod wpływem przyłożonego napięcia ^[2,3]. Odkrycie właściwości przewodzących domieszkowanego poliacetyleny, za które twórcy w 2000 roku otrzymali nagrodę Nobla, stało się kolejnym krokiem milowym w badaniach półprzewodników organicznych ^[4]. Przełomem w badaniach aplikacyjnych były pierwsze działające przyrządy oparte na związkach organicznych, czyli dioda elektroluminescencyjna (OLED, ang. *organic light emitting diode*) i ogniwo fotowoltaiczne (OPV, ang. *organic photovoltaic cells*) opisane w latach 80-tych XX przez Tanga i współpracowników. Dwuwarstwowe ogniwo OPV otrzymano na bazie błękitu ftalocyjaninowego oraz pochodnej diimidu perylenowego ^[5]. Rok później otrzymano diodę OLED, emitującą światło zielone, opartą na chelatowych związkach glinu ^[6]. Kolejnym krokiem było zastosowanie polifenylenowinyleny jako warstwy aktywnej diody elektroluminescencyjnej ^[7].

Półprzewodniki organiczne cieszą się w ostatnich dekadach szczególnym zainteresowaniem ze względu na szerokie możliwości ich zastosowania np. w diodach elektroluminescencyjnych, tranzystorach polowych i ogniwach fotowoltaicznych. Pomimo znacznego postępu, jaki dokonał się w dziedzinie elektroniki organicznej i komercyjnych zastosowań tego typu materiałów, wiele problemów związanych z ich przetwarzaniem, efektywnością i stabilnością pozostaje nadal nierozwiązanych. Otrzymanie przetwarzalnych związków organicznych o odpowiednich właściwościach termicznych, optycznych, elektrochemicznych oraz ustalenie zależności pomiędzy ich

budową chemiczną a właściwościami decydującymi o możliwości zastosowań jest ważnym aspektem badań podstawowych w kierunku organicznej elektroniki. Intensywny rozwój tej dziedziny nauki i technologii stymuluje do poszukiwań nowych materiałów o odpowiednich właściwościach jak i nowych rozwiązań technologicznych. Dlatego też synteza nowych półprzewodników jest jednym z aktualnych kierunków rozwoju elektroniki organicznej. W wielu grupach badawczych trwają intensywne prace poświęcone opracowaniu nowych i stabilnych półprzewodników organicznych ^[8]. Obserwuje się światową tendencję poszukiwania związków małowymiarowych, ponieważ w stosunku do polimerów charakteryzują się zdefiniowaną budową chemiczną oraz brakiem problemów z ustaleniem mas cząsteczkowych. Wśród tego typu materiałów, czyli cząsteczek zawierających sprzężony układ wiązań wielokrotnych, interesującą grupę stanowią związki zawierające takie elementy strukturalne jak pierścienie imidowe i tiofenowe, a także wiązania iminowe, czy też winylowe. Obecność powyższych elementów strukturalnych pozwala na otrzymanie związków donorowo – akceptorowych o niskiej wartości przerwy energetycznej, umożliwiając uzyskanie przewodnictwa elektrono-dziurowego w materiale. Związki zawierające wymienione elementy strukturalne są przedmiotem badań w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Wyniki z przeprowadzonych badań mają charakter podstawowy. Jednakże, ustalone zależności mogą pozwolić na zaprojektowanie i otrzymanie nowych materiałów o odpowiednich właściwościach dla potencjalnych zastosowań w optoelektronice organicznej.

3. Część literaturowa

3.1. Półprzewodniki organiczne

Półprzewodniki organiczne to związki małowcząsteczkowe oraz polimery, w których występuje układ naprzemiennych wiązań pojedynczych i podwójnych umożliwiający transport nośników ładunku. Taki układ wiązań nazywamy wiązaniami sprzężonymi. Związki małowcząsteczkowe z wiązaniami π -sprzężonymi będące alternatywą dla związków nieorganicznych z szerokim wachlarzem modyfikacji struktury stały się tematem badawczym wielu zespołów naukowych [8-10]. Półprzewodniki organiczne dla zastosowań w organicznej elektronice posiadające wiązania π -sprzężone można podzielić na układy zawierające w swojej budowie (i) podwójne wiązania węgiel-węgiel, (ii) pierścień heterocykliczny, (iii) pierścień aromatyczny oraz (iv) związki mieszane. Właściwości przewodzące mogą wykazywać również związki z wiązaniami wodorowymi (np. indygo) [11,12]. Wiązania podwójne (np. C=C) tworzą się w wyniku hybrydyzacji sp^2 , czyli w wyniku uśrednienia dwóch orbitali p oraz jednego orbitalu s, tworząc wiązanie σ [9]. Boczne nakładanie się orbitali atomowych typu p_z (prostopadłych do płaszczyzny orbitali sp^2) dwóch sąsiednich atomów prowadzi do powstania dwóch orbitali molekularnych typu π (wiązania π). Powstają orbitale: (i) wiążący π , który jest obsadzony elektronami (o mniejszej energii) oraz (ii) antywiązący π^* , który jest nieobsadzony elektronami (o większej energii). Chmura elektronów w tym przypadku zlokalizowana jest poza osią łączącą jądra sąsiednich atomów. Orbital wiążący o mniejszej energii nazywany jest poziomem HOMO (ang. *highest occupied molecular orbital*), natomiast orbital antywiązący o większej energii nazywany jest poziomem LUMO (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*) [13].

Poziom HOMO oraz poziom LUMO w związkach organicznych jest odpowiednikiem pasma walencyjnego oraz pasma przewodnictwa w związkach nieorganicznych. W związkach organicznych jak i nieorganicznych, poziomy HOMO i LUMO oraz pasma walencyjne i przewodnictwa mogą być oddzielone przerwą energetyczną E_g (ang. *energy band gap*). Przy braku przerwy energetycznej, czyli nachodzeniu na siebie pasma walencyjnego oraz pasma przewodnictwa lub częściowego zapełnienia pasma przewodnictwa, można mówić o przewodnikach. Natomiast, szerokość przerwy energetycznej pozwala nam określić czy mamy do czynienia z półprzewodnikiem czy izolatorem. W półprzewodniku dostarczenie odpowiedniej energii (większej lub równej przerwie energetycznej) umożliwia

przeniesienie elektronów z pasma walencyjnego (w związkach organicznych z poziomem HOMO) do pasma przewodnictwa (w związkach organicznych na poziomie LUMO). Tymczasem w izolatorze szerokość przerwy energetycznej jest tak duża, że przeniesienie elektronu jest niemożliwe^[11,14].

Ze względu na małą ruchliwość ładunków oraz prawie całkowite obsadzenie pasma walencyjnego w związkach organicznych ich zdolność do przewodzenia prądu jest niska. Zwiększenie przewodnictwa można otrzymać na drodze domieszkowania, które ma miejsce dzięki częściowej redukcji (n-domieszkowanie) lub utlenianiu (p-domieszkowanie). Domieszkowanie może odbywać się na drodze reakcji chemicznej z przeniesieniem ładunku (np. parami I₂) oraz elektrochemicznej^[12,15]. Domieszkowanie półprzewodników ma na celu wprowadzenie nadmiarowych nośników ładunku zapewniając przewodzenie prądu elektrycznego, a w następstwie pozwalając na ich integrację w przyrządach optoelektronicznych. Zwiększenie ilości wiązań sprzężonych (np. w polimerach) również może prowadzić do wzrostu wartości przewodnictwa elektrycznego, jednakże nie jest to metoda poprawiająca ściśle właściwości elektryczne, a jedynie pozwala na stworzenie dogodnych warunków dla transportu nośników.

Półprzewodniki, ze względu na rodzaj transportowanego ładunku można podzielić na (i) półprzewodniki typu *n* (przewodzące elektrony), (ii) półprzewodniki typu *p* (przewodzące dziury) oraz (iii) półprzewodniki typu *p-n* (ambipolarne). Półprzewodniki transportujące elektrony są ich akceptorami, ulegają łatwo reakcji redukcji, a co za tym idzie w paśmie przewodnictwa pojawiają się elektrony. Półprzewodniki transportujące dziury są donorami elektronów, ulegają łatwo reakcji utleniania, powodując usunięcie elektronów z pasma walencyjnego. Półprzewodniki ambipolarne wykazują właściwości donorowe jak i akceptorowe dzięki odpowiednio wysokiemu poziomowi HOMO oraz nisko położonemu poziomowi LUMO. Zatem, w półprzewodnikach typu *n* mamy do czynienia z dużą koncentracją elektronów, natomiast w półprzewodniku typu *p* z dużą koncentracją dziur, będących większościami nośnikami ładunku.

Półprzewodniki organiczne o odpowiednich poziomach HOMO i LUMO, wartości szerokości przerwy energetycznej, wykazujące dobrą stabilność termiczną oraz przetwarzalność mogą stanowić bazę wyjściową do dalszych badań aplikacyjnych w przyrządach optoelektronicznych.

3.2. *Organiczne diody elektroluminescencyjne*

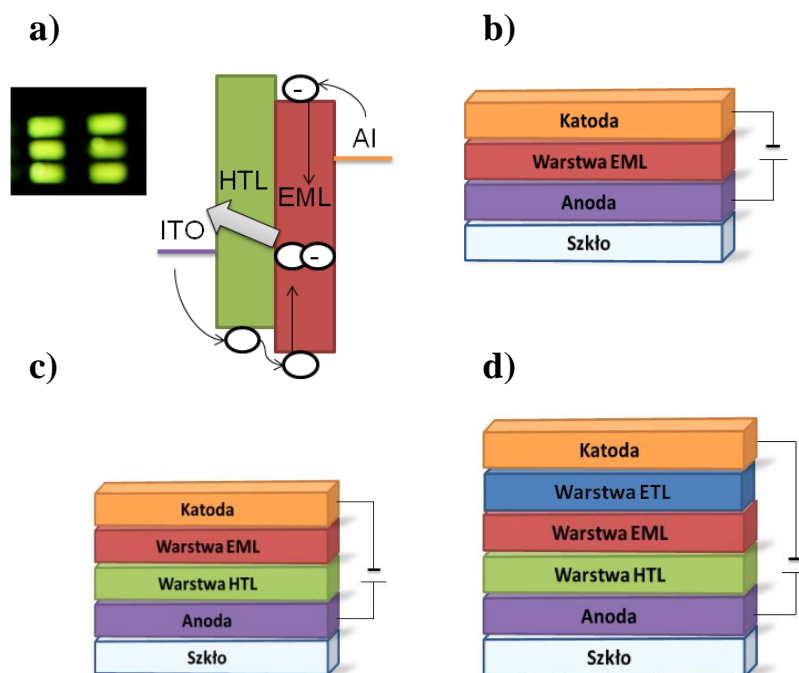
Organiczne diody elektroluminescencyjne opierają się na zjawisku elektroluminescencji, czyli emisji światła pod wpływem przyłożonego napięcia zewnętrznego ^[16]. Zjawisko elektroluminescencji zostało zaobserwowane i opisane przez A. Bernanose, już w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku ^[17]. Dalsze badania pozwoliły na zarejestrowanie elektroluminescencji antracenu przez W. G. Schneidera i W. Helfricha ^[3], a skonstruowanie pierwszej organicznej diody elektroluminescencyjnej przez S. A. Van Slyke'a i C. W. Tanga ^[6] otworzyło nowe możliwości wykorzystania związków organicznych w praktyce. Lata prowadzonych intensywnych badań pozwoliły na zaprojektowanie i otrzymanie odpowiednich materiałów organicznych do konstrukcji OLED. Diody zawierające związki organiczne mają zastosowanie w wyświetlaczach telewizorów, telefonów komórkowych, laptopów, zegarków, tabletów czy lamp samochodowych ^[18,19]. Pomimo znacznego rozwoju technologii OLED nadal istnieje potrzeba poszukiwania stabilnych związków zapewniających bezawaryjność przyrządów przy niskim napięciu pracy.

Związki organiczne mogą pełnić różne funkcje w OLED np. funkcję emitera ^[20]. Warunkiem koniecznym do zdolności do elektroluminescencji jest zdolność do PL. Badanie PL jest dogodną metodą pozwalającą na oszacowanie potencjału aplikacyjnego związków jako emitera w OLED. Fotoluminescencję można badać bez konieczności budowy przyrządu. Cząsteczka podczas procesu pochłaniania energii (absorpcji) z zakresu widzialnego ($\sim 700 - 400$ nm), ultrafioletowego (< 400 nm) czy bliskiej podczerwieni ($\sim 1000 - 700$ nm), przechodzi z stanu podstawowego (S_0) (nie wzbudzonego) do stanu wzbudzonego (S_1 lub S_2 , itd.), o większej energii. Poprzez konwersję wewnętrzną następuje przejście do najniższego stanu wzbudzonego (reguła Kasy), a z niego, do promienistej dezaktywacji stanów wzbudzonych, czyli fluorescencji (PL) lub przejścia międzysystemowego do stanu trypletowego (T_1). Fluorescencja ma miejsce, gdy czas jej trwania mieści się w przedziale $10^{-9} - 10^{-4}$ s, czyli luminofor emituje fale świetlne zaraz lub w krótkim czasie po absorpcji. Proces fosforescencji, zachodzi wolniej, czyli czas jej trwania wynosi więcej niż 10^{-3} s, co związane jest z przejściem $T_1 \rightarrow S_0$ ^[20,21]. Schematyczny opis zachodzących zjawisk, mogących mieć miejsce podczas emisji przedstawia diagram Jabłońskiego ^[22].

Elektroluminescencja (EL) jest wynikiem rekombinacji ekscytonu (utworzenia pary elektron – dziura), podczas wstrzykiwania dziur i elektronów w warstwie emisyjnej

(warstwa *EML*, ang. *emissive layer*)^[23] (rysunek 1a). Para elektron – dziura związana jest oddziaływaniem kulombowskim, a w jej przestrzeni spinowej znajduje się jeden stan singletowy i trzy stany trypletowe, czyli tylko 25 % ekscytonów powoduje emisję fotonu, a 75 % dezaktywację nieemisyjną stanu wzbudzonego^[24]. W celu polepszenia wydajności przyrządów, w warstwach emisyjnych wykorzystuje się cząsteczki o dużym sprzężeniu spin – orbita (np. kompleksy irydu), jako materiały fosforencyjne^[25]. Intensywne badania są również prowadzone nad materiałami organicznymi wykorzystującymi zjawisko termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF, ang. *thermally activated delayed fluorescence*), co w przyszłości może pozwolić na otrzymanie stabilnych układów znacznie poprawiających wydajność diod^[26–28].

Organiczne diody elektroluminescencyjne o najprostszej konstrukcji zbudowane są z metalicznej elektrody (katoda, np. Al), warstwy aktywnej zawierającej półprzewodnik organiczny (warstwa *EML*, ang. *emissive layer*) i elektrody przezroczystej (anoda, np. ITO) (rysunek 1b). Taką konstrukcję diody zaproponowali Tang i Slyke w 1987 roku^[6]. Obecnie, diody posiadają wielowarstwową strukturę, w której znajdują się dodatkowe warstwy transportujące elektrony i dziury (rysunek 1c,d).



Rysunek 1. (a) Zobrazowany schematycznie mechanizm działania diody wraz ze zdjęciem działającego przyrządu (zdjęcie własne) oraz (b-d) schematy przykładowych wielowarstwowo struktur OLED.

Elektroda typu ITO, która posiada dużą wartość pracy wyjścia, pozwala na wstrzykiwanie dziur do warstwy buforującej (np. PEDOT:PSS (poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen:polistyren sulfonowany)) lub wstrzykującej dziury (warstwa *HTL*, ang. *hole-transporting layer*). Warstwa wstrzykująca dziury powinna charakteryzować się znacznym przewodnictwem dziur. Elektryony wstrzykiwane są z katody do warstwy transportującej elektrony, czyli *ETL* (ang. *electron-transporting layer*) lub bezpośrednio do warstwy emisyjnej. Związki w warstwie *ETL* powinny przewodzić tylko elektrony i blokować transport dziur. Kluczowym znaczeniem jest odpowiednie dopasowanie poziomów energetycznych (HOMO oraz LUMO) związków użytych w konstrukcji OLED, zapewniające efektywną rekombinację ekscytonu w warstwie emisyjnej ^[29].

Często w warstwach emisyjnych wykorzystuje się matryce dla emiterów (tzw. *HM*, ang. *host materials*), tworząc struktury gość (emiter) – gospodarz (matryca). Matryce powinny wykazywać dużą ruchliwość ładunku oraz posiadać dopasowane poziomy orbitali molekularnych do emitera. W strukturze gość – gospodarz może nastąpić proces przeniesienia energii, polegający na transferze energii z matrycy, pełniącej funkcję gospodarza, do cząsteczki gościa, w stanie podstawowym ^[30,31]. Proces przeniesienia może zachodzić wg mechanizmu rezonansowego (transfer Förstera) lub wymiennego (Dextera) ^[32]. Powyższe mechanizmy są procesami bezpromienistego przenoszenia energii oraz mogą współistnieć w przypadku bardzo małych odległości między gościem a gospodarzem. Transfer energii Förstera (FRET) jest wynikiem oddziaływań dipol - dipol, może zachodzić pomiędzy gościem a gospodarzem na większych odległościach niż mechanizm wymienny ^[31]. W przypadku transferu energii Dextera odległości pomiędzy gościem a gospodarzem muszą być bardzo małe oraz ich chmury elektronowe wymagają nakładania się ^[33]. W mechanizmie wymiennym dozwolone jest przeniesienie energii tryplet – tryplet, natomiast w mechanizmie rezonansowym singlet – singlet ^[31,34]. Transfer energii Förstera może zachodzić gdy (i) pasmo fotoluminescencyjne pokrywa się z zakresem absorpcji gościa, (ii) zachowany jest warunek odległości ($\leq 10\text{nm}$) oraz (iii) wystarczająco długi czas życia emisji gospodarza ^[34]. Efektywny transfer energii ma miejsce, gdy intensywność emisji gościa w obecności gospodarza rośnie a gospodarza maleje ^[27,34]. Transfer energii Förstera jest wykorzystywany w medycynie czy chemii oraz przy projektowaniu organicznych diod elektroluminescencyjnych ^[35 - 37].

W strukturach OLED może także dochodzić do pułapkowania ładunków, gdzie ekscytony powstają bezpośrednio w fazie gościa. Mechanizm pułapkowania ma miejsce, gdy LUMO gospodarza jest wyżej położone niż LUMO gościa, a HOMO gospodarza jest niżej położone niż HOMO gościa ^[38]. Pułapkowanie ładunków może wygaszać stany wzbudzone i redukować wydajność elektroluminescencji, może również generować nowe ekscytony powodując wzrost emisji ^[39].

W celu oceny pracy diody wykonuje się między innymi pomiary luminancji (L; jednostka cd/m^2), a barwę emitowanego światła przedstawia się na diagramie CIEXYZ, opartym na trójkącie barw Maxwella ^[40]. Rejestrowane są także charakterystyki prądowo – napięciowe (I –U), z których wyznacza się napięcie zapłonu diody oraz zakres napięcia wymaganego dla jej pracy.

3.3. Związki organiczne z układami π -sprzężonymi dla zastosowań w optoelektronice

Przedmiotem pracy doktorskiej są skoniugowane związki małowcząsteczkowe, które można zakwalifikować do półprzewodników tzw. mieszanych, czyli zawierających w swojej strukturze zarówno wiązania podwójne typu węgiel-węgiel czy węgiel-azot oraz pierścienie heterocykliczne i aromatyczne. Związkami należącymi do tej grupy są pochodne malononitrylu, azometiny oraz azometinoimidy. Związki te wybrano do badań z uwagi na (i) zdolność do intensywnej fotoluminescencji w ciele stałym indukowanej agregacją – pochodne malononitrylu, (ii) obecność wiązania iminowego, które jest izoelektryczne do wiązania winylowego, a ich synteza jest przyjazna środowisku – azometiny oraz (iii) właściwości elektronoakceptorowe aromatycznego pierścienia imidowego – azometinoimidy. Dlatego też, przegląd literatury został poświęcony wymienionym grupom związków.

3.3.1. Pochodne malononitrylu

Spośród związków małowcząsteczkowych z wiązaniami winylowymi (C=C) intersującą grupę stanowią pochodne malononitrylu, czyli molekuły zawierające dwie grupy nitrylowe przy atomie węgla o hybrydyzacji sp^2 . Wbudowanie do cząsteczki zawierającej już silnie elektronoakceptorową jednostkę nitrylową, grupy elektronodonorowej prowadzi do otrzymania układów typu akceptor (A) - donator (D) połączonych ze sobą wiązaniem podwójnym typu π , pożądanych do zastosowań w optoelektronice [41-48]. Tego typu związki wykazują dobrą rozpuszczalność i stabilność termiczną [49-51]. Poprzez modyfikacje związane z wyborem elektronodonorora i elektronoakceptora oraz długości układu sprzężonego pomiędzy nimi, można wpływać na właściwości absorpcyjne, emisyjne oraz elektrochemiczne [46]. Należy wspomnieć, że niektóre pochodne malononitrylu są handlowo dostępne jako emitery światła czerwonego, materiały fosforencyjne, czy też związki o przewodnictwie typu *p* (Luminescence Technology Corp., Sigma-Aldrich (Merk), DuPont).

Cenną właściwością związków z grupą nitrylową jest możliwość wykazania wyższej intensywności fotoluminescencji oraz wydajności kwantowej (Φ_{PL}) w ciele stałym, niż w roztworze, dzięki aktywacji stanu wzbudzonego poprzez zatrzymanie rotacji wokół wiązania (emisja indukowana agregacją, ang. *aggregation - induced emission (AIE)*) [52-54]. W roztworach może dochodzić do rotacji wokół wiązań, np. -C-

C-, -C=N- lub -C=C-, prowadząc do dezaktywacji bezpromienistej stanów wzbudzonych. Zatrzymanie tej rotacji, dzięki agregacji, pozwala na emisję promienistą^[55]. Emisję indukowaną agregacją pierwszy raz opisał Tang i współpracownicy w 2001 roku^[50].

W niniejszej rozprawie doktorskiej syntezowano i badano pochodne malononitrylu, które zostały już zaprezentowane przez inne grupy badawcze, aczkolwiek do ich otrzymania w większości przypadków zastosowano bardziej skomplikowane metody, niż sposób ich syntezy opisany w dysertacji oraz w większości były badane pod innym kątem aplikacyjnym. Prezentowany przegląd literaturowy, dotyczący tej grupy związków składa się z dwóch części. Pierwszą część poświęcono pochodnym malononitrylu o takiej samej budowie chemicznej jak w niniejszej pracy doktorskiej (opis w podrozdziale 4.1), a kolejna część dotyczy tej grupy związków dedykowanych zastosowaniu w optoelektronice.

W pracach^[56,57] opisano pochodną malononitrylu zawierającą jako podstawnik N-fenylokarbazol, oznaczoną w rozprawie jako **WCN-1**. Grupa badawcza Y.-G. Wang^[57] syntetyzowała ten związek wykorzystując 4-(9H-karbazolo-9-yl)benzaldehyd, propan-1,3-dinitryl oraz pirydynę jako katalizator, prowadząc reakcję w bezwodnym acetonitrylu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 4 godziny, otrzymując stały produkt przez wytrącenie osadu w roztworze NaCl. Otrzymany produkt oczyszczony poprzez rekrystalizację posłużył do dalszych syntez. Z kolei grupa badawcza B.-S. Kima^[56] otrzymała **WCN-1** prowadząc reakcję przez 8 godzin w 1-butanolu, bez użycia katalizatora i oczyszczając powstały produkt przez rekrystalizację w tym samym rozpuszczalniku. Wykazano dodatni solwatochromizm fluorescencyjny **WCN-1**^[56]. Badania absorpcyjne i fluorescencyjne przeprowadzono w sześciu rozpuszczalnikach, gdzie wyraźnie obserwowano pasmo z λ_{maks} przy ok. 420 nm, przypisując je wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu ładunku (ICT) oraz λ_{em} w zakresie od 472 nm do 564 nm. Obserwowano spadek intensywności emisji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Jednakże, nie zostały wykonane badania dla rozpuszczalników o większej polarności (stałej dielektrycznej powyżej 12). Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych w dichlorometanie (elektroda platynowa jako pracująca; przemiatanie potencjałem 0,1V/s; elektrolit Bu_4NPF_6) wyznaczono poziomy orbitali molekularnych HOMO oraz LUMO, które wynosiły odpowiednio -4,99 eV oraz -2,32 eV.

Pochodną malononitrylu zawierającą N-fenylomorfolinę, oznaczoną w rozprawie jako **WCN-2** opisał zespół M. S. El-Gaby ^[58]. Związek otrzymano z 4-(4-morfolinylo)benzaldehydu, propan-1,3-dinitrylu, trietyloaminy oraz etanolu i badano jako środek przeciwdrobnoustrojowy. W pracy ^[59] przedstawiono syntezę **WCN-2**, którą prowadzono w metanolu w temperaturze pokojowej z użyciem imidazolu jako katalizatora. **WCN-2** badano jako aktywator oporności komórek na stres oksydacyjny ^[59]. W pracach ^[60-62] **WCN-2** został wykorzystany jako substrat do syntez inhibitorów. Z kolei w artykule ^[63] pochodną malononitrylu z N-fenylomorfoliną otrzymano z 94 % wydajnością w reakcji 4-(4-morfolinylo)benzaldehydu, propan-1,3-dinitrylu oraz katalitycznych ilości węglanu sodowego zakotwiczonego na powierzchni krzemionki w środowisku acetonitrylu. Syntezę prowadzono z użyciem ultradźwięków w 70 °C przez 60 – 25 minut, monitorując przebieg reakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Następnie mieszaninę filtrowano, a powstały osad rozpuszczono w wrzącym etanolu i przesączono w celu oddzielenia katalizatora. Wyznaczono temperaturę topnienia związku **WCN-2**, która wynosiła ok. 198 °C.

Pochodną malononitrylu zawierającą podstawnik N-fenylpiperolidynowy, oznaczoną w rozprawie jako **WCN-3**, przedstawiła grupa badawcza D. Pasini'ego ^[64]. **WCN-3** otrzymano z 4-(1-piperolidyno)benzaldehydu, propan-1,3-dinitrylu i nadmiaru bezwodnika octowego, prowadząc reakcję w 140 °C przez 18 godzin. Produkt oczyszczano na kolumnie chromatograficznej z wykorzystaniem żelu krzemionkowego oraz eluentu heksan : dichlorometan. **WCN-3** poddano badaniom optycznym oraz krystalograficznym ^[64]. Na widmie absorpcyjnym i emisyjnym odnotowano maksimum pasma odpowiednio przy 436 nm i 491 nm w acetonitrylu, otrzymując wydajność kwantową fotoluminescencji poniżej 1 %. W przypadku pomiarów emisyjnych związku w postaci proszku, otrzymano widmo emisyjne z maksimum pasma emisji przy 630 nm oraz wydajnością kwantową PL, wynoszącą 3 %. Stwierdono, iż brak występowania silnych agregacji przyczynia się do niskich wartości wydajności kwantowej PL.

W pracach ^[65-67] opisano fotorefrakcyjne właściwości pochodnej malononitrylu z podstawnikiem N-fenylpiperidyny, którą w rozprawie oznaczono jako **WCN-6**. Grupa badawcza B. Kippelena ^[65] otrzymała **WCN-6** prowadząc syntezę w metanolu w temperaturze pokojowej i rekrytalizując z mieszaniny aceton-woda. W pracy ^[63] związek z N-fenylpiperidyną otrzymano stosując taką samą procedurę syntezy jak w przypadku związku z N-fenylomorfoliną (**WCN-2**). Pochodne malononitrylu z N-

fenylopirolidyną oraz z N-fenylo(metylo)piperazyną) oznaczone w rozprawie jako **WCN-3** i **WCN-4** zostały wykorzystane jako substraty do syntezy inhibitorów [60-62,68]. Natomiast pochodna malononitrylu z N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminą w rozprawie oznaczona jako **WCN-5**, stanowiła fragment cząsteczki o aktywności przeciwwgrzybiczej [69].

W pracy [70] przedstawiono pochodną malononitrylu z trifenyloaminą (TPA) i dwoma grupami nitrylowymi, w rozprawie oznaczoną jako **WCN-7**. Syntezę rozpoczęto od otrzymania 4-(bifenyloamino)benzaldehydu, następnie dodając propan-1,3-dinitryl prowadzono reakcję w etanolu w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem trietyloaminy jako katalizatora. Otrzymano 80 % wydajność reakcji. Przeprowadzono badania elektrochemiczne otrzymanych związków w dichlorometanie, obserwując *quasi*-odwracalny pik utleniania przy 0,95 V oraz nieodwracalny pik redukcji przy -1,79 V. Proces utleniania zachodził na strukturze trifenyloaminy, natomiast proces redukcji na elektronoakceptorowej grupie nitrylowej. Przeprowadzone badania absorpcyjne, również w dichlorometanie, wykazały dwa pasma absorpcji. Pasma przy wyższych energiach przypisano przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ w pierścieniach aromatycznych, natomiast pasmo przy niższych energiach, wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu ładunku. Zespół badawczy Y. Tiana [71] otrzymał **WCN-7** w wyniku reakcji 4-(bifenyloamino)benzaldehydu z propan-1,3-dinitrylem w etanolu w 60 °C, bez potrzeby oczyszczania na kolumnie chromatograficznej, monitorując przebieg reakcji za pomocą TLC. Zespół opisał również zależność fluorescencji **WCN-7** od różnych czynników zewnętrznych, takich jak mielenie czy wyżarzanie. Zaobserwowali, że fotoluminescencja **WCN-7** po jego zmieleniu przesunęła się z barwy żółtej ($\lambda_{em} = 581$ nm) w kierunku barwy pomarańczowej ($\lambda_{em} = 602$ nm), co jest typowym zjawiskiem mechanochromowym. Pochodna malononitrylu wykazywała niską intensywność fotoluminescencji w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) ale 80 % dodatek wody spowodował agregację, przez co nastąpił wzrost intensywności PL. Zespół R. Liua [72] otrzymał pochodną malononitrylu z trifenyloaminą i dwoma grupami nitrylowymi w takich samych warunkach syntezy jak w pracy [70], oczyszczając produkt na kolumnie chromatograficznej z użyciem żelu krzemionkowego i eluentu octan etylu : heksan. Przeprowadzono badania agregacyjne w mieszaninie rozpuszczalników organicznych (między innymi: chloroform, dichlorometan, aceton, acetonitryl, dimetylosulfotlenek (DMSO)) z wodą, gdzie stwierdzono wzrost emisji dla 80 %

zawartości wody w mieszaninie DMSO : H₂O. Fotoluminescencję w zakresie barwy pomarańczowej ($\lambda_{em} = 568$ nm) zaobserwowano w mieszaninie DMSO : H₂O w stosunku 10 : 90, co zarejestrowano pod lampą UV ($\lambda_{wzb} = 365$ nm). Przeprowadzono także badania fluorescencyjne w mieszaninie z jonami metali. Pochodna malononitrylu **WCN-7** umożliwiła detekcję Fe³⁺, CN⁻ i SO₃²⁻. Zespół Z. Zhanga [73] otrzymał pochodną malononitrylu **WCN-7** prowadząc reakcję w atmosferze azotu, rozpuszczając 4-(bifenyloamino)benzaldehyd i propan-1,3-dinitryl w benzenie oraz dodając kwas octowy i octan sodu. Produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej z żelom krzemionkowym i dichlorometanem jako eluentem. Zespół Zhanga przeprowadził badania optyczne, gdzie zarejestrowano $\lambda_{maks} = 440$ nm, natomiast na widmie PL pasmo z $\lambda_{em} = 616$ nm (barwa pomarańczowa) w dichlorometanie z 12 % wydajnością kwantową PL. Stwierdzono wpływ polarności oraz lepkości rozpuszczalników na emisję. Obserwano batochromowe przesunięcie λ_{em} wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Ponadto, większą intensywność emisji odnotowano dla rozpuszczalników o większej lepkości. Zespół L. Konga i Y. Tiana [74] otrzymał **WCN-7** w reakcji 4-(bifenyloamino)benzaldehydu z propan-1,3-dinitrylem bez użycia rozpuszczalnika z 94 % wydajnością reakcji. Przeprowadzono badania stabilności termicznej z użyciem analizy termogravimetrycznej (TGA). Zarejestrowano ubytek masy w zakresie 326 – 274 °C z temperaturą maksimum szybkości rozkładu równą 318 °C. Badania UV-Vis wykazały jedno pasmo absorpcji z maksimum w zakresie 440 – 428 nm i batochromowym jego przesunięciem wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników (tak jak w pracy [73]). Przesunięcie batochromowe λ_{em} oraz malejącą wartość wydajności kwantowej wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników obserwowano także w przypadku PL, otrzymując λ_{em} w zakresie 585 (dla DMF $\Phi_{PL} = 2$ %) – 514 (dla benzenu $\Phi_{PL} = 6$ %) nm (pomiar Φ_{PL} względem fluoresceiny). Wykonano pomiary czasów zaniku PL otrzymując dopasowania trójwykładnicze z sumarycznym τ od 3,70 ns w roztworze THF do 2,03 ns w roztworze octanu etylu. W pracach [75,76] zespół W. Brüttinga wykorzystał związek **WCN-7** jako komponent warstwy aktywnej diody, rozpraszając go molekularnie w matrycy PVK w stosunku wag. 30 % : 70 % (**WCN-7** : PVK). Dla diody o strukturze ITO/PVK:**WCN-7**/Al otrzymano widmo EL z λ_{EL} w zakresie barwy pomarańczowej (λ_{EL} ok. 610 nm) z maksymalną zewnętrzną wydajnością kwantową wynoszącą 0,07 %. W pracach [75,76] nie opisano właściwości optycznych, termicznych czy elektrochemicznych **WCN-7**.

F. Bures i inni ^[77] zsyntetyzowali szereg związków o strukturze donor- π -akceptor, w tym pochodne malononitrylu z dwoma (oznaczenie w rozprawie **WCN-7**), czterema (oznaczenie w rozprawie **WCN-8**) i sześcioma (oznaczenie w rozprawie **WCN-9**) grupami nitrylowymi oraz przeprowadzili badania ich właściwości termicznych, elektrochemicznych i absorpcyjnych (tabela 1).

Tabela 1. Temperatury rozkładu, topnienia, położenie λ_{maks} oraz energii HOMO i LUMO związków oznaczonych w rozprawie jako **WCN-7** – **WCN-9** opisanych w pracy ^[77].

Nazwa	$T_{\text{rozkładu}}$	T_{t}	λ_{maks}	HOMO	LUMO
	[°C]	[°C]	[nm]	[eV]	[eV]
WCN-7	392	139	442	-5,64	-3,30
WCN-8	396	226	475	-5,76	-3,46
WCN-9	373	218	460	-5,81	-3,51

Pomiary optyczne w dichlorometanie. Pomiary CV w DMF; elektroda platynowa jako pracująca; elektrolit Bu_4NPF_6 .

Obecność sześciu grup nitrylowych obniżyła $T_{\text{rozkładu}}$ w porównaniu z pozostałymi pochodnymi malononitrylu, o 23 – 19 °C. Najwyższą wartość temperatury topnienia uzyskano dla trifenyloaminy z czterema grupami nitrylowymi (**WCN-8**). Badania UV-Vis przeprowadzono w dichlorometanie, rejestrując największe batochromowe przesunięcie λ_{em} dla **WCN-8**. Energie HOMO oraz LUMO obniżyły się wraz ze wzrastającą liczbą grup nitrylowych (tabela 1). Zespół M.-P. Teulade-Fichou ^[78] otrzymał związki w wyniku reakcji odpowiednich aldehydów TPA z propan-1,3-dinitrylem z wykorzystaniem kilku kropeł kwasu octowego, octanu amonu i pirydyny jako rozpuszczalnika. Po czasie 2,5 godziny, prowadząc reakcję w temperaturze pokojowej usunięto pirydynę, a pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie, przemywano wodą, a następnie suszono nad Na_2SO_4 , otrzymując oczyszczony produkt. Zespół przeprowadził badania optyczne pochodnych malononitrylu z TPA z punktu widzenia materiałów odpowiednich do sprzęgania z cząsteczkami biologicznymi. Badania UV-Vis wykonano w roztworze dichlorometanu otrzymując bardzo zbliżone wartości λ_{maks} , jak w pracy ^[77] oraz λ_{em} dla **WCN-7** przy 609 nm, **WCN-8** przy 535 nm i **WCN-9** przy 509 nm. Stwierdzono, że pochodne malononitrylu z TPA należą do wydajnych związków wykazujących absorpcję dwufotonową. B. Li i inni ^[79] otrzymali pochodne malononitrylu z TPA prowadząc syntezę w DMF-ie z aldehydami TPA, propan-1,3-dinitrylem i $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze pokojowej. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą TLC. Po 2 godzinach mieszaninę przelano do wody, strącono w dichlorometanie i suszono nad MgSO_4 . Produkt oczyszczono na kolumnie

chromatograficznej z żelem krzemionkowym i eluentem eter naftowy : octan etylu. Obserwowano nieznaczny dodani solwatochromizm, czyli przesunięcia batochromowe wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika w widmach absorpcyjnych badanych pochodnych malononitrylu. Maksima pasm absorpcyjnych dla trifenyloaminy z dwoma grupami nitrylowymi (**WCN-7**) zarejestrowano przy ok. 430 nm, dla trifenyloaminy z czterema grupami nitrylowymi (**WCN-8**) przy ok. 460 nm i dla trifenyloaminy z sześcioma grupami nitrylowymi (**WCN-9**) przy ok. 450 nm. Wyjątkiem był dichlorometan, dla którego odnotowano batochromowe przesunięcia λ_{em} względem pozostałych rozpuszczalników (dla **WCN-7** $\lambda_{maks} = 443$ nm; dla **WCN-8** $\lambda_{maks} = 474$ nm; dla **WCN-9** $\lambda_{maks} = 460$ nm; podobnie jak w pracy ^[74]). Dla trifenyloaminy z czterema grupami nitrylowymi (**WCN-8**) obserwowano dodatkowo λ_{maks} przy ok. 380 nm. Większe batochromowe przesunięcia λ_{em} oraz niższe wartości wydajności kwantowej PL (pomiar Φ_{PL} względem siarczanu chininy lub fluoresceiny) odnotowano wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników (tabela 2).

Tabela 2. Położenie λ_{em} związków oznaczonych w rozprawie jako **WCN-7 – WCN-9** opisanych w pracy ^[79].

Rozpuszczalnik	ϵ	WCN-7	WCN-8	WCN-9
	[-]			
Heksan	1,88	490	473	Brak
Czterochlorek węgla	2,2	513	497	473
Toluen	2,38	532	516	497
Eter etylowy	4,34	548	516	503
THF	7,58	574	536	527
Octan etylu	6,02	572	535	526
Dichlorometan	8,9	585	538	525
Aceton	20,7	587	563	553
Acetonitryl	37,5	574	569	559

Co ciekawe, można zauważyć różnice w położeniach λ_{em} w dichlorometanie, o 24 nm dla **WCN-7**, 3 nm dla **WCN-8** i 16 nm dla **WCN-9**, względem λ_{em} opisanych w publikacji ^[78].

D. Cvejn i inni ^[39] zsyntetyzowali i porównali szereg związków z centralnie usytuowaną trifenyloaminą z różnymi podstawnikami (podobnie jak w pracy ^[77]). Otrzymano pochodną malononitrylu z sześcioma grupami nitrylowymi (**WCN-9**) w reakcji tris(4-formylfenylo)aminy z propan-1,3-dinitrylem w dichlorometanie w obecności Al_2O_3 . Po czterech godzinach powstały osad odsączono i oczyszczono na kolumnie chromatograficznej z żelem krzemionkowym

i eluentem dichlorometan : octan etylu. Zespół D. Cvejna zarejestrował temperaturę topnienia **WCN-9** przy 145 °C (tabela 3), co znacząco odbiega od wartości zaprezentowanej w publikacji ^[77] (różnica 73 °C), tak jak w przypadku temperatury rozkładu termicznego (różnica 51 °C). Nie odnotowano znacznych rozbieżności w przypadku λ_{maks} i energii HOMO w porównaniu z publikacją ^[77,79]. Jedyne λ_{em} w publikacji ^[79] było o 22 nm przesunięte hipsochromowo względem λ_{em} opisanego w publikacji ^[47]. Nie udało się zarejestrować procesu redukcji w acetononitrylu z wykorzystaniem elektrody platynowej.

Tabela 3. Temperatura rozkładu, topnienia, położenie λ_{maks} , λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO związku oznaczonego w rozprawie jako **WCN-9** opisanego w pracy ^[47].

Nazwa	$T_{rozkladu}$	T_t	λ_{maks}	λ_{em}	HOMO	LUMO
	[°C]	[°C]	[nm]	[nm]	[eV]	[eV]
WCN-9	322	145	453	549	-5,84	- ^a

^a Zahamowanie procesu redukcji na elektrodzie. Pomiary optyczne w THF. Pomiary CV w acetononitrylu; elektroda platynowa (\varnothing 2 mm dysk) jako pracująca; elektrolit Bu_4NPF_6 .

W pracy ^[59] opisano pochodne malononitrylu z fenylem oraz z 2-naftalenem, oznaczone w rozprawie odpowiednio jako **WCN-10** i **WCN-12**. Związki zsyntetyzowano w wyniku reakcji odpowiednich aldehydów z propan-1,3-dinitrylem z użyciem imidazolu jako katalizatora w metanolu (tak jak **WCN-2**) i temperaturze pokojowej. Oczyszczano je poprzez rekrytalizację z metanolu. Badane były jako aktywatory oporności komórek na stres oksydacyjny ^[59]. W pracach ^[80-84] pochodne malononitrylu z metylofenylem, 2-metylnaftalenem i 2-metylotiofenem, oznaczone w rozprawie odpowiednio jako **WCN-11**, **WCN-13** i **WCN-19** wykorzystano jako substraty do kolejnych syntez. Związek z 2-naftalenem i dwoma grupami nitrylowymi (**WCN-12**) otrzymano w wyniku reakcji 2-naftalenoaldehydu z propan-1,3-dinitrylem w roztworze DMSO z użyciem chitozanu ^[84]. Syntezę prowadzono w temperaturze pokojowej przez 5 min otrzymując 83 % wydajność reakcji. W pracy ^[85] związki z 2-naftalenem (**WCN-12**) i 1-naftalenem (**WCN-14**) poddano badaniom fotoizomeryzacji. Zespół T.-B. Wei'a ^[86] otrzymał 1-naftalen z dwoma grupami nitrylowymi w reakcji 1-naftalenoaldehydu z propan-1,3-dinitrylem w wodzie w temperaturze 90 °C. Po 2 godzinach mieszaninę ostudzono a powstały osad odsączono i przemywano etanolem i rekrytalizowano z etanolu. Najpierw przeprowadzono badania absorpcyjne w mieszaninie DMSO : H₂O związku **WCN-14** z anionami: F⁻, Cl⁻, I⁻, SCN⁻, NO₃⁻, CN⁻. Stwierdzono możliwość detekcji janów CN⁻ w mieszaninie DMSO : H₂O przez

WCN-14 (bez wpływu obecności innych jonów). W pracy ^[87] związki **WCN-12** i **WCN-14** otrzymano również w wyniku reakcji aldehydów z propan-1,3-dinitrylem, aczkolwiek z dodatkiem chlorku cynku. Po czasie 20 minut produkt przesączono, przemywano etanolem oraz eterem dietylowym, bez potrzeby dodatkowego oczyszczania. Przeprowadzono badania optyczne w różnych rozpuszczalnikach, otrzymując pasmo absorpcji z λ_{maks} powyżej 300 nm z dwoma maksimumami dla **WCN-12** i jednym dla **WCN-14**. Na podstawie przeprowadzonych symulacji stwierdzono, iż λ_{maks} **WCN-12** przy ok. 370 nm można przypisać absorpcji pierwszego stanu singletowego (S_1), a λ_{maks} przy ok. 330 nm absorpcji drugiego stanu singletowego (S_2). Odnotowano batochromowe przesunięcie pasm emisji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników dla obu związków.

W pracy ^[89] przedstawiono syntezę, badania optyczne oraz obliczenia teoretyczne pochodnych malononitrylu z fenylem (oznaczenie w pracy **WCN-10**), 1-naftalenem (oznaczenie w pracy **WCN-14**), antracenenem (oznaczenie w pracy **WCN-15**), fenantrenem (oznaczenie w pracy **WCN-16**) i pirenem (oznaczenie w pracy **WCN-17**). Związki otrzymano w jednoetapowej reakcji aldehydów z propan-1,3-dinitrylem z użyciem piperydyny jako katalizatora i oczyszczono za pomocą rekrystalizacji. Wyznaczono ich temperatury topnienia, z najniższą wartością dla pochodnej malononitrylu z fenylem (**WCN-10**) (tabela 4).

Tabela 4. Temperatura topnienia, położenie λ_{maks} i λ_{em} związków oznaczonych w rozprawie jako **WCN-10**, **WCN-14** - **WCN-17** opisanych w pracy ^[88].

Nazwa	T_t	λ_{maks}^a	λ_{maks}^b	λ_{em}^a	λ_{em}^b
	[°C]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
WCN-10	86 - 85	307	309	nd	nd
WCN-14	172 - 171	367	373	447	455
WCN-15	205 - 203	430	443	526	533
WCN-16	212 - 210	369	376	454	458
WCN-17	255 - 254	395;442	454	503	512

^a THF. ^b Dichlorometan. nd - nie wykryto.

Na widmach absorpcyjnych obserwowano λ_{maks} poniżej 300 nm, które przypisano przejściom w pierścieniach aromatycznych i λ_{maks} powyżej 300 nm przypisane przejściom $\pi_{aromatyczne} \rightarrow \pi^*_{grupa\ nitrylowa}$ (donor \rightarrow akceptor). Odnotowano niewielkie hipsochromowe przesunięcia pasm absorpcji i emisji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników. Nie zarejestrowano emisji w żadnym z badanych roztworów dla

związku z fenylem (**WCN-10**). Największe batochromowe przesunięcie pasma absorpcji odnotowano dla **WCN** z pirenem (**WCN-17**), względem pozostałych pochodnych malononitrylu. Natomiast, największe batochromowe przesunięcie λ_{em} dla **WCN** z antracenenem (**WCN-15**). Dla związku z pirenem wykonano pomiary wydajności kwantowej, otrzymując Φ_{PL} poniżej 0,5 %.

W pracy ^[89] pochodną malononitrylu zawierającą antracen, w rozprawie oznaczoną jako **WCN-15**, otrzymano w wyniku syntezy aldehydu z propan-1,3-dinitrylem w roztworze acetonitrylu i kilkoma kroplami piperydyny jako katalizatora (tak jak w ^[88]). Produkt otrzymano po oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej z użyciem żelu krzemionkowego i dichlorometanu z 62 % wydajnością. Związek **WCN-15** wykorzystano jako fotoczuły element w postaci nanodrutów .

Zespół R. Renganathana ^[90] otrzymał pochodną malononitrylu z pirenem, oznaczoną w pracy jako **WCN-17**, w reakcji 1-pirenokarboksyaldehydu z propan-1,3-dinitrylem w chloroformie z piperydyną jako katalizatorem. Przeprowadzono badania jego właściwości termicznych, optycznych i elektrochemicznych. Ubytek masy dla **WCN-17** zarejestrowano powyżej 400 °C. Odnotowano dwa pasma absorpcji, jedno w zakresie 400 – 340 nm związane z przejściem $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz drugie w zakresie widzialnym (457 – 437 nm) związane z przejściem CT (tabela 5).

Tabela 5. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO związku oznaczonego w rozprawie jako **WCN-17** opisanego w pracy ^[90].

Rozpuszczalnik	ϵ	WCN-17			
		λ_{maks} CT	λ_{em}	HOMO ^a	LUMO ^b
	[-]	[nm]	[nm]	[eV]	[eV]
Toluen	2,38	451	492	-	-
Chloroform	4,81	457	516	-	-
Octan etylu	6,02	437	500	-	-
THF	7,58	440	506	-	-
Dichlorometan	8,9	452	512	-	-
Aceton	20,7	437	516	-	-
DMF	37	440	520	-6,46	-3,86
Acetonitryl	37,5	437	522	-	-

^a Elektroda platynowa jako pracująca; elektrolit Bu₄NPF₆. ^b LUMO = HOMO – E_g; E_g wyznaczone z widma absorpcji w DMF. - - Brak pomiaru.

Wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników zarejestrowano przesunięcia batochromowe pasm absorpcji i emisji, z λ_{em} w DMF i acetonitrylu w zakresie barwy

zielonej. Zarejestrowano τ (3,8 ns) w CHCl_3 otrzymując dopasowanie trójwykładnicze. Pomiary elektrochemiczne wykonano w roztworze DMF, rejestrując proces utleniania na jednostce pirenowej.

W pracy ^[91] opisano syntezę **WCN-17** w reakcji 1-pirenokarboksyaldehydu z propan-1,3-dinitrylem w obecności kwasu octowego i octanu amonu. Wykonano pomiary absorpcyjne i emisyjne w roztworze THF. Zarejestrowano $\lambda_{\text{maks}} = 438$ nm związane z przejściem $\pi \rightarrow \pi^*$ i CT. Odnotowano również słabą PL z $\lambda_{\text{em}} = 501$ nm i wydajnością kwantową równą 0,3 %. Obliczono za pomocą symulacji (B3LYP 6-311+G(d,p)) w roztworze THF energie HOMO i LUMO, które wynosiły odpowiednio -6,20 eV i -3,19 eV. Eksperymentalnie (CV) wyznaczono potencjał utleniania przy 1,46 V.

Zespół M. Gruttadauria ^[92] otrzymał pochodną malononitrylu z bifenylem, oznaczoną w pracy jako **WCN-18**, w reakcji aldehydu z $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ w wodzie, natomiast w pracy ^[93] z zastosowaniem kwasu 5-aminoizoftalowego jako katalizatora, bez użycia rozpuszczalnika.

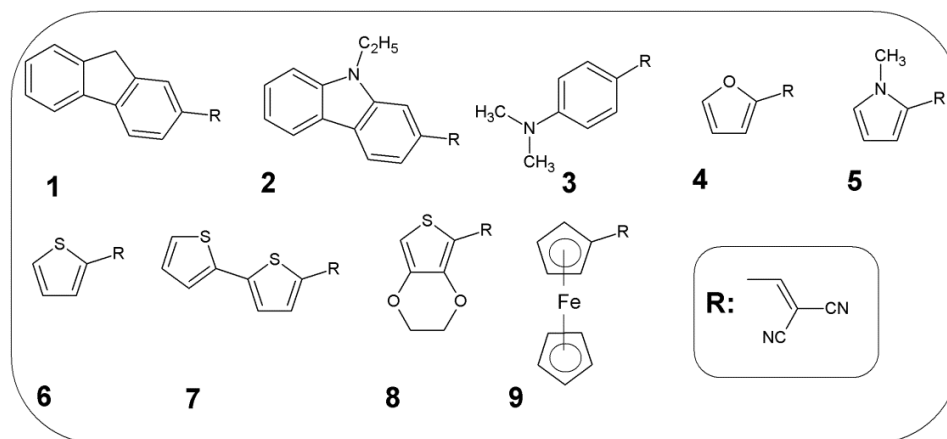
Związek [1-(tiofeno)etylideno]propandinitryl, w pracy oznaczony jako **WCN-19**, jest komercyjnie dostępny oraz jego syntezę opisano w pracach ^[94-97]. W większości publikacji związek **WCN-19** otrzymywano w reakcji octanu amonu, kwasu octowego, toluenu lub benzenu. W pracy ^[98] **WCN-19** otrzymano prowadząc reakcję w etanolu z użyciem morfoliny jako katalizatora.

W kolejnej części przeglądu literaturowego zostaną przedstawione wybrane publikacje, w których opisano zastosowanie pochodnych malononitrylu w przyrządach optoelektronicznych.

Pochodne malononitrylu ze strukturą piranu z przyłączoną grupą nitrylową badano jako materiały przewodzące w diodach elektroluminescencyjnych (OLED) ^[99-104], ze strukturą tiofenu i fluorenu w tranzystorach polowych ^[105,106] i ze strukturą fluorenu i trifenyloaminy w organicznych ogniwach fotowoltaicznych (OPV) ^[107,108]. Jako związki pełniące funkcje warstwy aktywnej w OLED wykazywały zdolność do emisji światła czerwonego, żółtego oraz niebieskiego ^[109-111]. Ogniwa fotowoltaiczne (OPV) z warstwą aktywną będącą mieszaniną pochodnej malononitrylu (zawierającej pierścienie tiofenowe, fluorenu i trifenyloaminy) z PCBM charakteryzowały się wyższą wydajnością konwersji energii (*PCE*, ang. *power conversion efficiency*;

wynoszącą 2,5 %) w stosunku do przyrządu, w którym zastosowano jako komponent elektronodonorowy poli-3-heksylotiofen (P3HT) (otrzymując 0,1 %) [38,102].

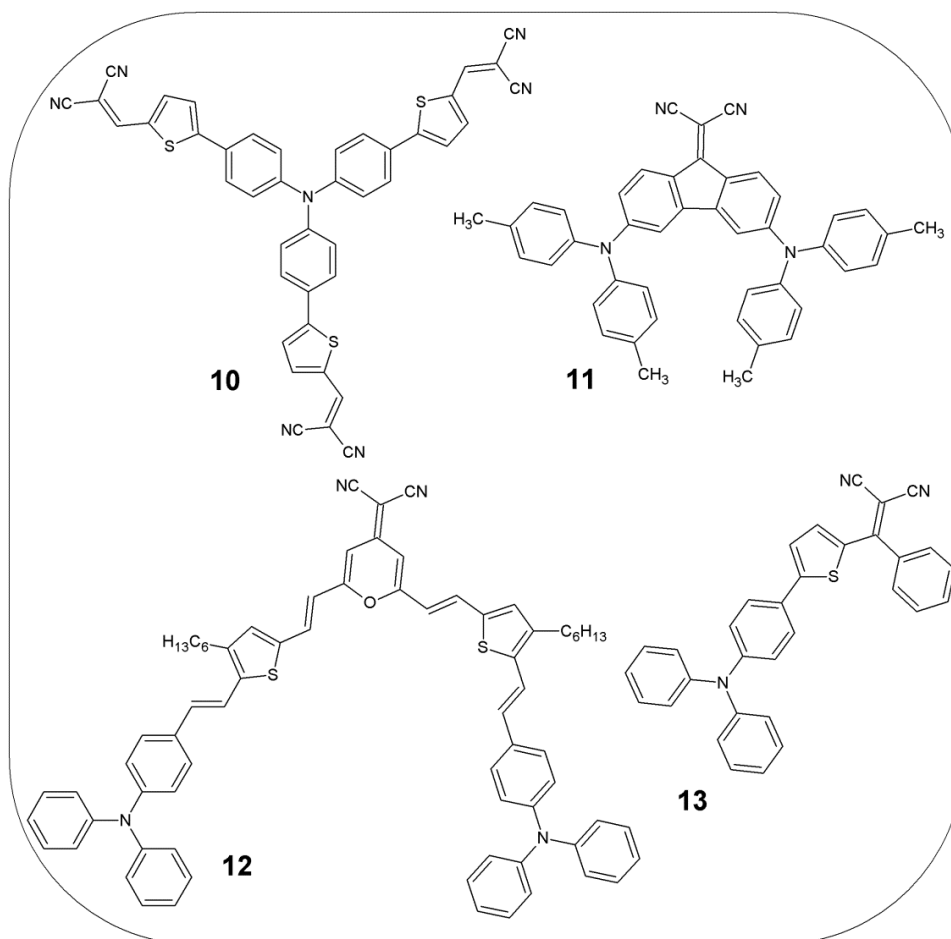
W pracy [51] opisano szereg małowcząsteczkowych pochodnych malononitrylu o strukturze D- π -A o potencjalnym zastosowaniu jako komponenty warstwy aktywnej w diodach (rysunek 2).



Rysunek 2. Budowa chemiczna małowcząsteczkowych pochodnych malononitrylu opisanych w pracy [51].

Większość badanych pochodnych malononitrylu wykazywała wzrost emisji indukowanej agregacją, co potwierdzono badaniami w mieszaninie THF : H₂O. Związki charakteryzowały się 5 % ubytkiem masy powyżej 150 °C oraz właściwościami krystalicznymi. Możliwość amorfizacji wykazał związek z pochodną karbazolu (2), dla którego zarejestrowano temperaturę zeszklenia w drugim cyklu grzania. Pochodne malononitrylu były słabo emisyjne w roztworze chloroformu. Wzrost emisji odnotowano natomiast dla warstw i blend z poli(metakrylanem metyłu) (PMMA) i poli(N-winyłkarbazolem) (PVK), z λ_{em} w zakresie barw od niebieskiej po żółtą. Związki 1, 2, 5, 7 i 8 pełniły rolę komponentu warstwy aktywnej w diodzie o strukturze ITO/PEDOT:PSS/PVK:związek/Al o 5 % wag. zawartości w matrycy. Związki z fluorenem (1), pochodną karbazolu (2) oraz metylopirolem (5) wykazały EL przy większych wartościach napięcia zewnętrznego. W celu zwiększenia intensywności EL, pochodne malononitrylu 1, 2 i 5 rozproszono molekularnie w 15 % wag. ilości w matrycy PVK oraz użyto dodatkowej warstwy zawierającej TPD, otrzymując diodę o strukturze ITO/PEDOT:PSS/TPD/PVK:związek/Al. Dla takiej struktury otrzymano widma EL w zakresie barwy zielonej, potwierdzając możliwość wykorzystania małowcząsteczkowych pochodnych malononitrylu jako elementów organicznych diod elektroluminescencyjnych.

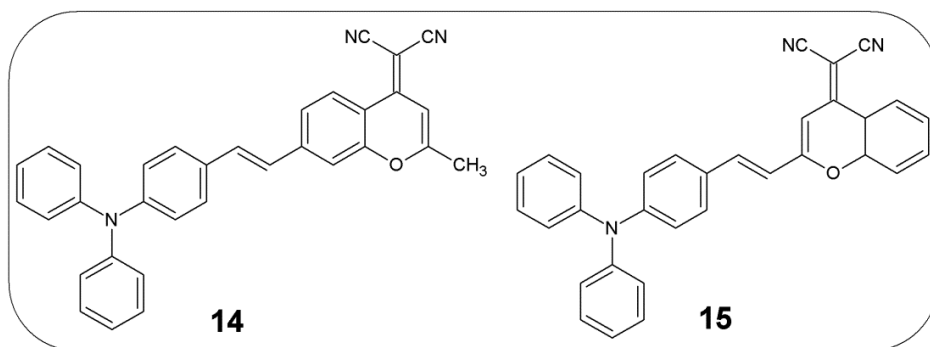
Trifenyloamina (TPA) z przyłączonymi/ą grupami/ą nitylowymi/ą, tworzy strukturę donorowo-akceptorową, mogącą pełnić rolę warstwy aktywnej w OLED [42,113-115] oraz barwnikowych/organicznych ogniwach fotowoltaicznych [116-118]. Związek **10** przedstawiony na rysunku 3, użyto w OPV o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**10**/PCBM/LiF/Al, jako warstwę aktywną, otrzymując 1,85 % wydajność konwersji energii [116].



Rysunek 3. Budowa chemiczna pochodnych malononitrylu opisanych w pracy [116].

Związek **11**, również przedstawiony na rysunku 3, pełnił rolę komponentu warstwy aktywnej (rozproszonego molekularnie w matrycy PCBM) w BHJ i otrzymano PCE równe 3,12 % [116]. Rolę komponentów pełniły także pochodne malononitrylu **12** i **13**, dla których otrzymano wartości PCE, odpowiednio 2,10 % i 5,11 % (rysunek 3) [116].

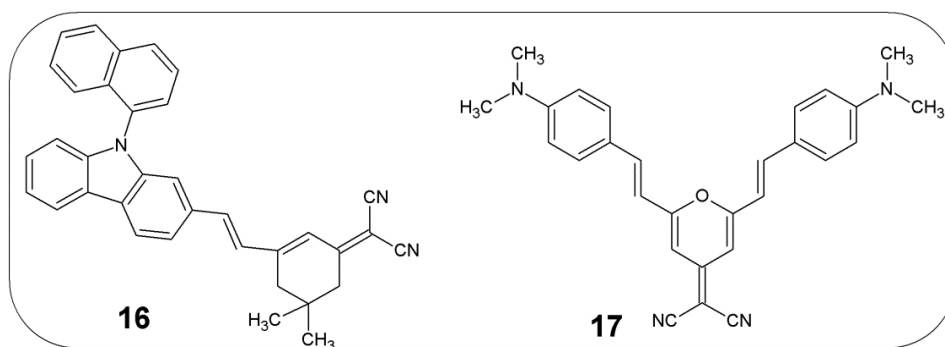
Zespół Y.-K. Kima zastosował związki przedstawione na rysunku 4 (**14** i **15**) w OLED-ach w matrycy 8-hydroksychinoliny z jonami glinu (III) (Alq₃) otrzymując strukturę diody ITO/NPB/Alq₃: **14** lub **15**/BCP/Alq₃/Liq [113].



Rysunek 4. Budowa chemiczna pochodnych malononitrylu zawierających TPA ^[113].

Zaobserwowano pokrywanie się absorpcji związków **14** i **15** z pasmem emisji matrycy Alq₃, co sugeruje efektywny transfer energii wg mechanizmu rezonansowego. Zarejestrowano PL w dichlorometanie, otrzymując emisję z λ_{em} powyżej 630 nm (barwa czerwona) z wydajnością kwantową wynoszącą 63 % dla **14** i 54 % dla **15**. Otrzymano zbliżone wartości energii HOMO i LUMO dla **14** i **15**, odpowiednio ok. -5,57 eV i -3,40 eV. Zarejestrowano widma EL z maksimum pasma emisji przy 603 nm ($L = 1180 \text{ cd/m}^2$) i 624 nm ($L = 792 \text{ cd/m}^2$), dla 2 % wag. zawartości związków w matrycy, odpowiednio **14** i **15**. Rozproszenie molekularne związków **14** i **15** w ilości 5 % wag. w matrycy Alq₃, skutkowało batochromowym przesunięciem λ_{EL} o ok. 13 nm oraz obniżeniem luminancji. Widma EL rejestrowano dla napięcia zewnętrznego wynoszącego 7 V.

G. Krucaite ^[119] użył związku z pochodną karbazolu (**16**), przedstawioną na rysunku 5, jako warstwę aktywną w OLED, otrzymując widmo elektroluminescencji z λ_{EL} w zakresie barwy pomarańczowej i luminancją 4110 cd/m^2 . Wydajność świetlna wynosiła 0,49 lm/W.



Rysunek 5. Budowa chemiczna pochodnych malononitrylu opisanych w pracach ^[119,104].

Związek **17** (rysunek 5) pełnił rolę warstwy aktywnej lub był jej komponentem w przyrządach o strukturze ITO/**17**/Al, ITO/PVK:**17**/Al oraz

ITO/TPD/Alq₃:**17**/Alq₃/LiF/Al^[104]. Otrzymano widma EL z maksimum emisji odpowiednio przy 610 nm, 580 nm i 630 nm. Użycie niebieskiego emitera (PVK) przesunęło hipsokromowo λ_{EL} (o 30 nm), a modyfikacja struktury diody i użycie Alq₃ przesunęła batokromowo λ_{EL} (o 50 nm), względem diody o budowie ITO/**17**/Al. Związek **17** zaproponowano do dalszych badań jako czerwony emiter.

Biorąc pod uwagę przedstawiony przegląd literatury można stwierdzić, że pochodne malononitrylu należą do grupy związków, których właściwości mogą być modyfikowane w szerokim zakresie i o wykazanym potencjale aplikacyjnym w optoelektronice. Aczkolwiek, brak systematycznych badań dotyczących zależności pomiędzy budową chemiczną a ich kluczowymi właściwościami dla optoelektroniki, czyli termicznymi, luminescencyjnymi i elektrochemicznymi, był motywacją do podjęcia badań dotyczących tej grupy związków w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

3.3.2. Azometiny

Związki zawierające wiązanie iminowe ($-N=CH-$) określane są jako azometiny, iminy lub zasady Schiffa. W 1864 roku, Hugo Schiff po raz pierwszy opisał otrzymywanie imin w wyniku reakcji kondensacji aldehydów z pierwszorzędowymi aminami w obecności kwasu, pełniącego rolę katalizatora ^[120]. Zainteresowanie związkami zawierającymi wiązanie iminowe jest nadal aktualne, co potwierdza liczba publikacji wynosząca ponad 12000 opracowań z okresu ostatnich pięciu lat wg bazy Web of Science (stan na luty 2019). Zasady Schiffa mogą być otrzymywane w jednoetapowej reakcji kondensacji. Otrzymywanie wiązania iminowego polega na ataku nukleofilowym wolnej pary elektronowej aminy na aldehyd, prowadząc do otrzymania polarnego tetraedrycznego produktu pośredniego. Następnie, dochodzi do przeniesienia protonu od atomu azotu do atomu tlenu, co skutkuje otrzymaniem obojętnej karbinoloaminy. W kolejnym etapie tworzy się jon iminowy i następuje wydzielenie się produktu ubocznego (wody). W ostatnim etapie dochodzi do oderwania protonu H^+ z atomu azotu, co powoduje utworzenie końcowego produktu – iminy.

Wiązanie iminowe jako izoelektryczne w stosunku do wiązania winylowego jest alternatywą dla klasycznych półprzewodników organicznych opartych na wiązaniach $-C=C-$. Synteza imin nie wymaga stosowania specjalnych katalizatorów i jest stosunkowo prosta w porównaniu z syntezą związków z układem wiązań sprzężonych węgiel – węgiel. Z uwagi na fakt, że produktem ubocznym syntezy azometin jest woda i oczyszczenie ich nie wymaga skomplikowanych metod, mogą być traktowane jako przyjazne środowisku. O właściwościach elektronowych imin decydują podstawniki występujące przy wiązaniu $-N=CH-$, jak również wolna para elektronowa atomu azotu. Obecność wiązania iminowego stwarza możliwości protonowania oraz kompleksowania ^[121]. Protonowanie np. kwasem trifluorooctowym (TFA) pozwala na zapobieganiu wygaszaniu emisji poprzez zahamowanie fotoindukowanego transferu elektronów (*PET*, ang. *photoinduced electron-transfer*) ^[122]. Obecność kwaśnego PEDOT:PSS wykorzystywanego w budowie organicznych diod elektroluminescencyjnych oraz organicznych ogniw słonecznych również może prowadzić do protonowania wiązania iminowego, a tym samym do zwiększonej rekombinacji dziura-elektron ^[123].

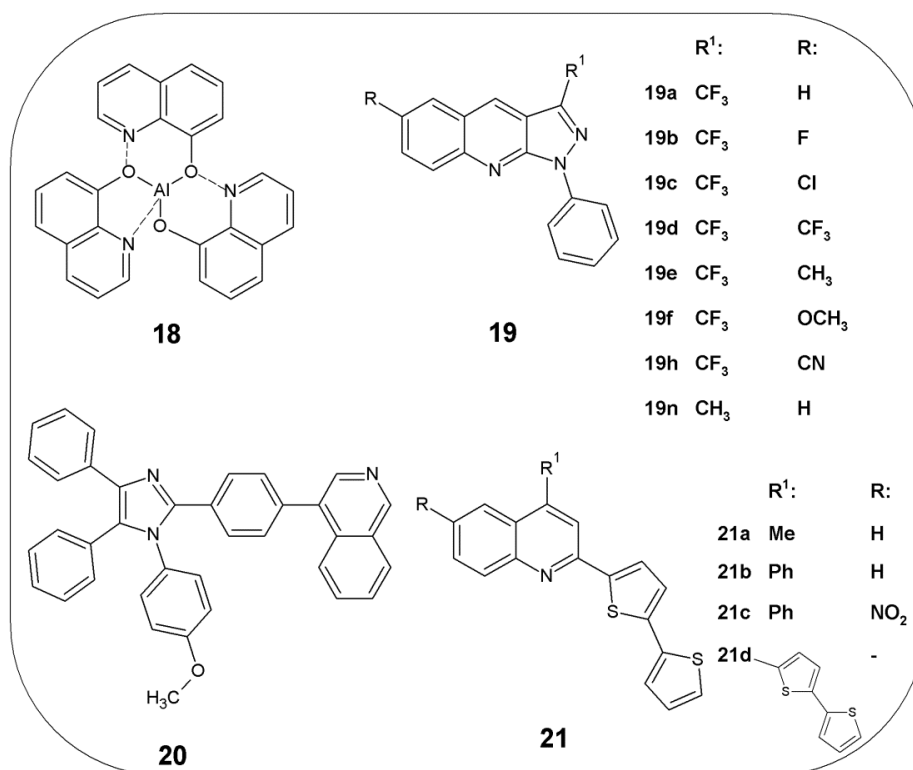
Azometiny charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, mogą wykazywać właściwości termochromowe, nieliniowość optyczną oraz dobrą przewodność

elektryczną ^[124-127]. Badane są jako materiały elektrochromowe, a także pod kątem zastosowań w medycynie i farmakologii ^[128-131]. Znajdują zastosowanie również w pamięciach oraz komputerach optycznych ^[132,133], jako środki zapobiegające korozji stali miękkiej, cynku, glinu i miedzi w środowisku kwasowym (inhibitory korozji) ^[134,135]. Iminy wykazujące właściwości szkieł molekularnych mogą tworzyć morfologicznie stabilne warstwy, co jest cenną właściwością w przypadku zastosowań w przyrządach optoelektronicznych ^[136]. Mogą pełnić rolę filtrów słonecznych oraz być wykorzystywane w ogniwach fotowoltaicznych jako warstwy aktywne lub jej komponenty ^[137-140].

W niniejszej rozprawie doktorskiej otrzymano azometiny zawierające w swojej budowie strukturę chinoliny oraz pierścienie tiofenowe. Chinolina i jej pochodne są bardzo atrakcyjnymi związkami stosowanymi w wielu dziedzinach ^[141-157]. Wysoka stabilność termiczna, oksydacyjna i wydajność fotoluminescencji oraz właściwości elektronoakceptorowe jak i możliwość tworzenia warstw z roztworu sprawiają, że chinoliny znalazły zastosowanie w organicznej optoelektronice jako elementy organicznych diod elektroluminescencyjnych, detektorów czy przyrządów elektrochromowych ^[141-143,158]. Ponadto, są one stosowane jako elektronoakceptory w ogniwach fotowoltaicznych ^[144-146].

Związki zawierające płaskie pierścienie tiofenowe bogate w elektrony (π -nadmiarowe) z możliwością modyfikacji oraz powstawania *p*-domieszkowanego materiału stanowią znaczący element strukturalny półprzewodników organicznych ^[154]. Związki posiadające pierścienie tiofenowe są półprzewodnikami typu *p*, ulegają odwracalnemu procesowi utleniania elektrochemicznego, wykazują niski potencjał utleniania, charakteryzują się wąską przerwą energetyczną i wysoką stabilnością termiczną ^[159,160]. Pochodne tiofenu uważane są za obiecujące bloki budulcowe dla większości materiałów przeznaczonych dla organicznej elektroniki ^[161]. Odpowiednia modyfikacja strukturalna, liczba pierścieni tiofenowych oraz stopień sprzężenia mają istotny wpływ na położenie pasm absorpcji i emisji w azometinach tiofenowych ^[161]. Poniższy przegląd literaturowy został zawężony do wybranych publikacji opisujących związki małowcząsteczkowe zawierające jako elementy strukturalne pierścienie chinoliny i/lub pierścienie tiofenowe badane pod kątem ich aplikacyjnych zastosowań w elektronice.

Kompleks 8-hydroksychinolinylu z jonami glinu (III) (**18**) został wykorzystany przez C.W. Tanga i S.A. Van Slyke'a jako warstwa aktywna w OLED, dla której zarejestrowano emisję światła z λ_{EL} w zakresie barwy zielonej (rysunek 6) [6].

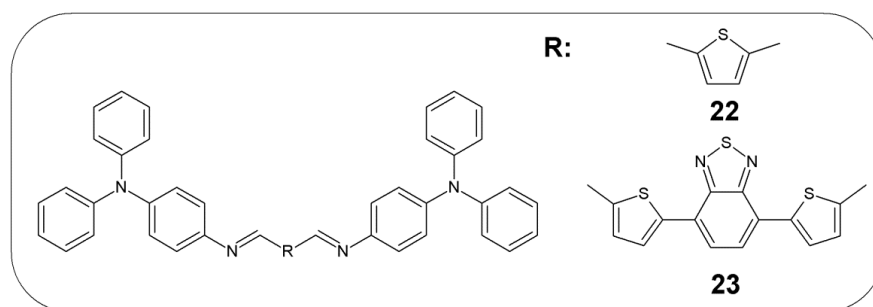


Rysunek 6. Budowa chemiczna związków zawierających chinolinę [6,150-152].

Związki oparte na 8-hydroksychinolinie z jonami glinu (III) oraz N-winyłkarbazolu wykazywały dużą stabilność termiczną, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz wysoką wydajność fotoluminescencji [147]. Związki te wykorzystano do budowy OLED, gdzie otrzymano widmo elektroluminescencji z λ_{EL} w zakresie barwy żółto-zielonej i luminancją wynoszącą 487 cd/m² [148]. Chinolina i jej pochodne są również stosowane (i) jako emitery w diodach polimerowych (PLED), między innymi ze względu na wysoką stabilność termiczną i oksydacyjną, (ii) w strukturach donorowo-akceptorowych, gdzie jako struktury elektronodonorowe wykorzystuje się karbazol lub trifenyloaminę [147,149]. Serię związków zawierających trifluorometylopirazolo[3,4-b]chinolinę (**19**) testowano jako emitery w OLED, ze względu na niebieską fotoluminescencję oraz wysoką wydajność kwantową w roztworze (powyżej 45 %) (rysunek 6) [150]. Otrzymano diody emitujące światło niebieskie, a dla przyrządu zawierającego **19b** luminancję wynoszącą 365 cd/m² dla napięcia zewnętrznego równego 8 V (rysunek 6). Otrzymane związki wykazały właściwości materiałów transportujących elektrony ze słabą zdolnością do wstrzykiwania dziur.

Obiecującymi związkami dla technologii OLED są także pochodne imidazoloizochinoliny wykazujące odpowiednią stabilność termiczną i niebieską fotoluminescencję w roztworze z wysoką wydajnością kwantową (powyżej 27 %) ^[151]. Diody zawierające te związki emitowały światło z λ_{EL} w zakresie barwy od niebieskiej do czerwonej, z największą luminancją wynoszącą 591 cd/m² dla przyrządu zawierającego związek **20** (rysunek 6). W pracy ^[152] opisano właściwości optyczne i elektrochemiczne układu donorowo-akceptorowego zawierającego chinolinę oraz pierścienie tiofenowe (rysunek 6, związki **21-21d**). Otrzymane związki w roztworze dichlorometanu wykazywały λ_{maks} w zakresie 412 – 373 nm, co można przypisać przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ w chinolinie. Związki **21a**, **21b** i **21d** emitowały światło o barwie niebieskiej w roztworze, natomiast związek **21c** emitował światło czerwono-pomarańczowe ($\lambda_{em} = 595$ nm), z czasem zaniku fluorescencji w przedziale 2,3 – 7,3 μ s. Związki wykazywały nieodwracalny proces utleniania oraz odwracalny proces redukcji, z zaznaczonym wpływem podstawnika na położenie poziomu LUMO. W pracy ^[153] opisano ligandy oraz kompleksy zawierające strukturę chinoliny oraz wiązanie azometinowe jako potencjalne materiały dla optoelektroniki. Stwierdzono wpływ podstawników ligandu na położenie maksimów pasm absorpcji i emisji. Zakres emisji ligandów mieścił się w przedziale 524 – 476 nm z niską wydajnością kwantową w roztworze (poniżej 0,4 %). Odnotowano batochromowe przesunięcia λ_{em} do 532 – 503 nm w kompleksach z cynkiem oraz wyższą wydajnością kwantową (powyżej 0,5 %).

T.J. Dingemans i inni ^[123] opisali właściwości termiczne, optyczne oraz elektrochemiczne symetrycznych imin o budowie przedstawionej na rysunku 7.

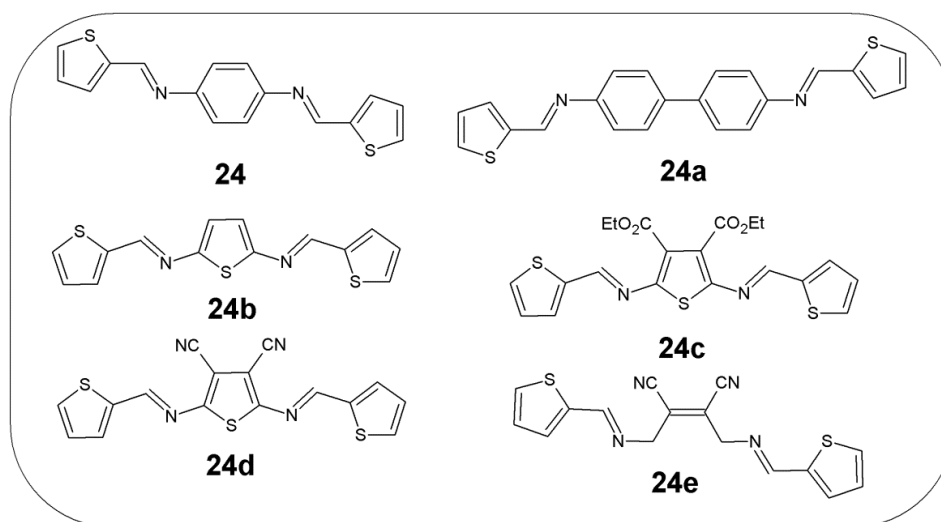


Rysunek 7. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[123].

Otrzymane związki wykazywały temperaturę 5 % ubytku masy ($T_{5\%}$) powyżej 350 °C oraz temperaturę zeszklenia (T_g) przy 86 °C (**22**) i 114 °C (**23**). Związki charakteryzowały się szerokim zakresem absorpcji w roztworze dichlorometanu, jak

również w postaci stałej jako warstwy, gdzie pasmo z λ_{maks} przy 310 nm przypisano trifenyloaminie. Obserwowano niewielkie przesunięcie pasma absorpcji w warstwie względem roztworu ze słabą PL. Zarejestrowano odwracalny proces utleniania, a powyżej potencjału 1,2 V drugi, nieodwracalny pik związany z dimeryzacją trifenyloaminy. Proces redukcji dla **22** i **23** był nieodwracalny. Niższą energię LUMO otrzymano dla związku **23** zawierającego 4,7-bis(5-formylotiofen-2-ylo)-2,1,3-benzotiadiazol. Wartość przerwy energetycznej wynosiła 1,9 eV (**22**) i 2,2 eV (**23**). Obie azometyny wykorzystano jako warstwy aktywne w fotowoltaicznych ogniwach BHJ o budowie ITO/PEDOT:PSS/**22**lub**23** : PCBM/LiF/Al i ITO/MoO_x/**22**lub**23** : PCBM/LiF/Al. Wykazano, że zastąpienie PEDOT:PSS tlenkiem molibdenu zwiększyło wydajność OPV i otrzymano PCE = 1,15 % dla przyrządu zawierającego związek **22**. Natomiast, wyższą wartość współczynnika wypełnienia (FF), równą 39 % uzyskano dla ogniwa zawierającego związek **23**.

G. Zotti ^[162] opisał serię symetrycznych imin o budowie przedstawionej na rysunku 8, jako potencjalnych materiałów przewodzących w tranzystorach polowych.



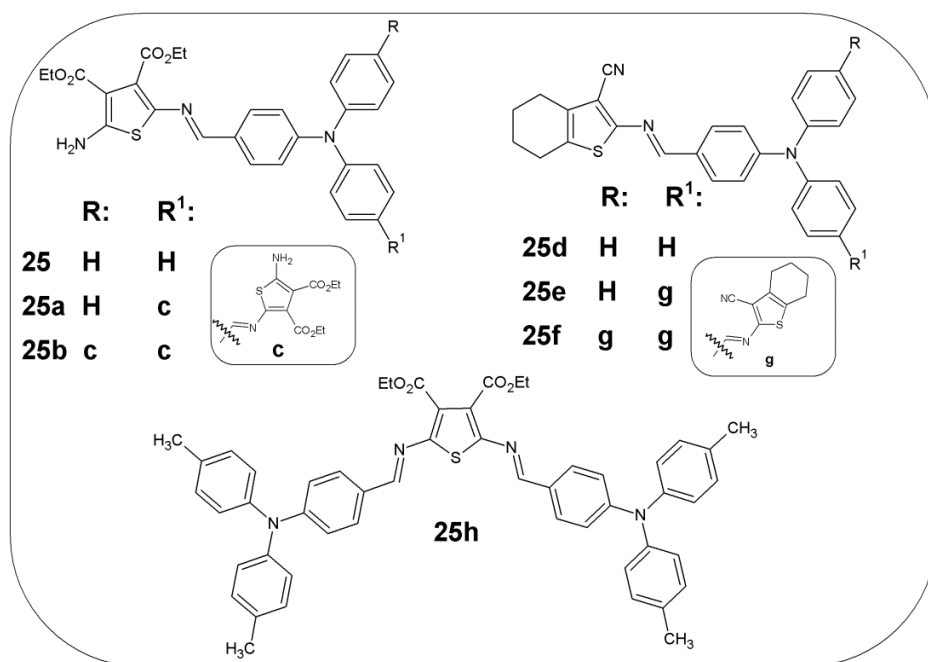
Rysunek 8. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[162].

Azometyny tiofenowe wykazywały nieodwracalny proces redukcji z dimeryzacją pierścienia tiofenowego oraz nieodwracalny proces utleniania. Obliczona przerwa energetyczna była poniżej 3,4 eV. Obecność trzech pierścieni tiofenowych (**24b-d**) pozwoliła na obniżenie wartości przerwy energetycznej, poniżej 3 eV. Badania właściwości absorpcyjnych w rozpuszczalnikach o różnej polarności (chloroform oraz DMSO) wykazały szeroki zakres absorpcji bez znaczących różnic w roztworze i ciele stałym. Przesunięcie batochromowe pasm absorpcji obserwowano dla związku

zawierającego trzy pierścienie tiofenowe oraz ugrupowania -CN w pozycji 3 i 4 centralnego pierścienia tiofenowego (**24d**), względem pozostałych azometin. Związki **24d** i **24e** wytypowano do zastosowań w tranzystorach polowych.

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono również niesymetryczne oraz symetryczne azometiny otrzymane z 2,5-diaminotiofeno-3,4-esteru dietylowego kwasu karboksylowego (DAT). Diaminatiofenowa DAT z przyłączonymi grupami estrowymi jest stabilna chemicznie w warunkach otoczenia ^[156]. Obszerna grupa (oligo)azometin otrzymanych z DAT opisana jest w pracach zespołu W. G. Skene'go ^[136,159,160,163-172]. Dlatego dalsza część przeglądu literaturowego poświęcona jest iminom syntetyzowanym z DAT.

W pracy ^[173] opisano właściwości elektrochromowe oraz optyczne azometin przedstawionych na rysunku 9.

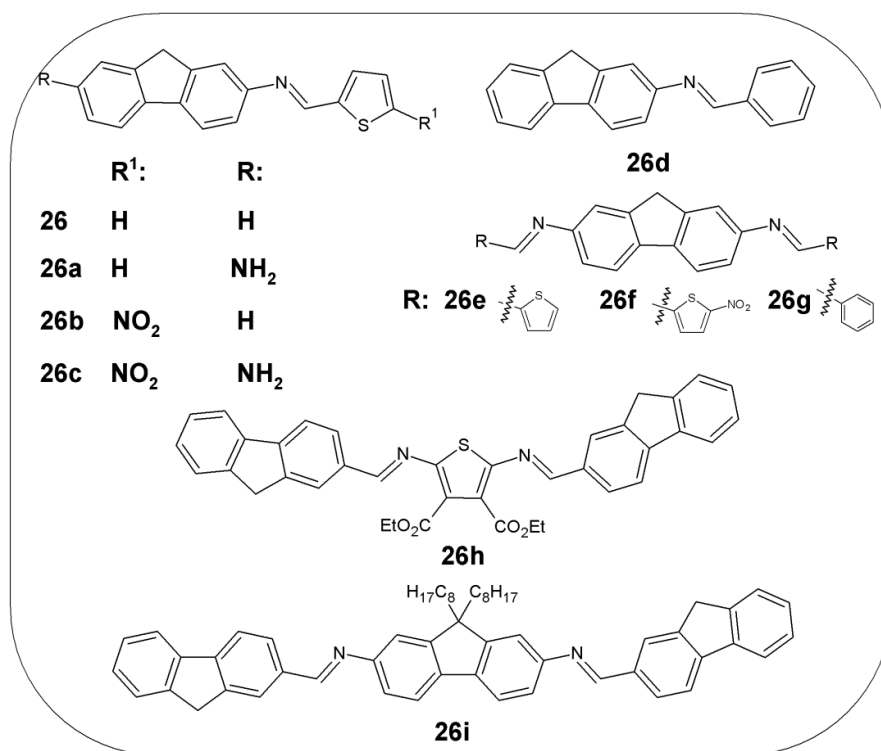


Rysunek 9. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[173].

Wraz ze zwiększającą się liczbą wiązań iminowych związków **25** – **25b** pasma absorpcji i emisji w dichlorometanie przesuwają się w stronę mniejszych wartości energii. Batochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcyjnych odnotowano dla imin **25e** i **25f** względem **25d**, natomiast hipsochromowe przesunięcie maksimum pasm emisyjnych obserwowano wraz ze wzrostem ilości wiązań iminowych. Obserwowane przesunięcia w związkach **25d** – **25f** mogą wynikać z budowy donorowo- π -akceptorowej (trifenylamina – wiązanie iminowe – grupy nitrylowe). Batochromowe

przesunięcia maksimum pasm absorpcji i emisji obserwowano również dla **25d** względem **25**. Największe batochromowe przesunięcie λ_{maks} i λ_{em} zaobserwowano dla **25h** w stosunku do pozostałych związków ($\lambda_{\text{maks}} = 502 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 640 \text{ nm}$). Iminy **25** – **25b** utleniały się przy niższych potencjałach, niż związki **25d** – **25f**, ze względu na obecność elektronodonorowej grupy $-\text{NH}_2$. Wraz z zwiększającą się liczbą wiązań iminowych proces utleniania związków **25** – **25b** zachodził trudniej, tak samo jak w przypadku **25d** – **25f**. Zachodzenie procesu utleniania przy większym potencjale azometin **25d** – **25f** jest spowodowane obecnością elektronoakceptorowej grupy nitylowej. Odwracalny proces utleniania zarejestrowano dla **25**, **25d**, **25e** i **25h**. Wszystkie badane iminy ulegały zmianom barwy po utlenieniu elektrochemicznym. Większe przesunięcia λ_{maks} obserwowano dla związków z tiofenem z przyłączonymi grupami estrowymi, gdzie λ_{maks} były przesunięte o ok. 165 nm, natomiast przesunięcia o ok. 75 nm obserwowano dla związków **25d** – **25f**. Najbardziej wyraźne zmiany barwy między stanem obojętnym a utlenionym zarejestrowano dla **25h** (λ_{maks} przesunięte o 198 nm). Zwiększająca się liczba wiązań iminowych wpłynęła na położenie energii orbitalu LUMO, obniżając go z $-2,17 \text{ eV}$ (**25**) do $-2,38 \text{ eV}$ (**25b**). Niższe położenie LUMO obserwowano dla związków **25d** – **25f** ($-2,58 \text{ eV}$ – $-2,40 \text{ eV}$), względem **25** – **25b** i **25h**.

W. G. Skene ^[174,175] opisał wyniki badań właściwości spektroskopowych oraz elektrochemicznych azometin przedstawionych na rysunku 10.



Rysunek 10. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[174,175].

Zaobserwowano batochromowe przesunięcia pasm absorpcji i emisji związków **26b** i **26c**, w porównaniu do związku **26**, w których zastąpiono wodór (podstawnik R¹, rysunek 10) elektronoakceptorową grupą nitrową. Hipsochromowe przesunięcia obserwowano w przypadku związku **26a**, zawierającego grupę aminową (podstawnik R, rysunek 10). Największe batochromowe przesunięcie λ_{maks} odnotowano dla **26c**, zawierającego grupę nitrową oraz grupę aminową względem pozostałych związków ($\lambda_{\text{maks}} = 466$ nm). Batochromowe przesunięcia λ_{maks} i λ_{em} odnotowano dla symetrycznej iminy **26e** względem niesymetrycznego odpowiednika **26** ($\Delta\lambda_{\text{maks}} = 30$ nm; $\Delta\lambda_{\text{em}} = 51$ nm). Przesunięcia można tłumaczyć wzrostem stopnia koniugacji (tabela 6).

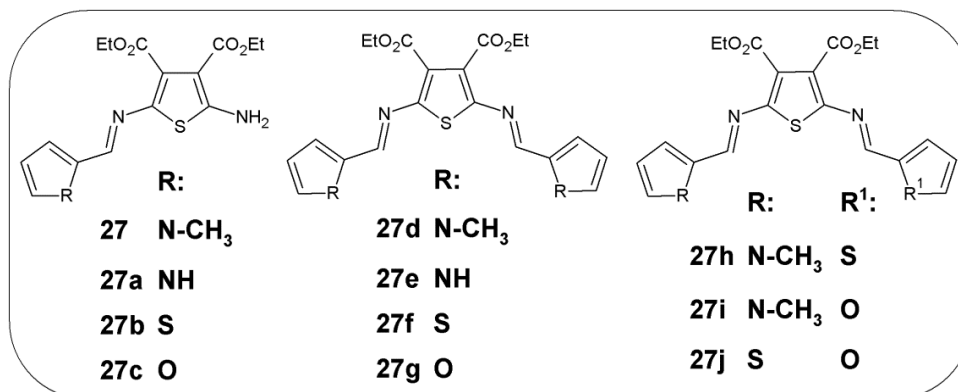
Tabela 6. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO azometin **26** – **26i** przedstawionych na rysunku 10^[174,175].

Nazwa	λ_{maks}	λ_{em}	HOMO	LUMO
	[nm]	[nm]	[eV]	[eV]
26	357	385	-5,7	-3,1
26a	338	376	-5,7	-3,3
26b	424	485	-5,8	-3,1
26c	466	544	-5,6	-3,1
26d	343	426	-5,7	-3,3
26e	387	436	-5,5	-3,2
26f	452	523	-5,8	-3,3
26g	375	424	-5,9	-3,6
26h	457	531	-5,8	-3,6
26i	396	472	-5,5	-3,6

Batochromowe przesunięcie λ_{maks} obserwowano również w przypadku związków **26f** **26g** względem **26b** i **26d** (rysunek 10). Wyjątkiem okazał się związek **26g**, dla którego odnotowano zbliżone wartości λ_{em} jak dla **26d** (tabela 6). Zastępując pierścień tiofenowy (**26h**) jednostką fluorenową z łańcuchami alifatycznymi (**26i**) odnotowano hipsochromowe przesunięcia pasm absorpcji i emisji (tabela 6). Obserwowano jeden proces utleniania oraz redukcji badanych azometin z utworzeniem kationorodnika oraz anionorodnika. Nie obserwowano redukcji wiązania iminowego. Badane związki wykazywały właściwości materiałów przewodzących elektrony oraz dziury (materiały ambipolarne). Proces redukcji najłatwiej zachodził dla **26** oraz związków zawierających elektronoakceptorową grupę nitrową (**26b**, **26c**). Energia HOMO mieściła się w zakresie od -5,9 eV do -5,5 eV i nie stwierdzono znacznego wpływu podstawników

na jego położenie. Większe różnice pojawiły się w przypadku LUMO ($\Delta\text{LUMO} = 0,5$ eV).

W pracach ^[160,176] opisano serię symetrycznych i niesymetrycznych imin otrzymanych z DAT (rysunek 11).



Rysunek 11. Budowa chemiczna imin otrzymanych z DAT i opisanych w pracach ^[160,176].

Obserwowano batochromowe przesunięcia maksimów pasm absorpcji i emisji związków symetrycznych (**27d** – **27g**) względem niesymetrycznych odpowiedników (**27** – **27c**) związane ze wzrostem stopnia koniugacji (tabela 7).

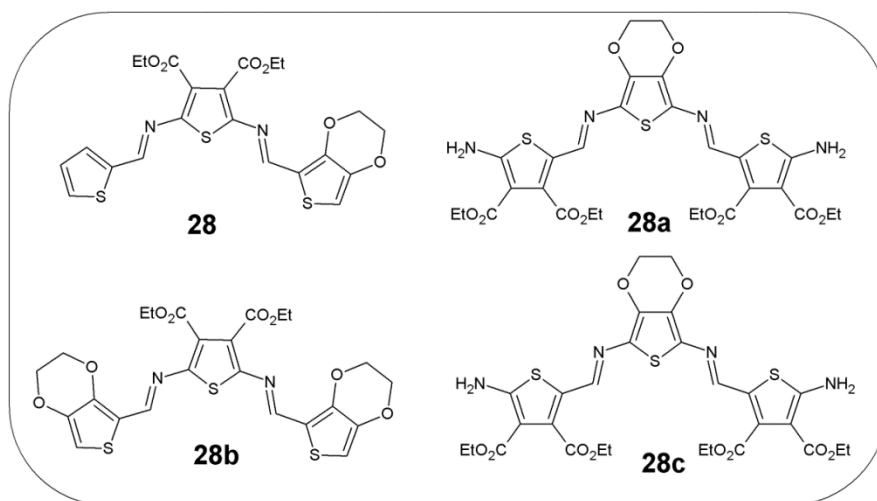
Tabela 7. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO azometin **27** – **27j** przedstawionych na rysunku 11 ^[160,176].

Nazwa	λ_{maks}	λ_{em}	HOMO	LUMO
	[nm]	[nm]	[eV]	[eV]
27	390	472	-5,1	-2,5
27a	391	472	-5,1	-2,5
27b	400	480	-5,3	-3,0
27c	390	469	-5,3	-3,1
27d	457	538	-5,1	-3,0
27e	452	504	-5,3	-3,0
27f	440	534	-5,2	-3,1
27g	430	494	-5,3	-3,2
27h	457	531	-5,3	-3,1
27i	452	531	-5,4	-3,1
27j	420	519	-5,4	-3,2

W przypadku związków niesymetrycznych, największe batochromowe przesunięcie λ_{maks} obserwowano dla azometiny z dwoma pierścieniami tiofenowymi (**27b**), natomiast w przypadku związków symetrycznych największe przesunięcie λ_{maks} obserwowano dla związku **27d** z dwoma podstawnikami metylopirolowymi. Batochromowe przesunięcie

λ_{maks} uszeregowane wg furan \leftarrow tiofen \leftarrow pirol \leftarrow metylopirol związków symetrycznych **27d** – **27g** związane było ze wzrostem zawartości elektronów w strukturze heterocyklicznej. Nie obserwowano znaczących zmian położenia λ_{em} związków **27h** i **27i**, różniących się budową pierścienia heterocyklicznego przy wiązaniu iminowym. Hipsokromowe przesunięcia pasm absorpcji i emisji odnotowano natomiast dla związku **27j**, gdzie metylopirol zastąpiono tiofenem (tabela 7). Zespół W. G. Skenego zaobserwował bardzo niskie wartości wydajności kwantowej (poniżej 0,1 %), związane z wygaszeniem fluorescencji, niezależnie od stopnia koniugacji i rodzaju heterocyklu. Pomiar wydajności kwantowej w niskiej temperaturze ($T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$) pozwoliły na uzyskanie wyższych wartości wydajności kwantowej, czym wykazano, iż fluorescencja azometin zależna jest od temperatury. Powyższe zachowanie związane jest z dezaktywacją singletowych stanów wzbudzonych przez wewnętrzną konwersję (w tym rotację wokół wiązania). Nie obserwowano znacznego wpływu obecności elektronodonorowej grupy $-\text{NH}_2$ na proces utleniania związków **27** – **27c** względem symetrycznych odpowiedników **27d** – **27g**. Jedynie dla związku **27a** odnotowano zachodzenie procesu utleniania przy niższym potencjale, niż dla symetrycznego odpowiednika **27e** (tabela 7).

W pracy ^[136] zostały zaprezentowane wyniki badań właściwości spektroskopowych, elektrochemicznych oraz elektrochromowych azometin otrzymanych z DAT przedstawionych na rysunku 12.



Rysunek 12. Budowa chemiczna związków otrzymanych z DAT i opisanych w pracy ^[136].

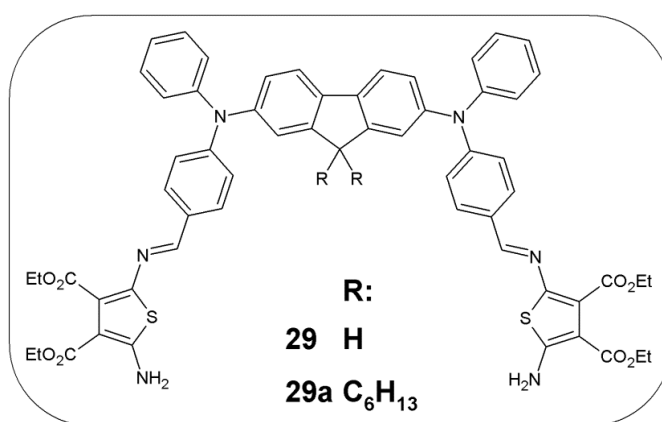
Azometiny silnie absorbowały promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym oraz wykazały zdolność do emisji światła o barwie pomarańczowej w CH_2Cl_2 (tabela 8).

Tabela 8. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO azometin **28**– **28c** przedstawionych na rysunku 12 ^[126].

Nazwa	λ_{maks}	λ_{em}	HOMO	LUMO
	[nm]	[nm]	[eV]	[eV]
28	472	600	-5,4	-3,3
28a	548	619	-5,1	-3,5
28b	458	566	-5,5	-3,3
28c	530	594	-5,2	-3,1

Największe batochromowe przesunięcie λ_{maks} i λ_{em} zaobserwowano dla związku **28a**, względem pozostałych imin. W. G. Skene i inni odnotowali niskie wartości wydajności kwantowej (poniżej 0,1 %; tak jak w przypadku związków opisywanych w pracy ^[160]), związane z wygaszaniem stanów wzbudzonych przez wiązanie iminowe. Zarejestrowano dla wszystkich azometin nieodwracalny proces redukcji i jedynie dla **28a** i **28c** odwracalny proces utleniania z utworzeniem rodników.

W pracy ^[165] opisano wyniki badań właściwości emisyjnych oraz elektrochemicznych, jak również wpływ obecności wiązań wodorowych na intensywność emisji azometin otrzymanych z DAT ze strukturą fluorenu (rysunek 13).



Rysunek 13. Budowa chemiczna azometin opisanych w pracy ^[165].

Badane związki wykazywały solwatochromizm. Obserwowano zmianę barwy emitowanego światła z λ_{em} od 495 nm do 600 nm (toluen ($\lambda_{\text{em}} = 495$ nm) → eter dietylowy → octan etylu → tetrahydrofuran → dichlorometan → acetonitryl ($\lambda_{\text{em}} = 570$ nm dla **29**; $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm dla **29a**)). Iminy wykazywały niską wydajność kwantową PL (poniżej 1 %). W przypadku związku **29a** obserwowano batochromowe przesunięcie λ_{maks} i λ_{em} przy jednoczesnym wzroście intensywności PL wraz ze wzrostem stężenia w THF. Powyższe zachowanie można tłumaczyć obecnością międzycząsteczkowych wiązań wodorowych dezaktywujących nieemisyjne procesy radiacyjne w cząsteczce

azometyny. Przeprowadzono badania właściwości emisyjnych imin w postaci warstw, gdzie związek **29a** rozproszono molekularnie w matrycy poli(metakrylanu metylu) (PMMA) w różnych ilościach. Rosnąca procentowa zawartość wagowa azometyny w matrycy powodowała batochromowe przesunięcia pasm absorpcji ze względu na wzrastającą ilość międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. W celu wyjaśnienia wpływu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych na właściwości spektroskopowe przeprowadzono obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem DFT. Zespół badawczy W. G. Skeneo przeprowadził również badania agregacji w mieszaninie rozpuszczalników organicznych (THF, C₂H₃N, DMSO) z wodą, stwierdzając wzrost intensywności emisji wraz z zwiększającą się zawartością wody. Zachowanie to potwierdziło obecność oddziaływań międzycząsteczkowych przywracających emisję rdzenia fluorenowego. Badane azometyny wykazywały odwracalny proces utleniania w THF, C₂H₃N, CH₂Cl₂, przy czym w dichlorometanie obserwowano dwa jednoelektronowe procesy utleniania z utworzeniem kationorodników. Ponadto, azometyny wykazywały efekt elektrochromowy.

Podsumowując, przedstawiony przegląd literaturowy dotyczący azometin wykazał, że iminy o odpowiedniej zaprojektowanej budowie są obiecującymi związkami dla ogniw OPV, tranzystorów polowych, czy też są interesujące jako związki wykazujące właściwości elektroluminescencyjne. Połączenie takich elementów strukturalnych jak pierścienie tiofenowe, chinolina, wiązanie/a iminowe oraz/lub antracen, piren, fenantren czy trifenyloamina pozwala na otrzymanie struktur donorowo-akceptorowych o korzystnych właściwościach dla zastosowania w organicznej optoelektronice ^[138, 177-182]. Zgodnie z aktualnym stanem wiedzy, nie znaleziono prac, w których byłyby przeprowadzone kompleksowe badania tzn. termiczne, elektrochemiczne, optyczne oraz zdolności do elektroluminescencji azometin małowcząsteczkowych z elementami strukturalnymi takimi jak tiofen, chinolina czy piren, co stało się motywacją do podjęcia badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

3.3.3. Pochodne 1,8-naftalimidu

Pierścienie imidowe jako półprzewodniki typu n z możliwością ich funkcjonalizowania cieszą się dużym zainteresowaniem [183-186]. Pierścienie imidowe ze względu na budowę można podzielić na pięcio- oraz sześcioczłonowe otrzymywane odpowiednio z bezwodników ftalowych lub naftalenowych/perylenowych. Można je również podzielić na cząsteczki ze strukturą symetryczną – diimidy, otrzymywane z dibezwodników oraz ze strukturą niesymetryczną – imidy, syntetyzowane z bezwodników. Na ich właściwości można wpływać rodzajem podstawnika przy atomie azotu lub w szerszym zakresie poprzez modyfikację pierścienia perylenowego lub naftalenowego [187]. Wprowadzenie struktur o właściwościach elektronodonorowych do pierścieni naftalenowych pozwala na otrzymanie materiałów o niskiej wartości przerwy energetycznej, co jest korzystne w zastosowaniach optoelektronicznych [188]. Związki zawierające pierścienie imidowe charakteryzują się wieloma cennymi właściwościami, tj. wysoką odpornością termiczną, chemiczną i oksydacyjną, a także zdolnościami do samoorganizacji [189]. Znaczna część publikacji dotycząca wykorzystania związków zawierających w budowie pierścień imidowy w organicznej elektronice obejmuje struktury symetryczne (diimidy ftalowe, naftalenowe, perylenowe) [190-195].

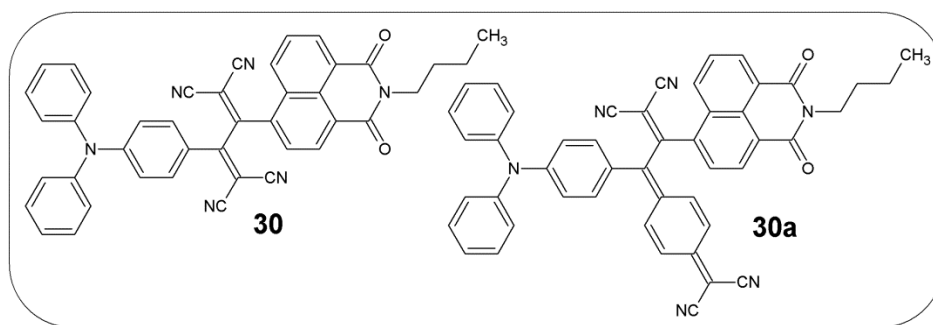
Imidy otrzymywane z bezwodnika naftalenowego jako pochodne 1,8-naftalimidu mają szerokie zastosowanie w medycynie i biologii, jako związki o wysokiej aktywności przeciwnowotworowej, barwniki komórek do bioobrazowania [196-198] oraz jako detektory jonów [199]. Większość związków zawierających 1,8-naftalimid wykazuje absorpcję i emisję w świetle widzialnym [200-206]. Pochodne 1,8-naftalimidu w technologii OLED i OPV badane były jako materiały transportujące elektrony [207,208], emitery [207-211] oraz jako gospodarz w strukturze gość – gospodarz (pełniąc funkcję matrycy dla niebieskiego emitera) [194]. 1,8-Naftalimidy wykazywały wysoką ruchliwość elektronów [212], a dodatkowo obecność podstawnika o charakterze donorowym pozwala na otrzymanie związków o dominującym transporcie dziurowym [213-216]. Pochodne 1,8-naftalimidu jako struktury niesymetryczne, zbudowane z pojedynczego pierścienia imidowego, częściej badane są jako związki podstawione w pozycji 4-C dla potrzeb organicznej elektroniki [217-219].

W pracach [193,198,220-223] opisano właściwości termiczne, optyczne oraz elektrochemiczne azometinodiimidów jako potencjalnych kandydatów dla

optoelektroniki. Połączenie pierścieni/a imidowych/ego, wiązania/ń iminowego/yh oraz struktur elektrodonorowych może być obiecujące w opracowywaniu nowych materiałów. Nie znaleziono prac opisujących zastosowanie pochodnych naftalimidów z wiązaniem iminowym podstawionych w pozycji 4-C lub 3-C w organicznej elektronice, oprócz ^[218,224]. Dlatego też, jedną z koncepcji modyfikacji właściwości pochodnych 1,8-naftalimidu w ramach niniejszej pracy doktorskiej jest wprowadzenie wiązania iminowego w pozycji 3-C.

Poniższy przegląd literaturowy został zawężony do wybranych publikacji opisujących potencjalne zastosowanie w organicznej elektronice pochodnych 1,8-naftalimidu.

W pracy ^[213] opisano związki przedstawione na rysunku 14, jako potencjalne akceptory w polimerowych objętościowych ogniwach fotowoltaicznych o budowie ITO/PEDOT:PSS/kopolimer : **30** lub **30a**/PFN/Al.

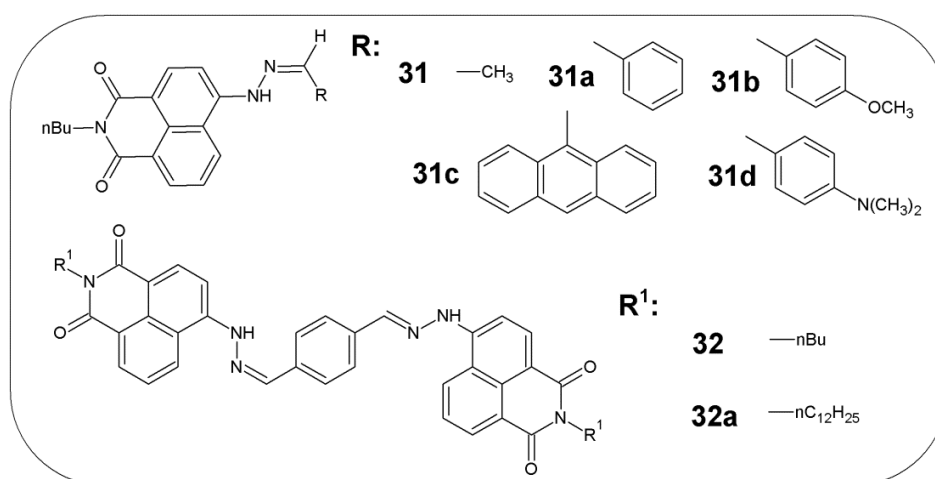


Rysunek 14. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy ^[213].

Pochodne 1,8-naftalimidu wykazywały λ_{maks} w chloroformie przy ok. 350 nm i ok. 460 nm. Dla związku **30a** odnotowano dodatkowe λ_{maks} przy 722 nm. Maksimum pasma absorpcji przy ok. 350 nm przypisano przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$, a λ_{maks} powyżej 450 nm przejściu CT. Pomiary absorpcji wykonano również dla warstw, otrzymując batochromowo przesunięte λ_{maks} względem roztworu. Związki charakteryzowały się wielostopniowym procesem redukcji związanym z redukcją pierścienia naftalimidowego i łącznika akceptorowego z grupą nitrylową. Jednostopniowy proces utleniania związany był z utlenianiem donorowej tryfenyloaminy. Energia HOMO wynosiła -5,56 eV i -5,44 eV, a energia LUMO -3,92 eV i -3,98 eV, odpowiednio dla **30** i **30a**. Przeprowadzone badania właściwości absorpcyjnych i elektrochemicznych potwierdziły możliwość wykorzystania pochodnych 1,8-naftalimidu w ogniwach BHJ. Warstwa aktywna ogniwa zawierała pochodne naftalimidu (**30** i **30a** jako akceptory) oraz kopolimer dibromek-2-heksylo-4,7-dibromo-5-fluorobenzen-1,2,3-triazol i 4,4'-

bis(2-etyloheksylo)-5,5'-bis(trimetylocyno)tieno[3,2-b:2',3'-d] silol (jako donor). Otrzymano ogniwa o sprawności 3,14 % i 2,34 %, zawierających odpowiednio w warstwie aktywnej **30** i **30a**. Wyższą wartość współczynnika wypełnienia oraz prądu zwarcia (J_{sc}) zarejestrowano dla BHJ zawierającego związek **30a** (FF = 0,40; J_{sc} = 8,02 mA · cm⁻²).

H. Tian i inni w pracy [217] opisali serię związków z 1,8-naftalimidem podstawionym w pozycji 4-C (rysunek 15), jako potencjalnych emiterów w diodach o konstrukcji ITO/CuPc/NPB/związek/stearynian sodu/Al.



Rysunek 15. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy [217].

Obserwowano batochromowe przesunięcia pasm absorpcji w roztworze acetonitrylu wraz ze wzrostem stopnia koniugacji (**31** → **32a**) (tabela 9).

Tabela 9. Położenie λ_{maks} , λ_{em} , Φ_{PL} oraz τ_{PL} związków opisanych w pracy [217].

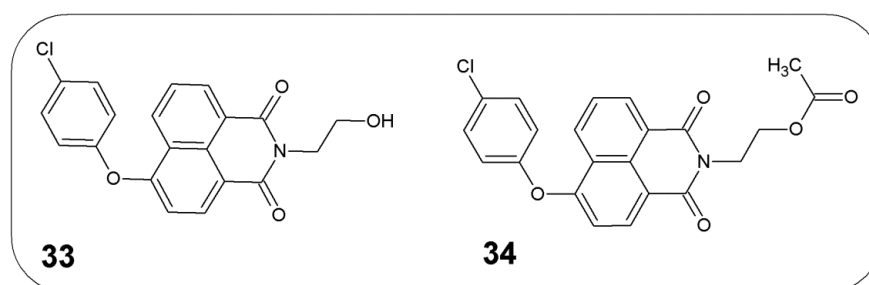
Nazwa	λ_{maks}^a	λ_{em}^a	$\Phi_{PL}^{a,b}$	τ_{PL}^a	λ_{em}^c
	[nm]	[nm]	[%]	[ns]	[nm]
31	431	521	90	8,14	545
31a	441	527	62	5,29	558
31b	453	546	23	1,16	643
31c	464	565	14	0,22	661
31d	477	659	0,24	-	-
32	485	536	95	1,61	618
32a	486	517	96	1,75	620

^a Acetonitryl. ^b Rodamina B jako standard. ^c Warstwa. - - Brak pomiaru.

Powyższą zależność zaobserwowano również dla λ_{em} związków niesymetrycznych w roztworze oraz warstwie (**31-31d**). W przypadku związków symetrycznych (**32,32a**)

odnotowano zbliżone położenie λ_{em} w acetonitrylu związku **32a** w stosunku do **31** oraz hipsochromowe przesunięcia λ_{em} względem **31b-31d**. Przesunięcia λ_{em} zaobserwowano również dla warstw, otrzymując hipsochromowe przesunięcie λ_{em} względem związków **31b** i **31c**. Najwyższe wartości wydajności kwantowej PL wykazywały związki symetryczne (**32**, **32a**). Związek z podstawnikiem antracenowym (**31c**) został wytypowany do budowy diody. Pełnił on rolę czerwonego emitera. Otrzymano widmo EL z λ_{EL} przy 575 nm i 620 nm oraz luminancją wynoszącą 15,5 cd/m². Pomiarów wykonano dla napięcia zewnętrznego wynoszącego 22 V. Napięcie włączenia diody wynosiło 14 V.

Zespół H. Ulla opisał związki **33** i **34** przedstawione na rysunku 16 jako materiały emitujące lub/ oraz przewodzące elektrony w OLED [200].

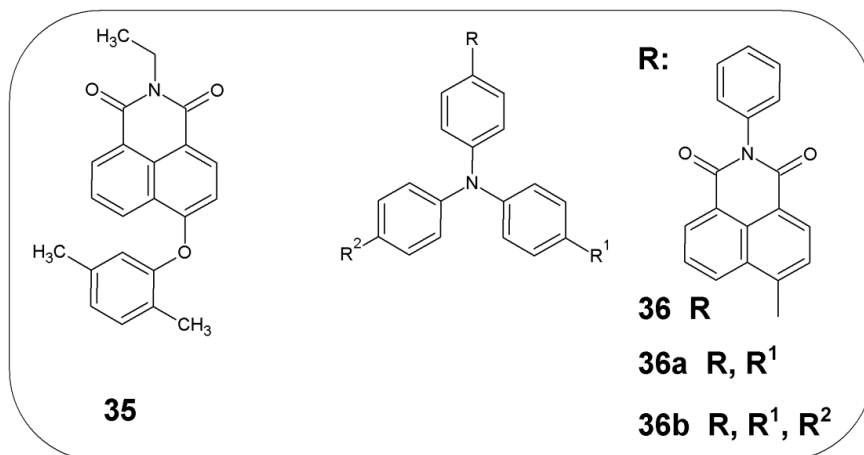


Rysunek 16. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy [200].

Maksimum pasma absorpcji w roztworze chloroformu otrzymano przy 363 nm a λ_{em} przy ok. 424 nm z zbliżonymi wartościami wydajności kwantowej PL (28 % dla **33** i 26 % dla **34**). Pasma absorpcji i emisji warstw były batochromowo przesunięte, o ok. 10 nm dla λ_{maks} i 36 nm dla λ_{em} względem roztworu. Nie obserwowano wpływu polarności rozpuszczalnika na położenie λ_{maks} . Natomiast, w przypadku fotoluminescencji obserwowano batochromowe przesunięcia λ_{em} wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Zarejestrowano czasy zaniku PL, otrzymując dopasowania dwuwykładnicze z $\tau = 1,91$ ns dla **33** i $\tau = 3,19$ ns dla **34** (wskazujące na emisję ze stanu singletowego [200]). Wyznaczono temperatury topnienia oraz temperatury 10 % ubytku masy otrzymując zbliżone wartości tych temperatur, odpowiednio ok. 190 °C i ok. 297 °C dla obu związków. Skonstruowano przyrządy o strukturze ITO/NPD/**33**lub**34**/BCP/Alq₃/LiF/Al oraz ITO/F₄TCNQ/NPD/**33**lub**34**/BCP/LiF/Al oraz ITO/NPD/Ir(ppy)₃:CBP/BCP/**33**lub**34**/LiF/Al. Diody zawierające związki **33** i **34** jako emitery wykazały wydajność ok. 0,96 cd/A, a jako materiały transportujące

elektrony wydajność ok. 1,89 cd/A. Powyższe związki mogą pełnić rolę niebieskich emiterów oraz/lub wspomagać transport elektronowy i pełnić rolę ETL.

W pracy ^[225] opisano pochodną 1,8-naftalimidu (**35**), przedstawioną na rysunku 17, jako potencjalny emiter w OLED.



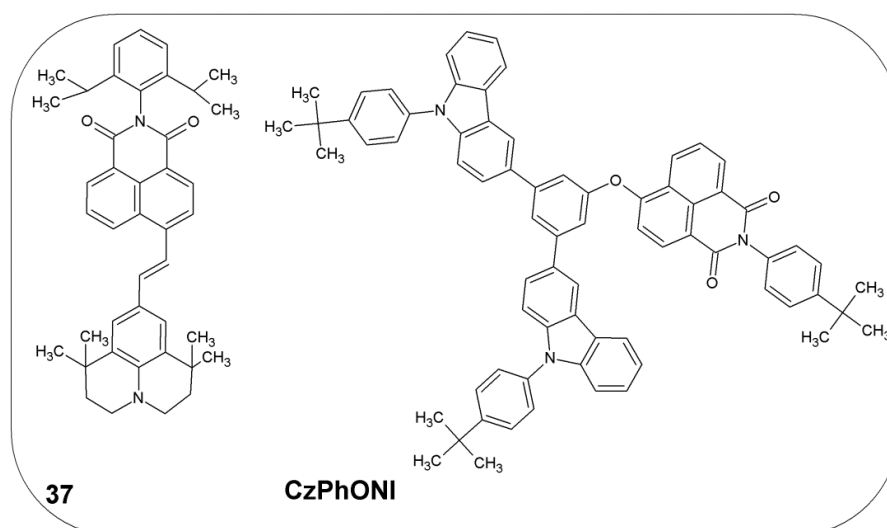
Rysunek 17. Budowa chemiczna związków opisanych w pracach ^[225,226].

Zarejestrowano dla **35** pasmo absorpcji z maksimum przy 380 nm i 211 nm (przejście $\pi \rightarrow \pi^*$), emisji z $\lambda_{em} = 435$ nm oraz *quasi*-odwracalny proces redukcji i nieodwracalny proces utleniania. Pomiary PL wykonano dla warstwy osadzonej na podłożu kwarcowym oraz dla CHCl₃, otrzymując tą samą wartość λ_{em} . Skonstruowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**35**/Al rejestrując jej widmo EL z λ_{EL} w zakresie barwy niebieskiej ($\lambda_{EL} = 465$ nm).

W pracy ^[226] opisano trzy związki z 1,8-naftalimidem podstawione w pozycji 4-C trifenyloaminą (związki **36-36b**, rysunek 17). Związki absorbowały w roztworze chloroformu z wyraźnym λ_{maks} przy 430 nm, związanym z przejściem CT. Obserwowano hipsokromowe przesunięcie maksimum pasma emisji, zwiększając się wartość wydajności kwantowej oraz krótszy czas zaniku PL wraz z zwiększającą się liczbą podstawników 1,8-naftalimidowych przy trifenyloaminie w CHCl₃. Wykonano pomiary absorpcyjne i emisyjne dla pochodnej 1,8-naftalimidu w postaci warstwy, otrzymując zbliżone wartości λ_{maks} oraz hipsokromowe przesunięcia λ_{em} względem roztworu chloroformu. Warstwy emitowały światło z λ_{em} w zakresie barwy zielonej, natomiast w CHCl₃ obserwowano emisję z λ_{em} w zakresie barwy pomarańczowej (**36**), żółtej (**36a**) i zielonej (**36b**). Wyznaczono temperaturę 10 % ubytku masy powyżej 398 °C (**36**), rosnącą wraz z liczbą podstawników 1,8-naftalimidowych. Związki topiły się odpowiednio w temperaturze 264 °C (**36**), 385 °C (**36a**) i 477 °C (**36b**). Dla 1,8-naftalimidów **36a** i **36b** zarejestrowano temperaturę zeszklenia, wynoszącą 254 °C.

Nie obserwowano znacznego wpływu liczby podstawników na położenie potencjałów utleniania, otrzymując zbliżone wartości energii HOMO (ok. -5,23 eV). Pochodne 1,8-naftalimidu pełniły rolę warstwy aktywnej w przyrządzie o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**36b**/LiF/Al i ITO/PEDOT:PSS/**36b**/BCP/LiF/Al oraz rolę komponentu rozproszonego molekularnie w matrycy CBP, ITO/PEDOT:SS/CBP : **36lub36alub36b**/BCP/LiF/Al. Dla przyrządów zawierających związek **36b** otrzymano $\lambda_{EL} = 586$ nm, natomiast obecność matrycy spowodowała hipsokromowe przesunięcie λ_{EL} w zakres barwy zielonej (λ_{EL} ok. 530 nm). Napięcie włączenia diod otrzymano w zakresie 6,2 – 3,8 V z maksymalną luminancją wynoszącą 10 404 cd/m² dla diody z warstwą aktywną CBP:**36** i napięcia zewnętrznego wynoszącego 19V.

Zespół Ch. Hu ^[227] przedstawił badania właściwości optycznych, elektrochemicznych oraz zdolności do elektroluminescencji związku **37**, przedstawionego na rysunku 18.

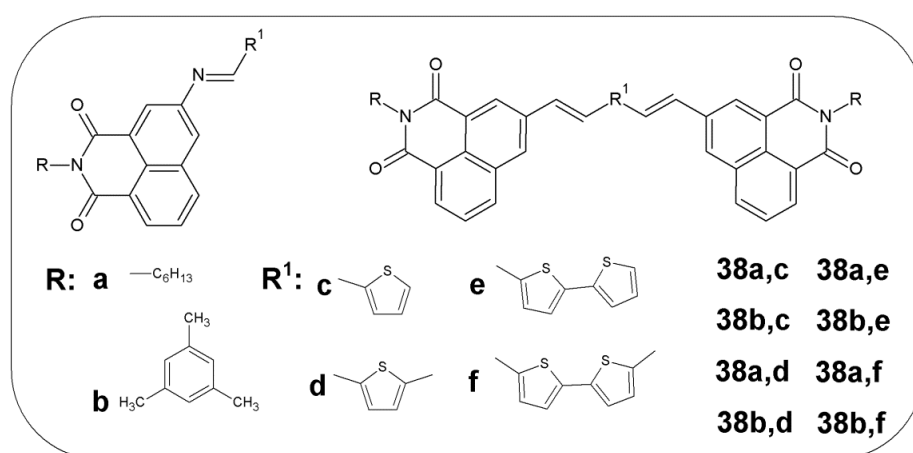


Rysunek 18. Budowa chemiczna związku zawierającego 1,8-naftalimid oraz CzPhONI ^[227].

Obserwowano batochromowe przesunięcia maksimum pasma absorpcji i emisji wraz z zwiększającą się polarnością rozpuszczalników ($\lambda_{maks} = 488$ nm, $\lambda_{em} = 567$ nm dla czterochlorku węgla \rightarrow $\lambda_{maks} = 510$ nm, $\lambda_{em} = 750$ nm dla acetonu). Polarność rozpuszczalników wpłynęła również na wydajność kwantową PL, która obniżała się wraz z jej wzrostem (z 42 % do 0 %). Związek **37** rozproszono molekularnie w ilości 2 %, 4 % i 14 % wag. w matrycy CzPhONI (rysunek 18). Badania PL blend wykazały hipsokromowe przesunięcia λ_{em} (odpowiednio o 57 nm, 48 nm i 40 nm) względem warstwy ($\lambda_{em} = 703$ nm) przy jednoczesnym wzroście wydajności kwantowej. Tak jak w przypadku λ_{em} , otrzymano widma EL z λ_{EL} hipsokromowo przesuniętym wraz

z malejącą zawartością związków w matrycy dla przyrządów o strukturze ITO/MoO₃/TcTa/CzPhONI : **37** 2 % lub 4 % lub 14 %/TPBI/LiF/Al. TcTa pełnił rolę materiału przewodzącego dziury, natomiast TPBI materiału przewodzącego elektrony. Otrzymano widmo EL z λ_{EL} w zakresie barwy czerwonej z wartością napięcia włączenia diody wynoszącą 3,1 V. Największą wartość luminancji zarejestrowano dla przyrządów o 2 % wag. zawartości związku **37** w matrycy CzPhONI ($L = 10\,900\text{ cd/m}^2$).

W pracy ^[224] opisano serię związków z 1,8-naftalimidem podstawionym w pozycji 3-C, które poddano badaniom optycznym, elektrochemicznym oraz badano ich zdolności do EL (rysunek 19; tabela 10).



Rysunek 19. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy ^[224].

Tabela 10. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO związków opisanych w pracy ^[224].

Nazwa	λ_{maks}^a	λ_{maks}^b	λ_{em}^a	λ_{em}^b	HOMO ^c	LUMO ^c
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[eV]	[eV]
38a,c	406	437	501	525	-5,92	-3,50
38a,e	387	389	498	-	-5,94	-3,42
38b,c	408	436	502	524	-5,77	-3,29
38b,e	375	377	502	522	-5,82	-3,41
38a,d	389	394	499	521	-6,18	-3,50
38a,f	429	433	505	526	-5,77	-3,42
38b,d	388	393	497	-	-5,80	-3,52
38b,f	425	432	504	524	-5,77	-3,46

^a CHCl₃ ^b NMP ^c Dichlorometan; elektroda węglowa jako pracująca; elektrolit Bu₄NPF₆. - - Brak.

Obserwowano batochromowe przesunięcia λ_{maks} związków symetrycznych (**38a,f** i **38b,f**) względem niesymetrycznych odpowiedników (**38a,e** i **38b,e**), czyli zawierających podstawnik bitiofenowy przy wiązaniu iminowym. Hipsochromowe przesunięcia obserwowano dla związków **38a,d** i **38b,d** względem **38a,c** i **38b,c**, zawierających podstawnik tiofenowy. Przesunięcia batochromowe λ_{maks} dla rozpuszczalnika bardziej polarnego (NMP) względem chloroformu odnotowano jedynie dla związków niesymetrycznych **38a,c** i **38b,c**, a dla pozostałych niewielkie przesunięcia (do 10 nm). Pochodne 1,8-naftalimidu emitowały światło niebieskie w CHCl_3 i zielone w NMP. Dla wszystkich związków odnotowano zbliżone położenie λ_{em} w obu roztworach. Zarejestrowano odwracalny proces redukcji, związany z redukcją grupy iminowej oraz pierścienia 1,8-naftalimidu. Związki z łańcuchem alifatycznym ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$) przy atomie azotu pierścienia naftalimidu wykazywały nieodwracalny proces utleniania, natomiast związki z pierścieniem aromatycznym proces *quasi*-odwracalny. Energia LUMO mieściła się w zakresie -3,52 – -3,29 eV, a energia HOMO w zakresie -6,18 – -5,77 eV. Zdolność do elektroluminescencji badano dla diod o budowie ITO/PVK:**związek**/Al, rozpraszając molekularnie niesymetryczne pochodne naftalimidu w ilości 5 % wag. w matrycy PVK. Diody zawierające w warstwie aktywnej **38b,c** i **38b,d** nie wykazały emisji światła. Pozostałe diody zawierające **38a,c** i **38a,d** emitowały światło o barwie zielonej.

Podsumowując, pochodne 1,8-naftalimidu są interesującą grupą związków dla zastosowań w organicznej elektronice. Azometinoimidy jako pochodne 1,8-naftalimidu nie były jak dotąd kompleksowo badane pod kątem aplikacyjnym w przyrządach optoelektronicznych, tzn. nie zostały przeprowadzone dla nich systematyczne badania właściwości termicznych, optycznych, elektrochemicznych i zdolności do elektroluminescencji, oprócz prac prezentowanych przez naszą grupę badawczą^[224,228]. Brak publikacji na temat zależności pomiędzy budową chemiczną azometinoimidów a ich kluczowymi właściwościami dla optoelektroniki stał się motywacją do podjęcia badań w tym zakresie w ramach rozprawy doktorskiej.

4. Część badawcza

Niniejszy rozdział pracy doktorskiej poświęcony jest przedstawieniu i omówieniu wyników badań dotyczących wybranych właściwości trzech grup związków małowcząsteczkowych, a mianowicie: pochodnych malononitrylu, azometin i azometinoimidów. Motywacją do podjęcia badań tego typu związków były ich właściwości elektronowe, a mianowicie aktywność elektronoakceptorowa pierścienia imidu, izoelektryczność wiązania iminowego do podwójnego wiązania $-C=C-$ oraz zdolność do fotoluminescencji pochodnych malononitrylu w ciele stałym o wysokiej wydajności kwantowej. Nie bez znaczenia, biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny i ekologiczny, jest też łatwość syntezy oraz brak szkodliwych produktów ubocznych tego typu związków. Ponadto, jak wykazano w części literaturowej niniejszej pracy są to obiecujące związki do zastosowań optoelektronicznych. Przeprowadzone badania dotyczące syntezy, charakterystyki strukturalnej oraz określenia właściwości termicznych, elektrochemicznych i optycznych obejmują także przygotowanie OLED w celu wstępnej weryfikacji wytypowanych związków do elektroluminescencji.

Część badawczą rozprawy doktorskiej podzielono na trzy podrozdziały opisujące syntezę i właściwości wymienionych grup związków. W podrozdziale 4.1. omówiono wyniki badań pochodnych malononitrylu, a w kolejnych 4.2. i 4.3 odpowiednio azometin i azometinoimidów.

Budowę chemiczną otrzymanych związków potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Czystość syntezowanych związków potwierdzono za pomocą analizy elementarnej.

Badania właściwości fizykochemicznych rozpoczęto od ilościowych badań rozpuszczalności w wybranych rozpuszczalnikach organicznych, poprzez rozpuszczenie 2,5 mg związku w 1 cm³ rozpuszczalnika. Odpowiednia rozpuszczalność półprzewodników organicznych jest istotną właściwością, umożliwiającą zastosowanie dogodnej metody rozwirowania (ang. *spin-coating*) w technologii wytwarzania cienkich warstw do budowy urządzeń elektronicznych.

Następnie, przeprowadzono badania właściwości termicznych, z uwagi na fakt, że związki dedykowane organicznej elektronice powinny być stabilne termicznie i charakteryzować się odpowiednio wysokimi temperaturami topnienia i zeszklenia,

co pozwala na bezproblemową ich integrację w przyrządach [220-225]. Badania właściwości termicznych obejmują określenie stabilności termicznej na podstawie wyników analizy termogravimetrycznej (TGA) poprzez wyznaczenie (i) temperatury początku rozkładu termicznego jako temperatury 5% ubytku masy próbki ($T_{5\%}$) w trakcie dynamicznego ogrzewania w atmosferze azotu, (ii) temperatury maksimum szybkości rozkładu (T_{maks}) z krzywej różniczkowej (DTG) oraz (iii) pozostałości próbki po ogrzaniu do temperatury 600 °C. Temperatury przejść fazowych (topnienia (T_i) i krystalizacji (T_k)) jak i temperaturę zeszklenia (T_g) wyznaczono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Na kolejnym etapie badań, do określenia potencjału jonizacji (IP) i powinowactwa elektronowego (EA), które można skorelować z energią poziomów, odpowiednio HOMO i LUMO, mającymi kluczowe znaczenie przy projektowaniu struktury przyrządów dla optoelektroniki, zastosowano metodę woltamperometrii cyklicznej (CV) [38]. Pomiary prowadzono w dichlorometanie przy użyciu elektrody węglowej lub platynowej, jako elektrody pracującej. Wyznaczone potencjały pierwszego procesu utleniania ($E_{utl1(onset)}$) i redukcji ($E_{red1(onset)}$) odniesiono względem ferrocenu (Fc/Fc+) stosowanego jako standard wewnętrzny i obliczono IP oraz EA z następujących wzorów: $IP = -5,1 - E_{utl1(onset)}$ oraz $EA = -5,1 - E_{red1(onset)}$ [38]. Natomiast z różnicy pomiędzy IP i EA wyznaczono elektrochemiczną przerwę energetyczną (E_g).

W dalszej kolejności przeprowadzono badania właściwości optycznych (absorpcyjnych i emisyjnych) w zakresie UV-Vis w roztworze ($c = 10^{-5}$ lub 10^{-4} mol/dm³) stosując rozpuszczalniki o różnej polarności (chloroform i N-metylopirolidon) oraz w postaci warstw i blend na podłożach szklanych. Zdolność do absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego jest decydująca dla wielu zastosowań np. w technologii OLED. Do badania właściwości emisyjnych zastosowano pomiary fotoluminescencyjne (PL). Zdolność do PL jest warunkiem koniecznym, aby związek organiczny wykazywał właściwości elektroluminescencyjne (EL) [20,229]. Zjawisko PL jest łatwe do badania, ponieważ nie wymaga konstrukcji struktury OLED, można dowolnie zmieniać długość fali wzbudzającej (λ_{wzb}) oraz badania można prowadzić zarówno w roztworze jak i w ciele stałym. Jako matryce do przygotowania blend wykorzystano poli(metakrylan metylu) (PMMA) oraz/lub poli(N-winyłkarbazol) (PVK) oraz/lub układ składający się z PVK i 2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazolu (PBD) w stosunku wagowym 50:50. PMMA zastosowano jako polimer

interny w celu zwiększenia luminescencji dzięki efektowi rozcieńczenia ^[230,231]. Kolejne dwie matryce, czyli PVK i PVK : PBD zastosowano, jako często stosowane, do kolejnego etapu pracy, czyli do przygotowania diod typu gość – gospodarz (ang. *host - guest*) ^[31,32]. PVK charakteryzuje się absorpcją w nadfiolecie i emisją światła niebieskiego ^[32,224]. Bardzo często wykorzystywany jest w organicznej elektronice do budowy warstwy aktywnej dzięki dużej ruchliwości dziur oraz możliwości otrzymywania warstw na podłożu szklanym ^[32]. Z kolei PBD charakteryzuje się dużą ruchliwością elektronów i z PVK tworzy matrycę dwuskładnikową ^[32]. Blendy z matrycą PMMA otrzymano metodą wylewania z roztworu, natomiast blendy z PVK oraz PVK : PBD przygotowano z roztworu chloroformu metodą rozwirowania. Wydajność kwantową (Φ_{PL}) oraz czasy zaniku fotoluminescencji (τ) wybranych związków wyznaczono wykorzystując odpowiednio sferę całkującą oraz metodę czasowo-skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu (TCSPC).

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych, omówionych powyżej badań, wyselekcjonowano związki do wstępnych prób mających na celu zweryfikowanie ich zdolności do elektroluminescencji. W tym celu skonstruowano diody, w których otrzymane związki pełniły rolę warstwy aktywnej lub jej komponentu (struktura gość – gospodarz). Przygotowano diody o architekturze ITO/PEDOT:PSS/**związek**/Al oraz/lub ITO/PEDOT:PSS/PVK : **związek**/Al oraz/lub ITO/PEDOT:PSS/PVK : PBD : **związek**/Al. Szkło pokryte warstwą tlenku indy (III) i cyny (IV) (ITO) oraz aluminium pełniły funkcje elektrod, odpowiednio anody i katody. ITO jest przezroczysty dla światła i posiada wysoką pracę wyjścia (-4,8 eV) ^[232], co sprzyja przemieszczaniu dziur do warstwy emisyjnej. Natomiast Al posiada niską pracę wyjścia (-4,3 eV) ^[232], sprzyjającą wstrzykiwaniu elektronów do warstwy emisyjnej. PEDOT:PSS (poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen:polistyren sulfonowany) zastosowano jako warstwę wyrównującą ITO, ponieważ nierówności warstwy ITO powstające podczas naporowania próżniowego mogą powodować przebicie przy przyłożeniu wyższych wartości napięcia. PEDOT:PSS pełniła również funkcję warstwy ułatwiającej wstrzykiwanie dziur, a PVK oraz PBD pełniły rolę odpowiednio materiału przewodzącego dziury i elektrony. Zawartość związków w matrycy PVK wynosiła 15 % wag., natomiast zawartość w matrycy PVK : PBD 2 % oraz/lub 15 % wag.. Widma elektroluminescencji otrzymano dla różnych wartości przyłożonego napięcia. Wykonano diody i zarejestrowano widma EL w ramach współpracy z Centrum

Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze oraz z Uniwersytetem Mikołaja Kopernika w Toruniu. Należy zaznaczyć, iż nie przeprowadzono optymalizacji przyrządów, polegającej między innymi na zmianie stosunków PVK : PBD, czy też użycia innej matrycy oraz doborze grubości warstw. Są to badania wstępne pozwalające jedynie na wykazanie zdolności do EL i na tym etapie nie było możliwości wyznaczenia typowych parametrów diody.

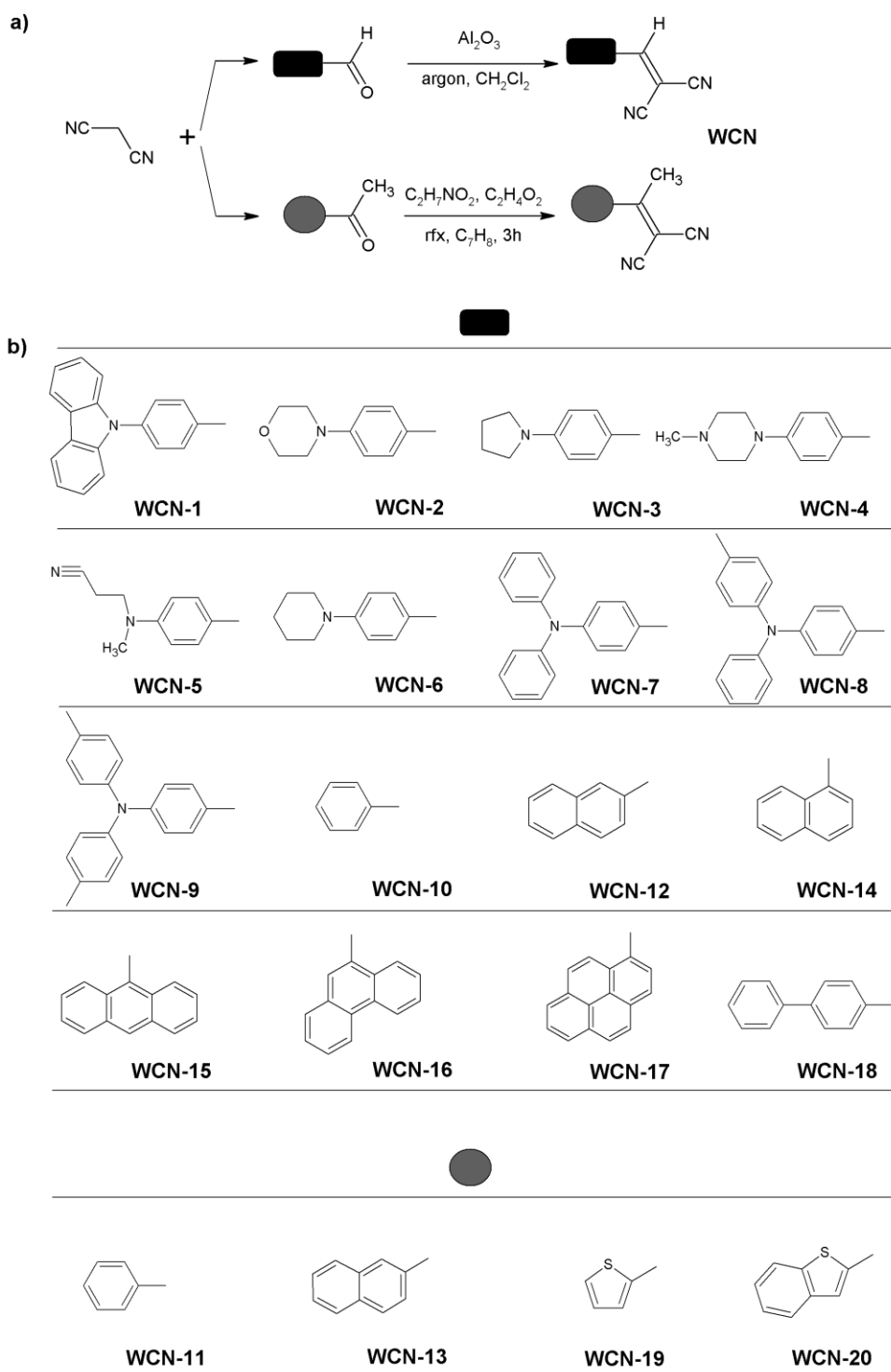
4.1. Pochodne malononitrylu

W ramach rozprawy doktorskiej otrzymano oraz zbadano dwadzieścia związków małowcząsteczkowych zawierających wiązanie/a winylowe z atomem węgla podstawionym dwoma grupami nitrylowymi, czyli pochodne malononitrylu (WCN). Obecność w tego typu związkach silnie elektronoakceptorowych grup nitrylowych i grupy elektronodonorowej prowadzi do otrzymania struktur z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku ^[41-48]. Główną zaletą pochodnych malononitrylu jest zdolność do fotoluminescencji w ciele stałym o wysokiej wydajności kwantowej ^[51,233].

4.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna

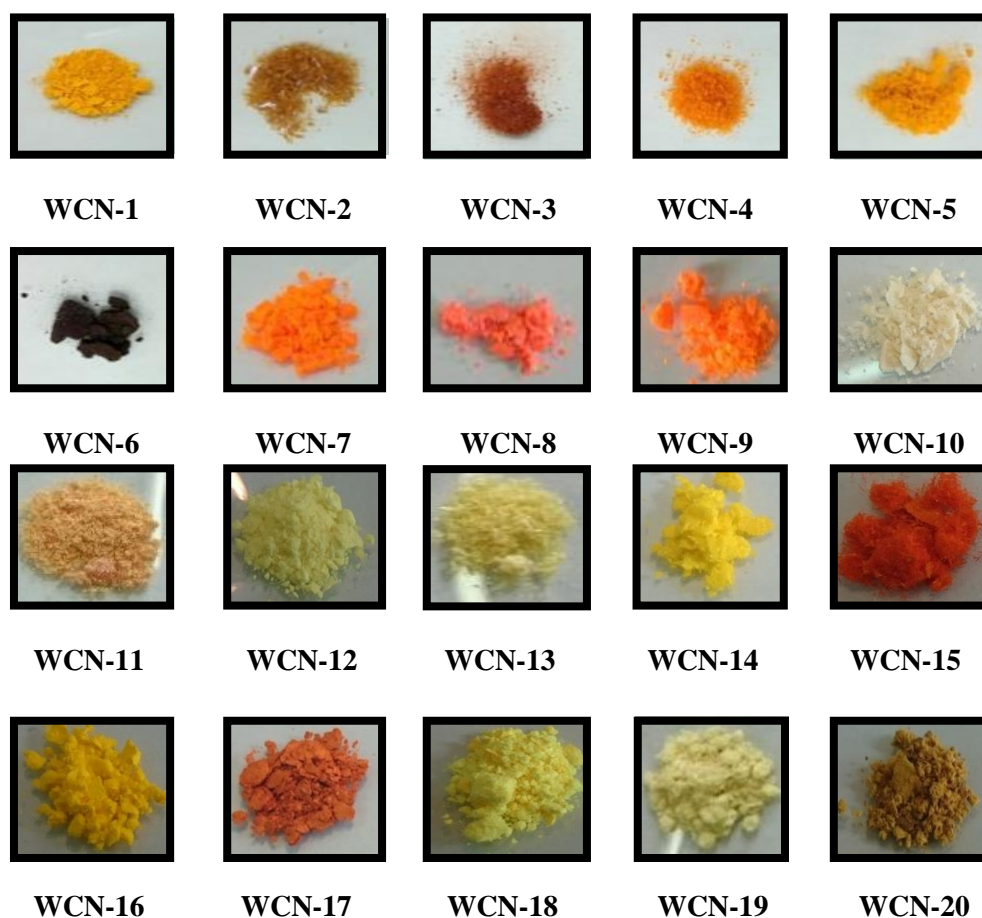
Pochodne malononitrylu otrzymano w wyniku reakcji malonodinitrylu z następującymi aldehydami: 4-(9H-karbazolo-9-yl)benzaldehydem, 4-(4-morfolinyl)benzaldehydem, 4-(4-metylopiperazyno)benzaldehydem, 4-(1-pirolidyno)benzaldehydem, 4-[(2-cyanoetylo)metylamino]benzaldehydem, 4-(1-piperidyno)benzaldehydem, 4-(bifenyloamino)benzaldehydem, 4,4'-diformylotrifenyloaminą, tris(4-formylfenylo)aminą, aldehydem benzoesowym, naftaleno-1-dikarboaldehyd, naftaleno-2-dikarboaldehyd, 9-antracenokarboksyaldehydem, 9-fenantrenokarboksyaldehydem, 1-pirenokarboksyaldehydem, 4-bifenylobenzaldehydem oraz z ketonami: acetofenonem, 2-acetylnaftalenowym, 2-acetylotiofenowym oraz 2-acetylobenzo[b]tiofenem. Schemat reakcji otrzymywania oraz budowę chemiczną syntezowanych pochodnych malononitrylu przedstawiono na rysunku 20. Związki oznaczone jako **WCN-1 – WCN-6**, **WCN-7 – WCN-9** oraz **WCN-11**, **WCN-13**, **WCN-19** i **WCN-20** otrzymane w ramach pracy doktorskiej opisano w trzech artykułach ^[234-236].

Syntezę rozpoczęto od osuszenia odważki tlenku glinu (III) i następnie wprowadzono ją do kolby stożkowej wraz z dodano odpowiednimi aldehydami i roztworem malononitrylu ($\text{CH}_2(\text{CN})_2$) (rysunek 20a). Syntezę prowadzono, aż do zaniku substratów, kontrolując jej przebieg za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Mieszaninę poreakcyjną przeniesiono na kolumnę chromatograficzną (z eluentem CH_2Cl_2) w celu wyodrębnienia produktu. Powyższa synteza pozwala w łatwy sposób, bez użycia drogich katalizatorów, czy rozpuszczalników na otrzymanie pochodnych malononitrylu.



Rysunek 20. (a) Schemat reakcji otrzymywania pochodnych malononitrylu oraz (b) budowa chemiczna syntetyzowanych związków **W-CN-1 - W-CN-20**.

Związki otrzymano jako żółte (**W-CN-1, W-CN-4, W-CN-5, W-CN-12, W-CN-14, W-CN-16**), jasnobrązowe (**W-CN-2**), brunatne (**W-CN-3**), ciemnobrązowe (**W-CN-6**), pomarańczowe (**W-CN-7, W-CN-9**), czerwone (**W-CN-8, W-CN-15, W-CN-17**) oraz białe (**W-CN-10**) ciała stałe z wydajnością reakcji wynoszącą od 89 % do 53 % (rysunek 21).



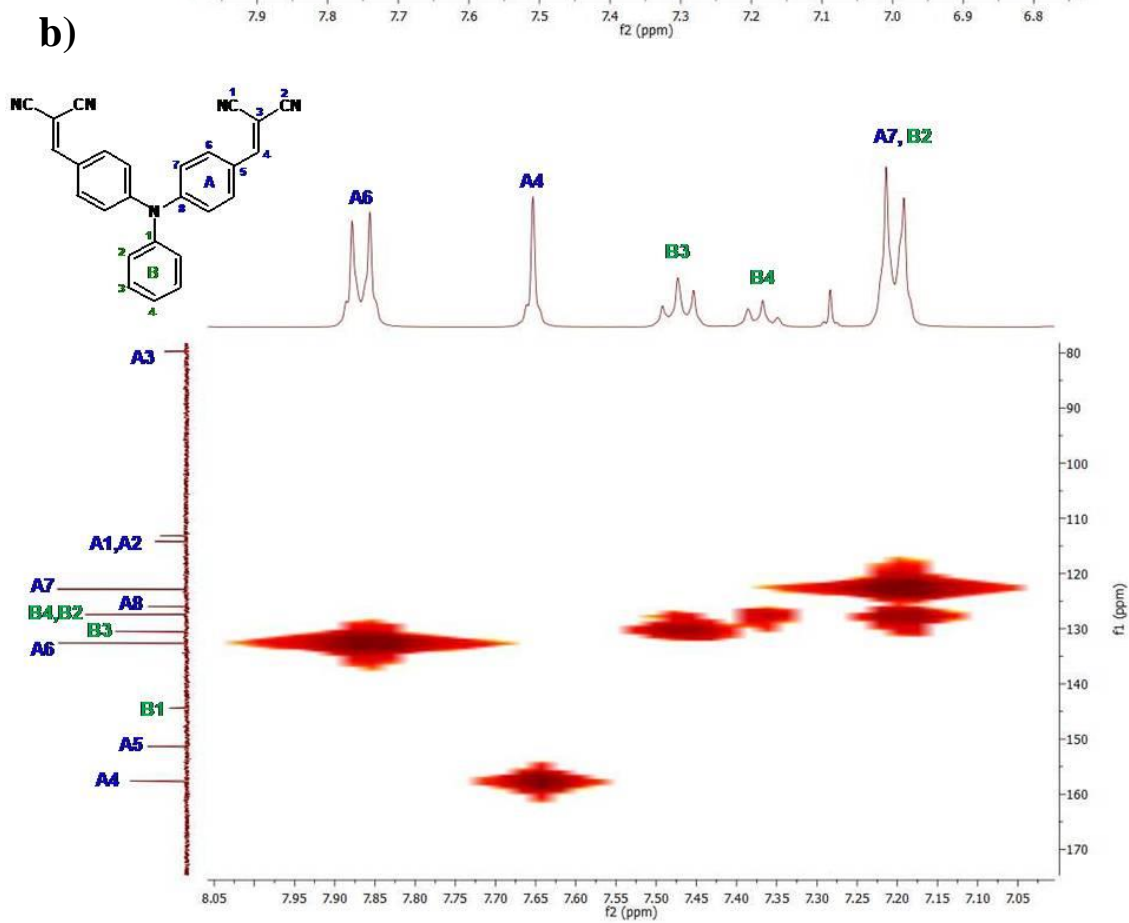
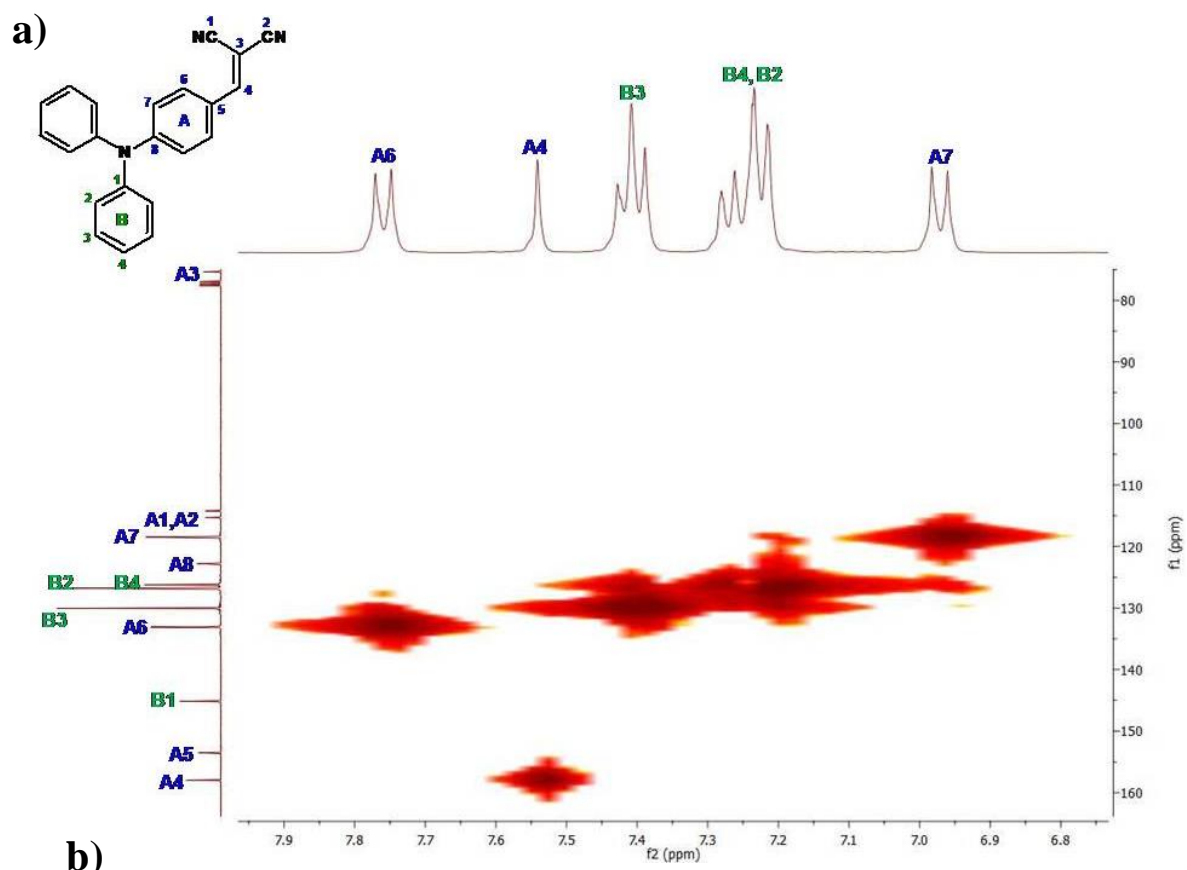
Rysunek 21. Zdjęcia związków **WCN-1** – **WCN-20** w świetle dziennym.

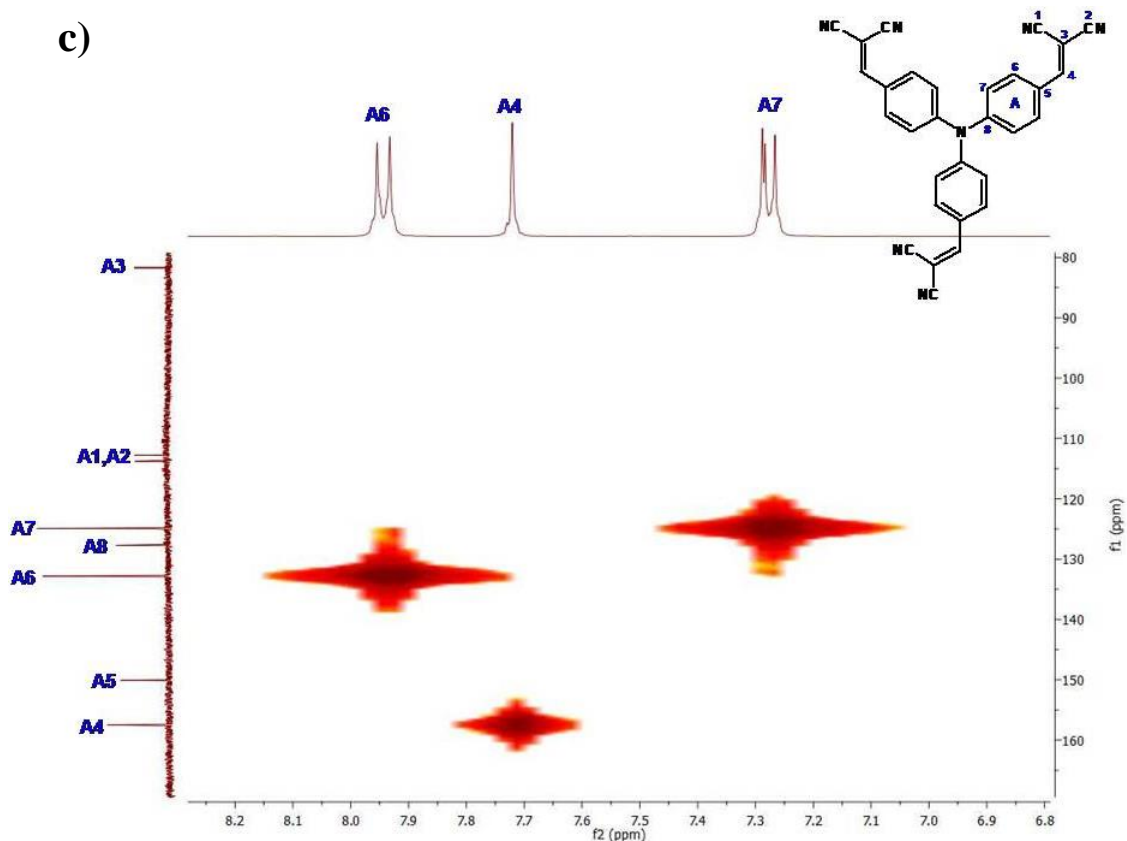
Pochodne malononitrylu prezentowane w niniejszej dysertacji zostały już otrzymane przez inne grupy badawcze, co omówiono w części literaturowej pracy ^[56-98]. Związkiem nowym jest **WCN-20**, zawierający podstawnik 2-metylobenzotiofenowy, który został zaprezentowany przez naszą grupę badawczą ^[235]. Dla części związków opisano w literaturze właściwości optyczne, elektrochemiczne i podano ich temperatury topnienia (podrozdział 3.3.1.). Brak doniesień literaturowych dotyczy badań właściwości optycznych **WCN** w postaci warstw czy blend oraz ich stabilności termicznej (wyjątek **WCN-7** ^[74] i **WCN-17** ^[90]). Pochodne malononitrylu nie zostały przeanalizowane pod kątem zastosowania jako samodzielne warstwy aktywne lub jako jej komponent (rozproszone molekularnie w matrycy PVK : PBD) w organicznych diodach elektroluminescencyjnych.

Otrzymane związki poddano badaniom spektroskopowym (NMR, FTIR) w celu potwierdzenia ich budowy chemicznej. Na widmach ¹H NMR pochodnych malononitrylu nie stwierdzono sygnałów protonów grupy aldehydowej (-CHO) oraz aminowej (-NH₂). Sygnał protonu grupy winylowej (-CH=C-) obserwowano jako

singlet w zakresie 8,95 – 7,46 ppm, gdzie największe przesunięcie w stronę większych częstości zarejestrowano dla protonu związku z podstawnikiem antracenyowym (**WCN-15**). Sygnały protonów grupy $-CH_2$ występujących w strukturze morfoliny związku **WCN-2** odnotowano w zakresie 3,88 – 3,40 ppm, natomiast sygnały protonów występujące w cyklicznej piperydynie związku **WCN-6** obserwowano przy 3,52 ppm i 1,71 ppm^[65]. Sygnały protonów grup $-CH_2$ występujących w podstawniku N-fenylpiperolidynowym związku **WCN-3** zanotowano w zakresie 3,46 – 2,03 ppm^[64], a sygnały protonów w łańcuchu alifatycznym podstawnika związku **WCN-5** występowały przy 3,86 ppm i 2,70 ppm. Sygnały protonów grup $-CH_2$ w metylopiperazynie (**WCN-4**) obserwowano w zakresie 3,57 – 2,50 ppm, a sygnały protonów grup metylowych ($-CH_3$) w związkach **WCN-4** i **WCN-5** zostały zarejestrowane odpowiednio przy 2,37 ppm i 3,24 ppm. Sygnały protonów grupy metylowej znajdujące się przy wiązaniu winylowym w związkach **WCN-11**, **WCN-13**, **WCN-19** i **WCN-20** zaobserwowano przy ok. 2,70 ppm. Protony pierścieni aromatycznych zarejestrowano w charakterystycznych dla nich zakresach tj. 8,82 – 6,76 ppm.

Dla pochodnych malononitrylu **WCN-7** – **WCN-9** przeprowadzono szczegółową analizę widm NMR (1H , ^{13}C oraz 1H - ^{13}C HMQC). Poszczególnym fragmentom cząsteczki przypisano oznaczenia literowe (A i B) oraz cyfry, co pozwoliło na lepsze zrozumienie oraz łatwiejszą interpretację otrzymanych wyników (rysunek 22). Na widmach 1H NMR tych związków występowały sygnały protonów pierścieni aromatycznych jako dublety w zakresach 7,92 – 6,94 ppm (A6) oraz 7,84 – 7,21 ppm (A7), gdzie dla związku **WCN-8** odnotowano dodatkowo nakładanie się sygnałów od protonu B2 (rysunek 22b). Dla związków **WCN-7** i **WCN-8** uzyskano również sygnały atomów wodoru B3 i B4 jako triplety, odpowiednio przy 7,39 ppm i 7,45 ppm, jako multiplet w zakresie 7,27 – 7,34 ppm będący wynikiem nałożenia się sygnałów protonów B4 i B2 oraz jako triplet przy 7,34 ppm (rysunek 22a,b). Sygnał protonu grupy winylowej obserwowano jako singlet (A4) przy 7,52 ppm (**WCN-7**), 7,63 ppm (**WCN-8**) i 7,70 ppm (**WCN-9**).





Rysunek 22. Widmo korelacyjne ^1H - ^{13}C HMQC związków (a) **WCN-7**, (b) **WCN-8** i (c) **WCN-9**.

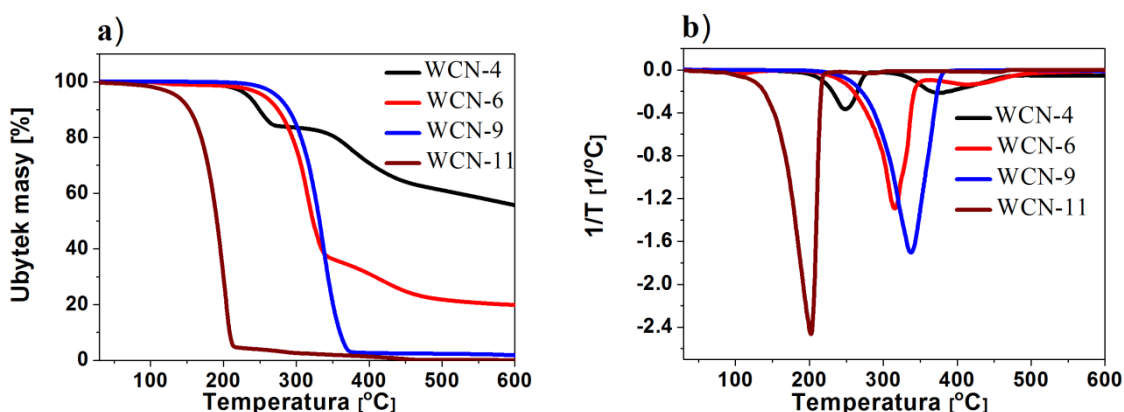
Następnie, korelując widma ^1H i ^{13}C NMR uzyskano widma ^1H - ^{13}C HMQC, które pozwoliły na przypisanie sygnałów protonów do odpowiednich sygnałów atomów węgla w danej cząsteczce, dzięki czemu, udało się przypisać sygnał protonu grupy winylowej (A4) do odpowiadającego mu sygnałowi atomu węgla (również oznaczony jako A4) znajdującego się przy ok. 157 ppm. Sygnały pochodzące od atomów węgla grup nitrylowych (A1, A2) obserwowano przy ok. 114 ppm oraz 113 ppm.

Na widmach FTIR pasmo absorpcyjne wiązania winylowego zaobserwowano w zakresie 1623 – 1582 ppm, gdzie największym przesunięciem pasma absorpcji w stronę niższych częstotliwości charakteryzował się związek **WCN-17**. Obecność pasma absorpcyjnego typowego dla drgań wiązania potrójnego węgiel-azot ($-\text{C}\equiv\text{N}$) obserwowano przy ok. 2220 cm^{-1} . Pasma absorpcyjne w zakresie 2964 – 2913 cm^{-1} są charakterystyczne dla grup alifatycznych. Metodą analizy elementarnej potwierdzono czystość otrzymanych związków. Wyniki analizy elementarnej wykazały dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi a otrzymanymi wartościami procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu badanych pochodnych malononitrylu.

Otrzymane związki były rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w chloroformie, dichlorometanie, N-metylopirolidonie (NMP), dimetyloformamidzie (DMF) oraz dimetylosulfotlenku (DMSO).

4.1.2. Właściwości termiczne

Wyniki z przeprowadzonych badań właściwości termicznych zebrano w tabeli 11. Przykładowe termogramy TGA oraz DSC przedstawiono odpowiednio na rysunkach 23 i 24.



Rysunek 23. (a) Krzywe termogravimetryczne oraz (b) krzywe różniczkowe DTG związków WCN-4, WCN-6, WCN-9 i WCN-11.

Pochodne malononitrylu wykazywały 5 % ubytek masy ($T_{5\%}$) w zakresie temperatur 297 – 136 °C oraz charakteryzowały się jednostopniowym (WCN-1, WCN-2, WCN-3, WCN-5, WCN-7 – WCN-9, WCN-10 – WCN-20) lub dwustopniowym (WCN-4, WCN-6) przebiegiem rozkładu termicznego. W większości przypadków nie stwierdzono pozostałości próbki w 600 °C. Wyjątkiem były związki z N-fenylo(metylopiperazyną) (WCN-4; 56 %), N-fenylopiperydyną (WCN-6; 20 %), 2-naftalen (WCN-12; 6 %), pirenem (WCN-17; 6 %) i 2-metylobenzotiofenem (WCN-20; 7 %). Najwyższą temperaturę $T_{5\%}$ zarejestrowano dla związku WCN-8 zawierającego trifenyloaminę i cztery grupy nitrylowe (297 °C). Najniższą $T_{5\%}$ odnotowano dla związków z grupą fenyłową (WCN-10 i WCN-11; $T_{5\%} = 136$ °C). Związki z antracenenem (WCN-15) i bifenylem (WCN-18) również wykazywały identyczną wartość $T_{5\%}$ (225 °C). Położenie podstawnika naftalenowego w pozycji 1 (WCN-14) spowodowało obniżenie $T_{5\%}$ w porównaniu do podstawnika naftalenowego w pozycji 2 (WCN-12), o 38 °C.

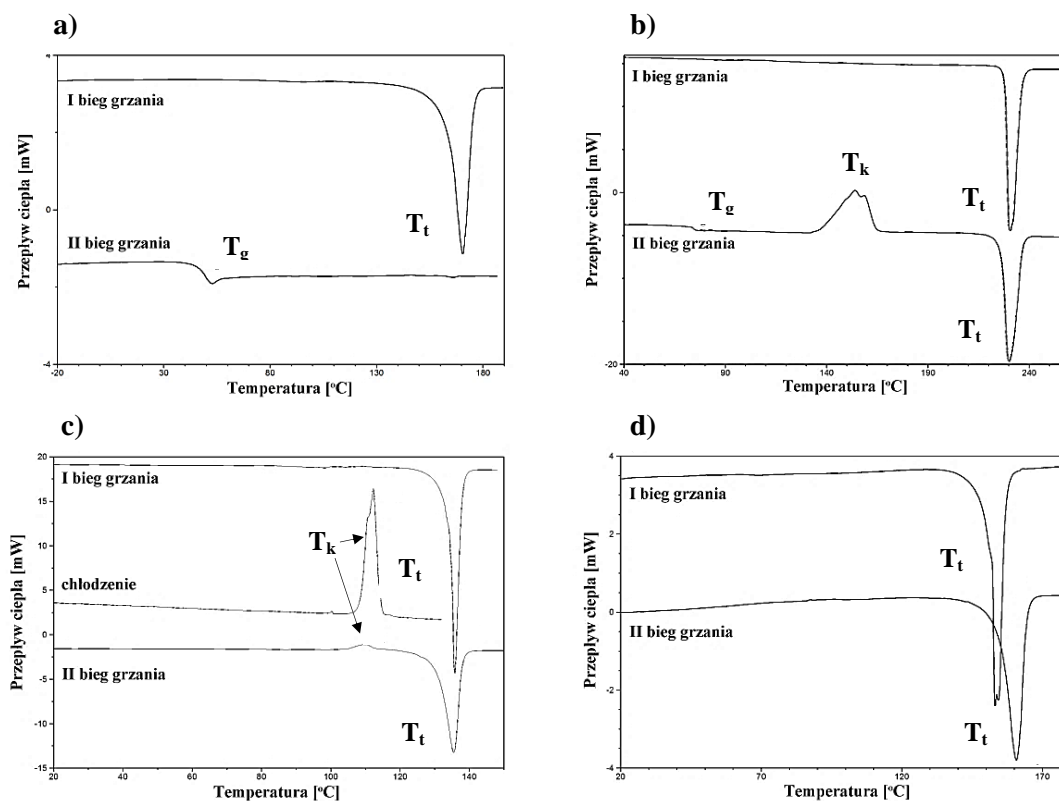
Tabela 11. Właściwości termiczne pochodnych malononitrylu.

Nazwa	TGA		DSC			
	T _{5%} ^a [°C]	T _{maks} ^b [°C]	T _t ^c [°C]	T _g ^d [°C]	T _k ^d [°C]	T _t ^d [°C]
WCN-1	276	361	166 [~159 ^[237]]	47	nw	nw
WCN-2	256	330	197 [195 ^[58] ; ~198 ^[63]]	nw	nw	198
WCN-3	230	297	157 [156 ^[238]]	nw	nw	157
WCN-4	231	248,375	160 [154 ^[238]]	nw	68	142
WCN-5	292	360	148 [~148 ^[239]]	nw	64	148
WCN-6	254	311,419	129 [~134 ^[63]]	nw	57	130
WCN-7	247	337	137 [139 ^[77]]	27	nw	nw
WCN-8	297	405[396 ^[77]]	230 [226 ^[77]]	75	154	230
WCN-9	271	337[322 ^[57]]	155 [218 ^[77] ; 145 ^[47]]	99	nw	nw
WCN-10	136	191	88 [~86 ^[47] ; ~88 ^[240]]	nw	nw	87
WCN-11	136	204	96 [~96 ^[241]]	nw	nw	96
WCN-12	217	294	141 [~141 ^[242]]	nw	nw	142
WCN-13	185	251	110	nw	36	110
WCN-14	179	256	170 [~171 ^[47]]	nw	nw	171
WCN-15	225	282	213 [~205 ^[47]]	nw	nw	213
WCN-16	242	308	204 [~210 ^[47]]	nw	46	204
WCN-17	289	341	248 [~254 ^[47]]	nw	48	249
WCN-18	225	294	144 [~140 ^[243]]	nw	110	145
WCN-19	157	213	90 [85 ^[244]]	nw	nw	90
WCN-20	190	241	161	nw	nw	161

^aT_{5%} – temperatura 5% ubytku masy. ^bT_{maks} – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. ^cTemperatura topnienia z pierwszego biegu grzania. ^dTemperatury odczytane z drugiego biegu grzania: T_g - temperatura zeszklenia, T_k - temperatura krystalizacji, T_t - temperatura topnienia. Pomiar wykonano w atmosferze azotu. nw- nie wykryto.

Obecność dodatkowego pierścienia aromatycznego w związku **WCN-20** (podstawnik 2-metylobenzotiofenowy) wpłynęła korzystnie na wartość T_{5%}, podwyższając ją o 33 °C, względem związku **WCN-19** (podstawnik 2-metylotiofenowy), a obecność grupy metylowej w związku **WCN-19** podwyższyła ją jedynie o 5 °C, w porównaniu z podstawnikiem 2-tiofenowym (związek opisany w publikacji^[51]).

Pochodne malononitrylu otrzymano jako związki krystaliczne z temperaturą topnienia wyznaczoną z termogramów DSC w zakresie 248 – 88 °C (tabela 11; rysunek 24). Podczas drugiego cyklu grzania odnotowano temperatury zeszklenia (T_g) w zakresie 99 – 27 °C dla związków zawierających N-fenylkarbazol (**WCN-1**) oraz trifenyloaminę (**WCN-7** – **WCN-9**) (rysunek 24). Syntetyzowane związki wykazały zbliżone wartości T_t jak opisano w literaturze (tabela 11). W literaturze nie badano możliwości zamorfizowania pochodnych malononitrylu.



Rysunek 24. Termogramy DSC związków (a) **WCN-1**, (b) **WCN-8**, (c) **WCN-18** i (d) **WCN-20**.

Liczba grup nitrylowych w związkach **WCN-7** (zawierający dwie grupy nitrylowe) – **WCN-9** (zawierający sześć grup nitrylowych) wpłynęła na wartość temperatury topnienia oraz na T_g . Zwiększająca się liczba grup $-C\equiv N$ powodowała znaczny wzrost temperatury zeszklenia z 27 °C (**WCN-7**) do 99 °C (**WCN-9**). Najwyższą wartość T_t wynoszącą 230 °C odnotowano dla związku z czterema grupami nitrylowymi (**WCN-8**). Na wartość temperatury topnienia, w przypadku związków zawierających tylko jeden pierścień aromatyczny (**WCN-10** i **WCN-11**) wpłynęła obecność grupy $-CH_3$, powodując jej podwyższenie (**WCN-11**), a w przypadku związku **WCN-13** (podstawnik 2-metylnaftalenowy) jej obniżenie. Stwierdzono wpływ położenia podstawnika naftalenowego, gdzie podstawienie w pozycji 1 (**WCN-14**) powodowało wzrost T_t w stosunku do pozycji 2 (**WCN-12**) (tabela 11). Związki **WCN-15**, **WCN-18** i **WCN-20** topiły się przy wyższych temperaturach niż związki **WCN-14**, **WCN-10** i **WCN-19**, co związane jest z obecnością dodatkowego pierścienia aromatycznego.

Brak tendencji do krystalizacji podczas drugiego cyklu grzania wykazywały związki **WCN-1**, **WCN-7** i **WCN-9**. Na termogramach DSC podczas dalszego ogrzewania obserwowano dla pozostałych związków temperaturę krystalizacji (T_k) oraz/lub endotermę topnienia (tabela 11; rysunek 24).

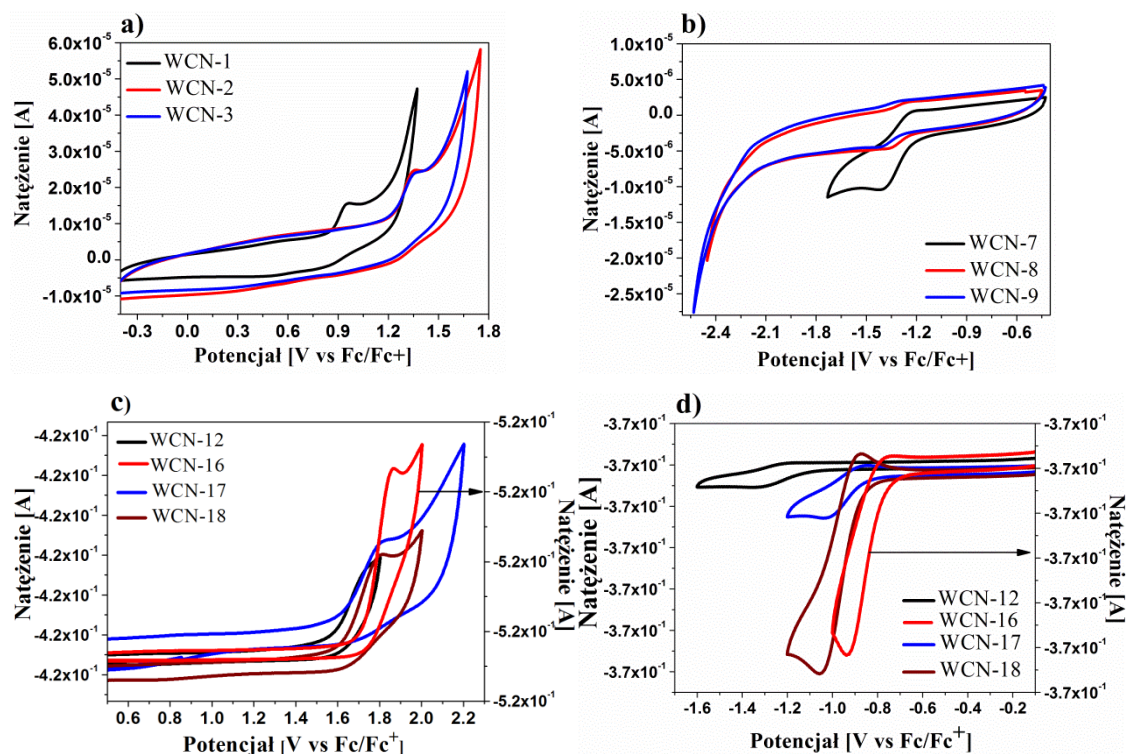
Podsumowując, otrzymane pochodne malononitrylu charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną z 5 % ubytkiem masy powyżej 200 °C, za wyjątkiem związków zawierających grupę metylową przy wiązaniu winylowym (**WCN-11**, **WCN-13**, **WCN-19** i **WCN-20**), fenyl (**WCN-10**) i 1-naftalen (**WCN-14**) ($T_{5\%} = 190 - 136$ °C). Przeprowadzone badania DSC wykazały, iż otrzymane pochodne malononitrylu były związkami krystalicznymi, a obecność takich elementów strukturalnych jak karbazol (**WCN-1**) i trifenyloamina (**WCN-7 – WCN-9**) pozwala na przekształcenie ich w materiał amorficzny, czyli wykazujący temperaturę zeszklenia (tzw. szkła molekularne). Zaletą szkieł molekularnych jest zdolność do tworzenia jednolitych, amorficznych warstw z wykorzystaniem metody rozwirowania z roztworu [245]. Aczkolwiek, niskie temperatury zeszklenia są niekorzystne, ponieważ podczas pracy przyrządów zawierających związki w formie amorficznej z $T_g < 100$ °C może dojść do przejścia szklistego prowadzącego do obniżenia wydajności. Pochodne malononitrylu z grupą fenylową (**WCN-10**, **WCN-11**) oraz 2-metylotiofenem (**WCN-19**) charakteryzowały się niskimi wartościami T_i , co również jest niekorzystne, ze względu na możliwość ich stopienia podczas pracy przyrządu. Zbyt niska wartość T_i eliminuje te związki z praktycznego zastosowania.

4.1.3. Właściwości elektrochemiczne

Pochodne malononitrylu ulegały procesowi redukcji oraz utleniania. Wyniki z przeprowadzonych badań elektrochemicznych wykonanych za pomocą metody woltamperometrii cyklicznej (CV) zebrano w tabeli 12 oraz przykładowe woltamogramy przedstawiono na rysunku 25.

Proces utleniania związany jest z podstawnikiem donorowym, znajdującym się przy wiązaniu winylowym [51,234-236]. Obecność takich elementów strukturalnych jak N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminy (**WCN-5**) oraz N-fenylopiperydyny (**WCN-6**) dało możliwość uzyskania *quasi*-odwracalnego procesu utleniania. Zarejestrowano zbliżone wartości potencjałów utleniania dla **WCN-8** (trifenyloamina z czterema grupami nitrylowymi) i **WCN-9** (trifenyloamina z sześcioma grupami nitrylowymi) ($E_{\text{utl(onsset)}} = 1,22$ V), natomiast inną wartość dla **WCN-7** (trifenyloamina z dwoma grupami nitrylowymi) ($E_{\text{utl(onsset)}} = 0,85$ V). Na podstawie wartości potencjałów utleniania można stwierdzić, iż większą zdolność do oddawania elektronów ma związek **WCN-7**, dla którego proces utleniania zachodzi łatwiej, czyli przy niższym potencjale. Odnotowano zbliżoną wartość potencjału procesu utleniania związku **WCN-7** wynoszącą

$E_{\text{utl}} = 0,94$ V do wartości zaprezentowanej przez zespół badawczy Adamsa dla niepodstawionej trifenyloaminy ($E_{\text{utl}} = 0,98$ V), co świadczy o słabym wpływie grupy $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ na właściwości donorowe trifenyloaminy [236,246].



Rysunek 25. Woltamogramy CV procesu (a,c) utleniania oraz (b,d) redukcji wybranych pochodnych malononitrylu (GC; $v = 0,1\text{V/s}$; $0,1\text{ mol/dm}^3$ Bu_4NPF_6 w CH_2Cl_2).

Obecność dodatkowego pierścienia aromatycznego w związku **WCN-20** (podstawnik 2-metylobenzotiofenowy), względem związku **WCN-19** (podstawnik 2-metylotiofenowy) znacznie ułatwiła zachodzenie procesu utleniania.

W procesie redukcji związków **WCN** bierze udział grupa malonodinitrylu posiadająca niedobór elektronów [51,234-236]. *Guasi*-odwracalny proces redukcji odnotowano dla związków zawierających 2-naftalen (**WCN-12**, **WCN-14**), antracen (**WCN-15**), fenantren (**WCN-16**), piren (**WCN-17**) oraz bifenyl (**WCN-18**). Związki zawierające N-fenylo(metylopiperazynę) (**WCN-4**), N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminę (**WCN-5**) oraz N-fenylopiperdynę (**WCN-6**) wykazywały tą samą wartość $E_{\text{red(onset)}}$, wskazując na podobny wpływ podstawników na grupę elektroakceptorową $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ [234].

Tabela 12. Potencjały utleniania i redukcji pochodnych malononitrylu i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.

Nazwa	$E_{\text{red(onset)}}$ [V]	$E_{\text{utl(onset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	E_g [eV]
WCN-1	-1,45	0,96	-3,65	-6,06	2,41
WCN-2	-1,88	0,58	-3,22	-5,68	2,46
WCN-3	-1,86	0,58	-3,24	-5,68	2,44
WCN-4	-1,68	0,50	-3,42	-5,60	2,18
WCN-5	-1,68	0,87	-3,42	-5,97	2,55
WCN-6	-1,68	0,76	-3,42	-5,86	2,44
WCN-7	-1,21	0,85	-3,89	-5,95	2,06
WCN-8	-1,23	1,22	-3,87	-6,32	2,45
WCN-9	-1,28	1,21	-3,82	-6,31	2,49
WCN-10	-0,92	1,18	-4,18	-6,28	2,10
WCN-11	-1,46	1,38	-3,64	-6,48	2,84
WCN-12	-1,05	1,31	-4,05	-6,41	2,36
WCN-13	-1,58	1,35	-3,52	-6,44	2,93
WCN-14	-0,84	1,50	-4,26	-6,60	2,34
WCN-15	-0,87	1,32	-4,23	-6,42	2,19
WCN-16	-0,77	1,72	-4,33	-6,82	2,49
WCN-17	-0,85	1,55	-4,25	-6,65	2,40
WCN-18	-0,88	1,62	-4,22	-6,72	2,50
WCN-19	-1,49	1,33	-3,61	-6,43	2,82
WCN-20	-1,47	0,43	-3,63	-5,53	1,90

IP=-5,1-E_{utl(onset)}, EA=-5,1-E_{red(onset)}, E_g= E_{utl(onset)}-E_{red(onset)}. Rozpuszczalnik: CH₂Cl₂, elektrolit: Bu₄NPF₆. Elektroda węglowa (GC) jako elektroda pracująca.

Proces redukcji najłatwiej zachodził dla związku z podstawnikiem fenantrenowym (**WCN-16**, $E_{\text{red(onset)}} = -0,77$ V) oraz dla pozostałych związków zawierających w podstawniku pierścienie aromatyczne (**WCN-10**, **WCN-12**, **WCN-14**, **WCN-15**, **WCN-17**). Obecność elektrodonorowej grupy -CH₃ w przypadku związków zawierających tylko jeden pierścień aromatyczny (**WCN-10** i **WCN-11**), spowodowała redukcję przy większym potencjale, co oznacza, iż proces ten zachodził trudniej dla związku **WCN-11** ($E_{\text{red(onset)}} = -1,46$ V). Takie samo zachowanie zarejestrowano dla związków **WCN-12** (podstawnik 2-naftalenowy) i **WCN-13** (podstawnik 2-metylnaftalenowy). Proces redukcji związku **WCN-19** zachodził przy wyższym potencjale ($E_{\text{red(onset)}} = -1,49$ V), niż dla związku z podstawnikiem 2-tiofenowym ($E_{\text{red(onset)}} = -1,30$ V)^[51], ze względu na obecność grupy metylowej.

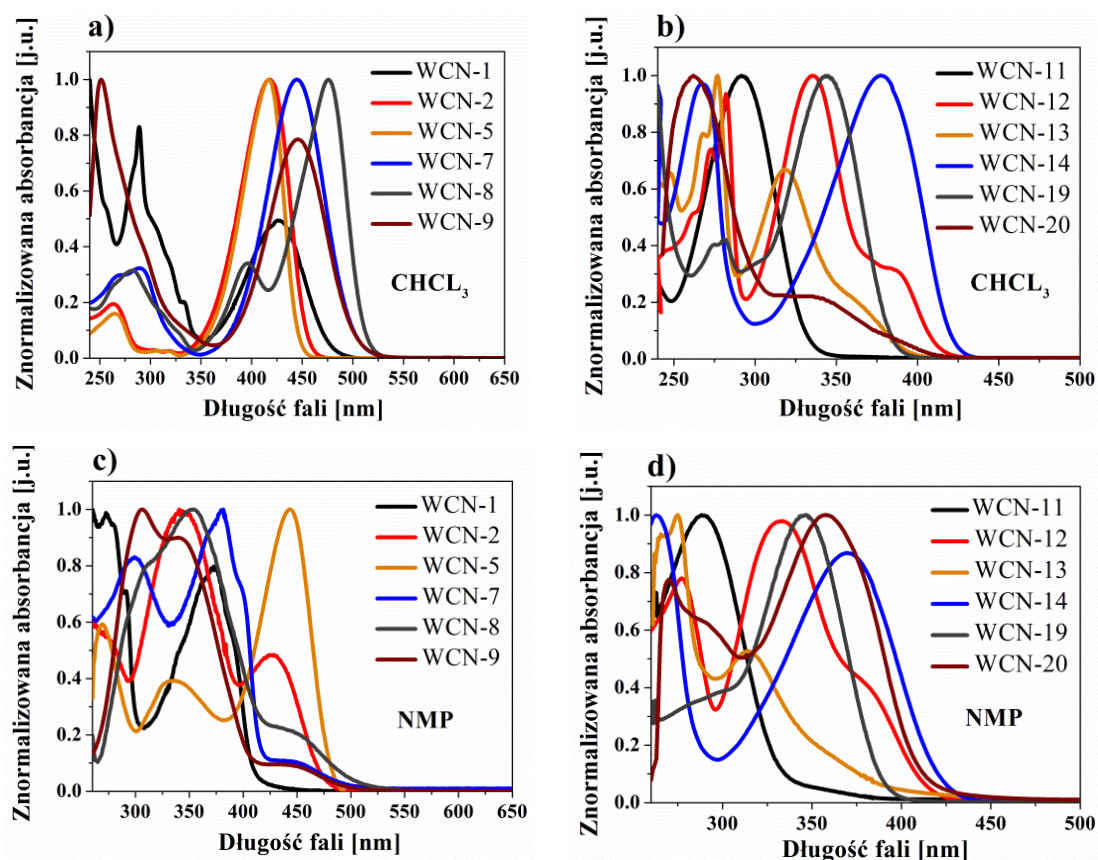
Potencjał jonizacji (IP) mieścił się w zakresie -6,82 – -5,53 eV z najniższą wartością dla związku z fenantrenem (**WCN-16**) (tabela 12). Pomimo obecności elektronoakceptorowych dwóch grup nitrylowych w związku **WCN-20**, wykazywał on charakter półprzewodnika typu *p*, ze względu na wysoko położony orbital HOMO

(IP = -5,53 eV) [247]. Powinowactwo elektronowe (EA) otrzymano w zakresie -4,33 – -3,22 eV z najwyższą wartością dla **WCN-2** (z N-fenylomorfoliną). Związki zawierające w swojej budowie wyłącznie pierścienie aromatyczne (**WCN-10**, **WCN-12**, **WCN-14** – **WCN-18**) wykazywały charakter półprzewodników typu *n*, posiadając nisko położony orbital LUMO (EA poniżej 4,0 eV) [247].

Obliczono wartość przerwy energetycznej (E_g), która mieściła się w przedziale od 2,93 do 1,90 eV z najniższą E_g dla związku **WCN-20** (podstawnik 2-metylobenzotiofenowy) oraz z najwyższą dla związku **WCN-13** (podstawnik 2-metylnaftalenowy). Niskie wartości przerwy energetycznej (poniżej 3,00 eV) stwarzają możliwość zastosowania badanych związków jako elementów przyrządów optoelektronicznych [234-236,247,248].

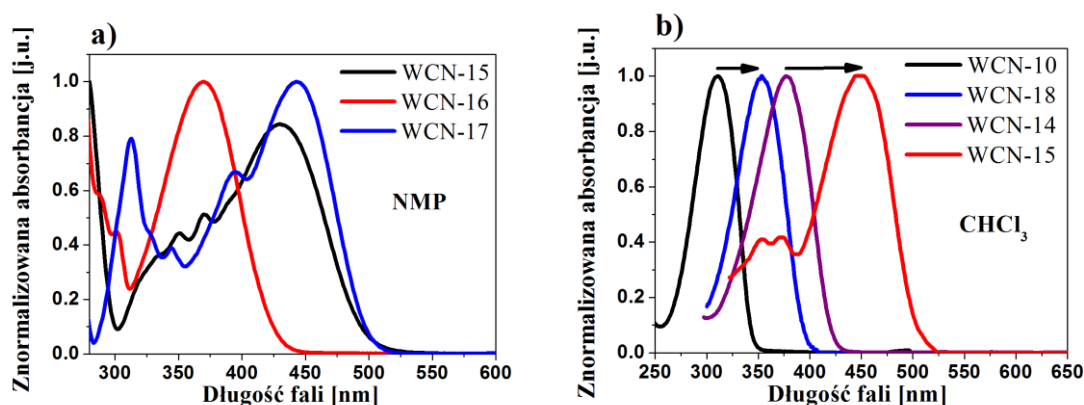
4.1.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis

Pochodne malononitrylu **WCN** w roztworze chloroformu oraz NMP wykazywały λ_{maks} absorpcji w dwóch zakresach, a mianowicie 300 – 248 nm i 477 – 311 nm (rysunek 26).



Rysunek 26. Widma absorpcji wybranych pochodnych malononitrylu w roztworze (a,b) chloroformu oraz (c,d) NMP ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Zakres absorpcji przy wyższych energiach można przypisać przejściem elektronowym $\pi \rightarrow \pi^*$ w pierścieniu aromatycznym oraz strukturze karbazolu (**WCN-1**)^[56]. Zakres absorpcji przy niższych energiach można przypisać wewnątrzcząsteczkowym przejściom z przeniesieniem ładunku (przejście CT) pomiędzy donorem a akceptorem w strukturze cząsteczki^[236]. Obserwowano również charakterystyczne pasmo o strukturze oscylacyjnej pochodzące od 2-naftalenu (**WCN-12**), antracenu (**WCN-15**), fenantrenu (**WCN-16**) i pirenu (**WCN-17**) (rysunek 26b;27a)^[249,250]. Największe przesunięcie położenia λ_{maks} w roztworze chloroformu w stronę niższych energii wykazywał związek **WCN-8** (trifenyloamina z czterema grupami nitrylowymi), natomiast w stronę wyższych energii związek **WCN-11** (podstawnik metylofenylowy) (rysunek 26a,b). Największe przesunięcie położenia λ_{maks} w stronę fal dłuższych w roztworze NMP obserwowano dla **WCN-3** (podstawnik z N-fenylopirolidyną) i **WCN-5** (podstawnik z N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminowy), a w stronę fal krótszych **WCN-11** (tabela 13). W przypadku związków z N-fenylo(metylopiperazyną) (**WCN-4**), N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminą (**WCN-5**) i N-fenylopiperydyną (**WCN-6**) zarejestrowano dodatkowe pasmo absorpcyjne w roztworze NMP przy ok. $\lambda_{maks} = 335$ nm. Przesunięcie batochromowe pasm absorpcyjnych odnotowano dla zwiększającej się liczby pierścieni aromatycznych w układach fenyl \rightarrow bifenyl, naftalen \rightarrow antracen, fenantren \rightarrow piren (rysunek 27b; tabela 13).



Rysunek 27. Widma absorpcji związków (a) **WCN-15 – WCN-17** w NMP oraz (b) **WCN-10, WCN-14, WCN-15, WCN-18** w chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Obecność N-fenylo(morfoliny) (**WCN-2**) oraz N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminy (**WCN-5**) powodowała przesunięcie batochromowe λ_{maks} w roztworze NMP względem chloroformu. Z kolei, ujemny solwatochromizm zaobserwowano w przypadku związków zawierających N-fenylokarbazol (**WCN-1**), skondensowane pierścienie aromatyczne (**WCN-15 – WCN-17**) oraz trifenyloaminę (**WCN-7 – WCN-9**).

Przesunięcie hipsokromowe wraz z rosnącą polarnością rozpuszczalnika dla związku z N-fenylkarbazolem (**WCN-1**) opisał zespół B.-S. Kima, otrzymując także λ_{maks} przy ok. 423 nm w toluenie [56]. Nie obserwowano różnic w położeniu maksimum pasm absorpcji związków zawierających trifenyloaminę i dwie (**WCN-7**) lub sześć (**WCN-9**) grup nitrylowych w CHCl_3 . Stwierdzono wpływ czterech grup nitrylowych (**WCN-8**), rejestrując dla tego związku przesunięcie batokromowe λ_{maks} (o 30 nm) względem **WCN-7** i **WCN-9** (rysunek 26a; tabela 13). Powyższe przesunięcie zaobserwował również zespół badawczy Buresa oraz Yanga w roztworze dichlorometanu oraz eterze etylowym [77,79]. Zespół badawczy Yanga i S.-H. Kima w CHCl_3 , THF i CH_2Cl_2 także obserwowali λ_{maks} przy ok. 390 nm związku **WCN-8** (tabela 13) [79,251].

Tabela 13. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis pochodnych malononitrylu **WCN-1 – WCN-9**.

Nazwa	CHCl_3^a		NMP ^a		Warstwa	Blenda PVK:PBD ^d		
	$(\epsilon = 4.81)^b$		$(\epsilon = 33.00)^b$					
	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	λ_{maks}		
	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	[nm]		
WCN-1	289	4,6	272	1,7	430	310 ^{ug}		
	426	2,8	375	1,3		344 ^{ug}		
						430		
WCN-2	261	1,1	342	0,8	455	310 ^{ug}		
	417	5,8	430	0,4		344 ^{ug}		
						427		
WCN-3	263	0,7	441	2,8	480	310 ^{ug}		
	437 ^e	6,2				344 ^{ug}		
						450		
WCN-4	265	0,5	269	0,9	429	310 ^{ug}		
	428	3,1	338	0,9		344 ^{ug}		
			434	1,2		439		
WCN-5	264	0,6	269	0,7	486	310 ^{ug}		
	415	4,4	332	0,4		344 ^{ug}		
			442	1,2		433		
WCN-6	269	0,6	269	0,4	469	310 ^{ug}		
	438	4,2	340	0,5		344 ^{ug}		
			431	1,3		445		
WCN-7	290	3,1	298	1,8	445	310 ^{ug}		
	444	9,3	379	2,3		344 ^{ug}		
			448*	0,1		450 ^f		
WCN-8	281	2,0	354	1,6	452	310 ^{ug}		
	395	2,2				448*	0,2	344 ^{ug}
	477	6,3						402
						485 ^f		
WCN-9	250	9,9	305	3,0	468	310 ^{ug}		
	444	5,6	340	2,6		344 ^{ug}		
			448*	0,1		473 ^f		

^a $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^e w acetonitrylu w pracy [64]. ^f 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. * – wyznaczone z drugiej pochodnej. ^{ug} – ugięcie.

Obecność w podstawniku naftalenowym grupy metylowej (**WCN-13**) powodowała przesunięcie λ_{maks} w stronę fal krótszych w obu roztworach, w porównaniu do związku **WCN-12** (podstawnik 2-naftalenowy) (tabela 14). Niewielkie hipsochromowe przesunięcie (o 6 nm) w roztworze CHCl_3 odnotowano dla związku **WCN-19** z podstawnikiem 2-metylotiofenowym, względem podstawnika 2-tiofenowego opisanego w pracy [51].

Tabela 14. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis pochodnych malononitrylu **WCN-10 – WCN-20.**

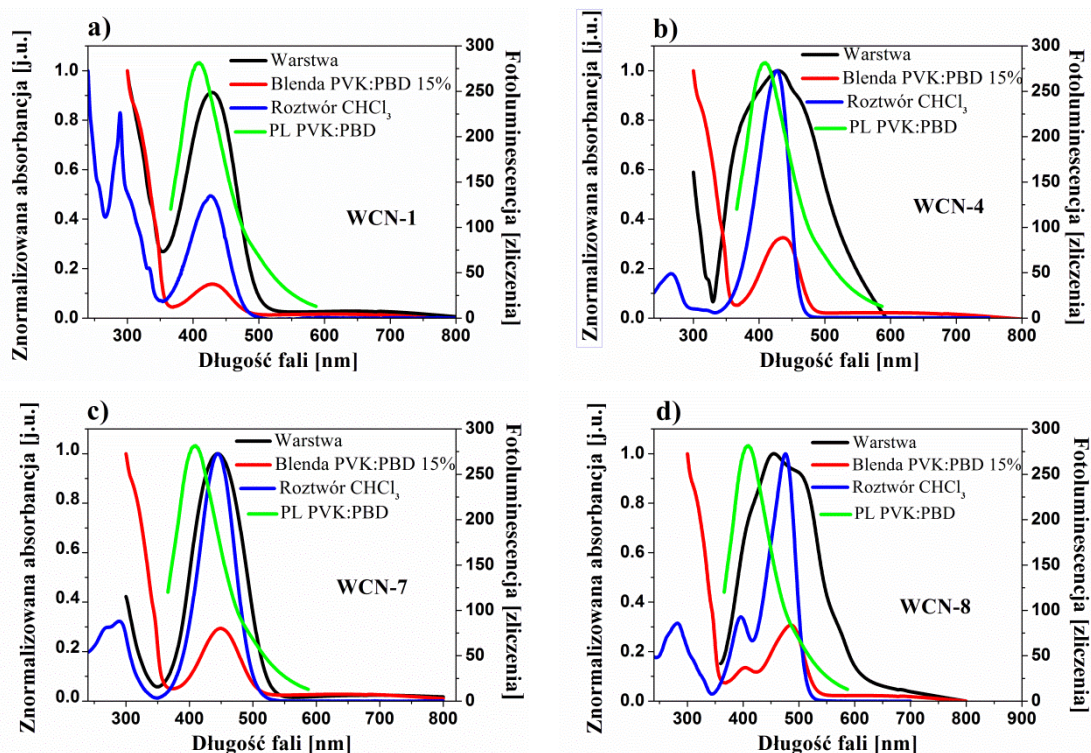
Nazwa	CHCl_3^a		NMP ^a		Warstwa	Blenda PVK:PBD ^d		
	$(\varepsilon = 4.81)^b$		$(\varepsilon = 33.00)^b$					
	λ_{maks}	$\varepsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	$\varepsilon \cdot 10^4^c$			λ_{maks}	λ_{maks}
	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$			[nm]	[nm]
WCN-10	309 ^e	4,2	311	2,3	-	310 ^{ug} 344 ^{ug}		
WCN-11	291	1,6	290	0,8	-	310 ^{ug} 344 ^{ug}		
WCN-12	282 334 384*	11,0 11,7 3,8	281 331 384 ^{ug}	9,2 11,4 4,7	428	310 ^{ug} 344 ^{ug}		
WCN-13	248 276 318	2,4 3,7 2,5	264 274 314	3,1 3,3 1,7	-	310 ^{ug} 344 ^{ug}		
WCN-14	267 377	9,8 9,9	262 369	8,9 8,2	-	310 ^{ug} 344 ^{ug}		
WCN-15	249 280 449	21,1 3,1 1,8	370 430	1,7 2,8	473 503 ^{ug}	310 ^{ug} 344 ^{ug} 455		
WCN-16	252 271 380	10,4 7,9 2,5	300 370	1,8 4,1	312 402	310 ^{ug} 344 ^{ug} 385		
WCN-17	265 311 345 394 ^e 454 [457 ^[90]]	4,9 2,4 0,9 1,5 2,6	278 311 345 394 422	0,5 2,4 1,2 2,0 2,9	319 405	310 ^{ug} 344 ^{ug} 397 456		
WCN-18	352	9,6	352	24,9	440	310 ^{ug} 344 ^{ug} 368		
WCN-19	281 344	1,8 4,3	345	1,0	-	310 ^{ug} 344 ^{ug}		
WCN-20	258 367	1,6 0,5	269 357	7,7 9,9	362	310 ^{ug} 344 ^{ug} 370		

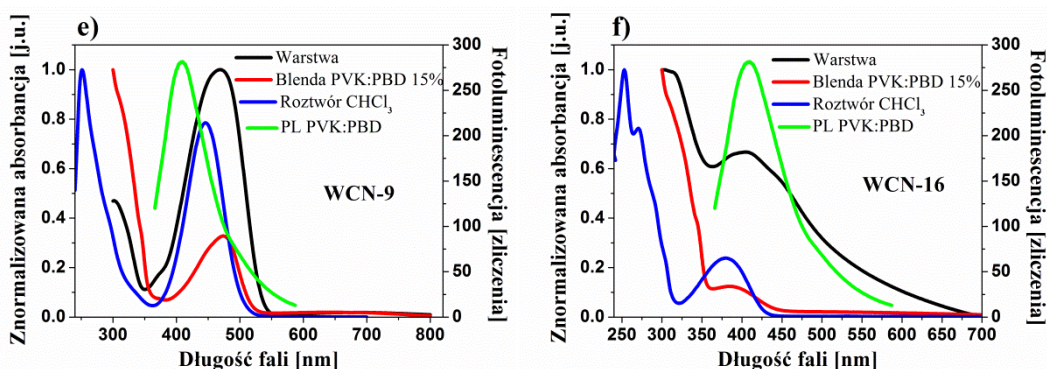
^a $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^e w THF w [88]. 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. * – wyznaczone z drugiej pochodnej. ^{ug} – ugięcie.

Związki w roztworze chloroformu wykazywały wyższe wartości molowego współczynnika absorpcji (ϵ), niż w NMP, za wyjątkiem związków **WCN-18** (podstawnik bifenyłowy) i **WCN-20** (podstawnik 2-metylobenzotiofenowy). Związek z pirenem (**WCN-17**) posiadał wyższą wartość ϵ w roztworze CHCl_3 jedynie dla $\lambda_{\text{maks}} = 265 \text{ nm}$, dla pozostałych maksimów odnotowano tą samą ($\lambda_{\text{maks}} = 311 \text{ nm}$) lub większą wartość ϵ (tabela 14).

Niewielki wpływ rodzaju rozpuszczalnika na właściwości absorpcyjne związków **WCN-10** – **WCN-14** i **WCN-18** – **WCN-20** sugeruje, że różnica momentów dipolowych, między stanem wzbudzonym Francka-Condon a podstawowym jest bardzo mała [252].

Na widmach elektronowych warstw obserwowano jedno lub dwa pasma absorpcji powyżej 310 nm, z największym przesunięciem położenia λ_{maks} dla związku zawierającego N-fenyl(2-cyanoetylo)metyloaminę (**WCN-5**) w stosunku do pozostałych pochodnych malononitrylu. W większości przypadków odnotowano typowe batochromowe przesunięcia pasm absorpcyjnych warstw względem roztworów (rysunek 28e,f) [51].

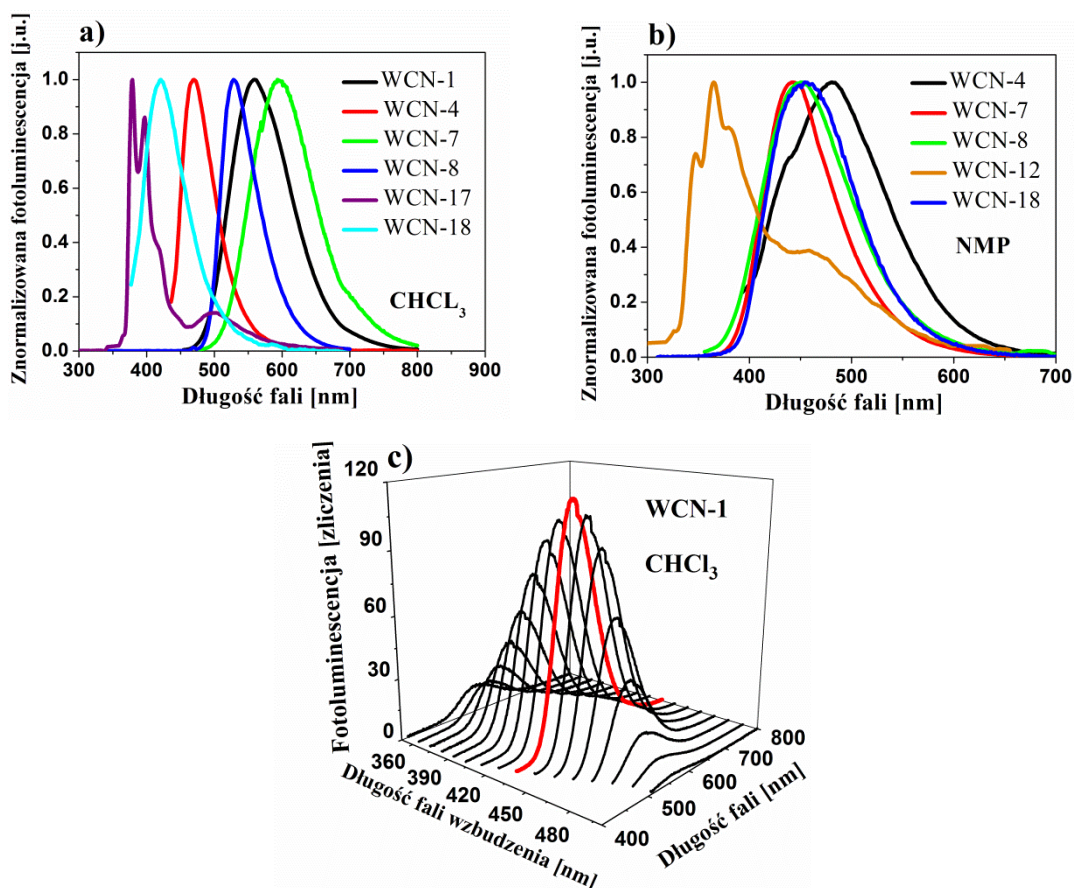




Rysunek 28. Widma absorpcji wybranych pochodnych malononitrylu warstw, blend z PVK : PBD 15 % i roztworów w CHCl₃ wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 340$ nm).

Kolejny etap badań obejmował zarejestrowanie widm UV-Vis pochodnych malononitrylu rozproszonych molekularnie w matrycy PVK : PBD (o 2 % i 15 % ich wag. zawartości). W tabelach 13 oraz 14 zebrano wyniki dla blend o 15 % wag. zawartości **WCN** w matrycy, ponieważ dla blend o 2 % wag. zawartości obserwowano jedynie pochodzące od matrycy PVK : PBD pasma absorpcji (przy $\lambda_{maks} = 331$ nm oraz $\lambda_{maks} = 344$ nm ^[32]). Wyjątkiem były związki zawierające trifenyloaminę (**WCN-7** – **WCN-9**), gdzie na widmach UV-Vis obserwowano również pasmo absorpcji przy niższych energiach, odpowiadające badanym związkom ($\lambda_{maks} = 485 - 450$ nm) (tabela 13).

Pochodne malononitrylu wykazały zdolność do fotoluminescencji w zakresie UV-Vis z $\lambda_{em} = 560 - 330$ nm w CHCl₃ oraz NMP. Widma emisyjne wybranych związków dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji w roztworach oraz widmo wzbudzeniowo-emisyjne w chloroformie związku **WCN-1** przedstawiono na rysunku 29. Pochodne malononitrylu wykazywały jedno pasmo emisji w roztworach (rysunek 29c), za wyjątkiem związku z 2-metylotiofenem (**WCN-19**), dla którego nie obserwowano emisji w NMP. Dwa pasma emisji (**WCN-16** i **WCN-17** w CHCl₃) lub pasma emisji o strukturze oscylacyjnej (**WCN-1**, **WCN-12**, **WCN-15** w NMP; **WCN-17** w CHCl₃) odnotowano dla wzbudzeń o większej energii ($\lambda_{wzb} = 310 - 380$ nm; rysunek 29a,b). Wyniki z przeprowadzonych badań fotoluminescencyjnych, dla różnych λ_{wzb} zbliżonych do położenia λ_{maks} , zebrano w tabelach 15 – 18.



Rysunek 29. Widma emisyjne w (a) chloroformie oraz (b) NMP wybranych pochodnych malononitrylu dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji oraz (c) trójwymiarowe widmo wzbudzeniowo – emisyjne (3D) w CHCl_3 związku **WCN-1** ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Związki z grupą metylową oraz fenylową (**WCN-11**), 2-naftalenem (**WCN-13**), 2-tiofenem (**WCN-19**) i 2-benzotiofenem (**WCN-20**) były nieemisyjne dla stężenia wynoszącego 10^{-5} mol/dm^3 , ich emisję zarejestrowano dla $c = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Brak emisji w roztworze chloroformu dla $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ związku z podstawnikiem 2-tiofenowym opisano w literaturze ^[51]. Natomiast dla związku z podstawnikiem 2-metylotiofenowym (**WCN-20**) obserwowano emisję powyżej $\lambda_{\text{wzb}} = 430 \text{ nm}$ w roztworze o $c = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Brak PL dla pochodnych malononitrylu z grupą metylową przy wiązaniu winylowym (**WCN-11**, **WCN-13**, **WCN-19**, **WCN-20**) dla $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ oraz niskie wartości wydajności kwantowej dla $c = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, mogą wskazywać na dezaktywację bezpromienistą stanów wzbudzonych związaną z rotacją cząsteczki wokół wiązań -C-C- oraz -C=C- ^[51].

Tabela 15. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu WCN-1 – WCN-6.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]					
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])					
		310	340	380	430	450	470
WCN-1	CHCl ₃ ^a	560	560	560	560 (3,5)	560	560
	NMP ^a	350 ;364; 476 ^{ug}	<u>352</u> ;365; 476 ^{ug}	476	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^b	381; 513 (5,7;14,0)	409; <u>513</u>	513	513	513	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	375; 532 (6,0;13,2)	375; <u>532</u>	532	532	532	532
	Warstwa	557	557	557	557 (22,8)	557	557
WCN-2	CHCl ₃ ^a	474	474	474	474	474 (1,9)	474
	NMP ^a	452	452	452	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^b	373; 550 (5,1;5,5)	373; <u>500</u>	550	550	550	550
	Blenda PVK:PBD ^c	375; <u>562</u> (375; 562 (6,0;6,6)) ^e	375; <u>562</u>	562	562	562	562
	Warstwa	542	542	542 (18,0)	542	542	542
WCN-3	CHCl ₃ ^a	469	469	469	469(469 (2,0)) ^d	469	nw
	NMP ^a	340	390	530	530	530	530
	Blenda PVK:PBD ^b	373; 488 (4,5;4,1)	373; <u>488</u>	<u>414</u> ;438	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	364; 535 (4,6;4,8)	364; <u>535</u>	547	547	547	547
	Warstwa	590	590	590	590	590 (10,0)	590
WCN-4	CHCl ₃ ^a	465	465 (465 (2,2)) ^f	465	465	465	465
	NMP ^a	486	486	486	486	486	486
	Blenda PVK:PBD ^b	379; 489 (2,0;2,5)	379; <u>489</u>	489	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	367; 504 (6,5;6,6)	<u>373</u> ;500	nw	nw	nw	nw
	Warstwa	<u>364</u> ;510	529	543	543 (4,0)	543	543
WCN-5	CHCl ₃ ^a	453	453	453	453 (0,8)	453	453
	NMP ^a	463	463	519	519	519	519
	Blenda PVK:PBD ^b	373;474 (373 ;474 (3,1;-)) ^e	384; <u>474</u>	474	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	368; 533 (3,8;4,1)	368; <u>533</u>	533	533	533	nw
	Warstwa	504	504	504	504(504 (7,7)) ^d	504	504
WCN-6	CHCl ₃ ^a	489	489	475	475	475 (1,7)	475
	NMP ^a	392	402	477	500	500	500
	Blenda PVK:PBD ^b	<u>365</u> ;490	379; 490 (1,5;2,6)	490	490	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	370; 556 (1,9;3,9)	370; <u>505</u>	505	505	505	nw
	Warstwa	564	564	564	564	564	564 (5,1)

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d dla wzbudzenia wynoszącego 440 nm. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 320 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 360 nm. nw - nie wykryto. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Tabela 16. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu **WCN-7 – WCN-12**.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]					
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])					
		310	340	380	430	450	470
WCN-7	CHCl ₃ ^a	596	596	596	596	596 (11,9)	596
	NMP ^a	443	443	443	443	443	443
	Blenda PVK:PBD ^b	374; 550 (24,0;31,4)	374; <u>550</u>	552	552	552	552
	Blenda PVK:PBD ^c	564	564	564	564	564 (38,7)	564
	Warstwa	591	591	591	591	591 (26,5)	591
WCN-8	CHCl ₃ ^a	526	526	526	526	526	526 (18,7)
	NMP ^a	453	453	453	453	453	453
	Blenda PVK:PBD ^b	383; 536 (23,5;35,8)	<u>383</u> ;536	536	536	536	536
	Blenda PVK:PBD ^c	371; 557 (18,5;24,0)	557	557	557	557	557
	Warstwa	574 (17,7)	574	574	574	574	574
WCN-9	CHCl ₃ ^a	593	593	593	593	593	593 (32,4)
	NMP ^a	455	455	455	455	455	455
	Blenda PVK:PBD ^b	381; 526 (6,4;14,1)	381; <u>526</u>	526	526	526	526
	Blenda PVK:PBD ^c	375; 553 (5,8;8,0)	413; <u>553</u>	553	553	553	553
	Warstwa	604	604	604(604 (42,5) ^e)	604	604	604
WCN-10	CHCl ₃ ^a	368;410	390 (0,5)	426	505	505	505
	NMP ^a	411	411 (420) ^f	425	480	514	524
	Blenda PVK:PBD ^b	403 (2,7)	403	nw	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	389 ;523 (3,2;2,6)	<u>389</u> ;523	nw	nw	nw	nw
	Warstwa	373 ;500 ^{ug} (1,7)	409	nw	nw	nw	nw
WCN-11	CHCl ₃ ^d	404	404(404 (2,5)) ^f	434	nw	nw	nw
	NMP ^d	426	426	440	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^b	410 ;490 (2,1;1,8)	<u>410</u> ;490	410	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	407 ;494 (1,7;1,6)	494 ^{ug}	nw	nw	nw	nw
	Warstwa	371 ;502 (1,5;1,3)	nw	nw	nw	nw	nw
WCN-12	CHCl ₃ ^a	430	434 (1,2)	434	434	nw	nw
	NMP ^a	364 ;467 ^{ug}	<u>364</u> ;457 ^{ug}	462	462	462	462
	Blenda PVK:PBD ^b	396 ;495 (2,2;1,8)	<u>396</u> ;495 ^{ug}	<u>412</u> ;436	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	391 ;503 (2,4;2,1)	391;503	nw	nw	nw	nw
	Warstwa	490	490(490 (3,1)) ^f	490	nw	nw	nw

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d c = 10⁻⁴ mol/dm³. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 410 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 350 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Tabela 17. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu
WCN-13 – WCN-20.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]					
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])					
		310	340	380	430	450	470
WCN-13	CHCl ₃ ^a	421	421(421 (2,0)) ^c	427	nw	nw	nw
	NMP ^a	452	452	452	513	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^f	408; 501 (1,8;2,2)	394;501	nw	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^g	380; 509 (1,6;1,9)	509	nw	nw	nw	nw
	Warstwa	368 (1,6)	nw	nw	nw	nw	nw
WCN-14	CHCl ₃ ^d	418 (1,5)	421	429	429	429	429
	NMP ^d	358	403	468	468	468	nw
	Blenda PVK:PBD ^f	409 (2,5)	409	412	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^g	401 (2,6)	401	412	nw	nw	nw
	Warstwa	376;552	552 (4,1)	552	552	552	552
WCN-15	CHCl ₃ ^d	410 (2,2)	410	422	422	nw	nw
	NMP ^d	417	<u>417</u> (417) ^f	<u>417</u>	491	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^f	<u>387</u> ;524	387 ;524 (4,7;3,9)	412	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^g	385 (5,1)	385	412	nw	nw	nw
	Warstwa	363 ;530 (6,8;2,2)	530	nw	nw	nw	nw
WCN-16	CHCl ₃ ^d	330 ;406 ^{ug} ;632 (1,3)	404	404	nw	nw	nw
	NMP ^d	370	400	471	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^f	384 ;538 (5,3;3,6)	<u>384</u> ;538	412	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^g	373; 557 (2,7;6,6)	373; <u>557</u>	<u>412</u> ;557	nw	nw	nw
	Warstwa	563	563(563 (7,8)) ^f	563	563	563	563
WCN-17	CHCl ₃ ^d	<u>378</u> ;500	<u>378</u> ;500 (378 ;500 (5,2; 0,5)) ^g	<u>413</u> ;500	500	500	500
	NMP ^d	391	395(395) ^g	395	450	500	509
	Blenda PVK:PBD ^f	388 ;549 (3,3;2,9)	<u>388</u> ;549	549	549	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^g	368 ;576 (5,4;3,4)	<u>388</u> ;576	576	576	nw	nw
WCN-18	CHCl ₃ ^d	424	424	424 (1,4)	nw	nw	nw
	NMP ^d	382	427	448	448	448	nw
	Blenda PVK:PBD ^f	388; 520 (3,4;4,8)	388; <u>520</u>	520	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^g	392; 531 (4,4;5,1)	392; <u>531</u>	412;531	nw	nw	nw
	Warstwa	377; <u>513</u>	513(513 (8,2)) ^f	513	513	nw	nw

^a c = 10⁻⁴ mol/dm³. ^b 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 360 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 370 nm. ^g dla wzbudzenia wynoszącego 350 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} - ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Tabela 18. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu
WCN-19 – WCN-20.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]					
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])					
		310	340	380	430	450	470
WCN-19	CHCl ₃ ^a	nw	nw	nw	509	535	544(544 (1,0)) ^d
	Blenda PVK:PBD ^b	406 ;503 (2,8;2,1)	391; <u>503</u>	503	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	404 ;504 (2,3;2,0)	504	nw	nw	nw	nw
	Warstwa	376; <u>502</u> (502 (2,0)) ^e	nw	nw	nw	nw	nw
WCN-20	CHCl ₃ ^a	427 (2,5)	427	427	492	518	536
	NMP ^a	438	438	438	495	509	528
	Blenda PVK:PBD ^b	396 ;509 (3,9;3,8)	388; <u>509</u>	nw	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	378; 544 (2,1;2,4)	<u>414</u> ;521	nw	nw	nw	nw
	Warstwa	502	502(502 (4,1)) ^f	502	502	nw	nw

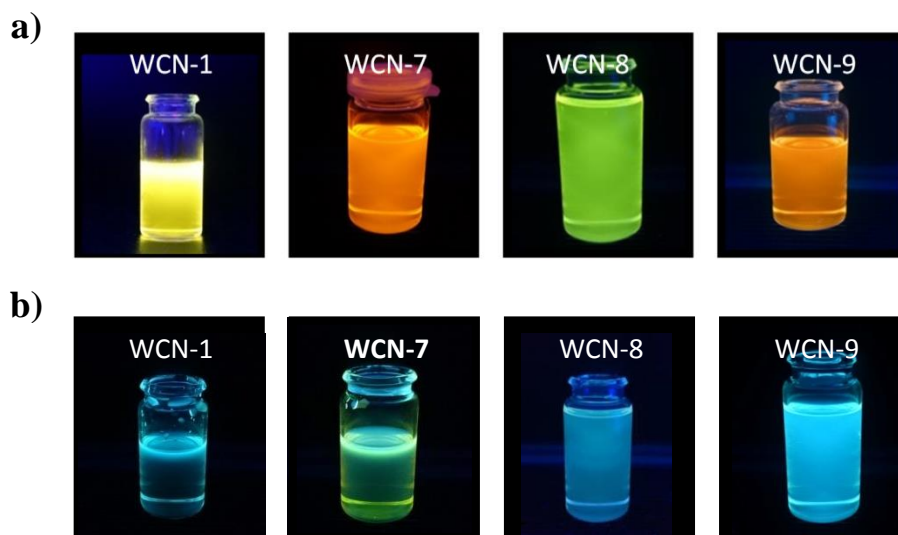
^a $c = 10^{-4}$ mol/dm³. ^b 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d dla wzbudzenia wynoszącego 490 nm. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 330 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 360 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Dla związków zawierających N-fenylopirolidynę (**WCN-3**), N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminę (**WCN-5**), fenyl (**WCN-10**) oraz 2-metylobenzotiofen (**WCN-20**) obserwowano emisję w zakresie barwy zielonej dla λ_{wzb} powyżej 380 nm (**WCN-3** i **WCN-5**) i 470 nm (**WCN-10** i **WCN-20**) w NMP. Dla pozostałych **WCN** obserwowano emisję w zakresie barwy niebieskiej. W roztworze CHCl₃ obserwowano emisję w zakresie barw od niebieskiej do pomarańczowej (tabele 15 - 18). Związki z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**) i trifenyloaminą (**WCN-7** i **WCN-9**) wykazywały bathochromowe przesunięcie pasma emisji w CHCl₃ (zakres barwy żółtej i pomarańczowej), względem pozostałych pochodnych malononitrylu (tabela 15, 16; rysunek 30a).

W pracy ^[251] opisano hipsochromowe przesunięcie pasm emisji wraz z zwiększającą się liczbą grup nitrylowych w związkach **WCN-7 – WCN-9** w roztworze CHCl₃. Natomiast w badaniach w ramach niniejszej pracy doktorskiej obserwowano hipsochromowe przesunięcie λ_{em} (o ok. 70 nm) związku **WCN-8** (trifenyloamina z czterema grupami nitrylowymi) względem **WCN-7** (trifenyloamina z dwoma grupami nitrylowymi) i **WCN-9** (trifenyloamina z sześcioma grupami nitrylowymi), co zaobserwowano również podczas wzbudzania światłem

ultrafioletowym ($\lambda_{wzb} = 366$ nm), rejestrując emisję światła zielonego dla **WCN-8** i pomarańczowego dla **WCN-7** i **WCN-9** (rysunek 30a).

Emisję światła niebieskiego związków **WCN-1** oraz **WCN-7** – **WCN-9** obserwowano w NMP, wykazując ujemny solwatochromizm względem CHCl_3 (rysunek 30b; tabela 16). W pracach zespołów badawczych ^[74,79] opisano odwrotne zachowanie, tzn. dodatni solwatochromizm wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. W celu wyjaśnienia obserwowanych przesunięć w roztworze NMP względem CHCl_3 wykonano obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonałów gęstości (DFT). Momenty dipolowe pierwszych stanów wzbudzonych okazały się niższe niż stan podstawowy. Zatem, w rozpuszczalniku mniej polarnym (chloroform) można oczekiwać stabilizacji stanu wzbudzonego, co skutkuje maksimum emisji przy większych wartościach długości fali (niższych energiach) ^[236].



Rysunek 30. Zdjęcia związków **WCN-1** i **WCN-7** – **WCN-9** podczas wzbudzenia lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w a) chloroformie w b) NMP.

Zaobserwowano zbliżone położenie λ_{em} związku z pirenem (**WCN-17**) dla $\lambda_{wzb} = 450$ nm z tym zaprezentowanym w literaturze ^[90], dla roztworu chloroformu ($\lambda_{em} = 516$ nm ^[90]). W pracy ^[56] opisano zbliżoną wartość λ_{em} (565 nm w CH_2Cl_2 , w rozprawie 560 nm w CHCl_3) dla związku z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**).

Obserwowano wpływ fali wzbudzenia na położenie maksimów pasm emisji w roztworach. Przesunięcie batochromowe λ_{em} wraz ze wzrostem λ_{wzb} obserwowano w przypadku związków z N-fenylopiperydyną (**WCN-6**, dla NMP), zawierających w swojej budowie pierścienie aromatyczne (**WCN-10** – **WCN-18**) oraz tiofen (**WCN-19**, **WCN-20**) (tabele 15 – 18). Brak wpływu λ_{wzb} na położenie λ_{em} odnotowano dla

związków zawierających trifenyloaminę (**WCN-7 – WCN-9**) oraz N-fenylo morfolinę (**WCN-2**) w obu roztworach i podstawniki N-fenylowe **WCN-1 – WCN-5** w CHCl_3 (rysunek 29c). Największe przesunięcie λ_{em} wykazywał związek z grupą fenylową (**WCN-10**), dla którego $\Delta\lambda_{\text{em}}$ mieściła się w zakresie 137 – 22 nm w CHCl_3 i 113 – 14 nm w NMP (tabela 16).

Przeprowadzono pomiary wydajności kwantowej w roztworze chloroformu, dla którego otrzymano wyższe intensywności PL, otrzymując wartości Φ_{PL} w przedziale 32,4 – 0,5 % (tabela 15 - 18). Niską wartość Φ_{PL} opisał również zespół D. Paciniego, wynoszącą 0,87 % dla związku z N-fenylopirolidyną (**WCN-3**) w roztworze acetonitrylu^[64]. Najwyższe wartości Φ_{PL} wykazywały związki z trifenyloaminą (**WCN-7 – WCN-9**; $\Phi_{\text{PL}} = 32,4 – 11,9$ %), dlatego też dla najintensywniejszej emisji wykonano dla nich pomiary czasu zaniku fluorescencji (τ). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Czasy zaniku fluorescencji (τ) pochodnych malonitrylu **WCN-7 – WCN-9** wykonane w chloroformie ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Nazwa	Medium	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\Sigma\tau$ [ns]	χ^2
WCN-7	CHCl_3	0,6	1,5	2,1	1,056
WCN-8		0,2	0,9	1,2	1,023
WCN-9		1,0	1,0	2,0	1,048
τ_n - składowe zaniku fluorescencji, $\Sigma\tau$ - suma składowych zaniku fluorescencji, χ^2 - współczynnik determinacji (parametr dopasowania krzywych zaniku).					

Otrzymano dopasowania dwuwykładnicze z najdłuższym czasem zaniku (życia stanów wzbudzonych) dla trifenyloaminy z dwoma grupami nitrylowymi **WCN-7** ($\tau = 2,1$ ns), natomiast najkrótszy τ odnotowano dla trifenyloaminy z sześcioma grupami nitrylowymi **WCN-8** ($\tau = 1,2$ ns). Otrzymane wartości czasu zaniku fluorescencji są typowe dla wzbudzonego stanu singletowego (przedział $10^{-9} – 10^{-7}$ s)^[253].

Obliczono przesunięcia Stokesa ($\Delta\nu$) na podstawie widm absorpcyjnych i emisyjnych w roztworach, jako różnicę między maksimum pasma emisji (λ_{em}) i absorpcji (λ_{maks}) (tabela 20). Zbyt małe wartości przesunięć Stokesa (nachodzenie na siebie pasma absorpcji i emisji) mogą prowadzić do reabsorpcji i obniżenia wydajności PL^[254]. Dla większości związków obserwowano większe przesunięcia Stokesa w NMP. Najwyższą wartość $\Delta\nu = 149$ nm (również największą różnicę $\Delta\nu$ pomiędzy NMP a CHCl_3) odnotowano dla pochodnej malonitrylu z trifenyloaminą i dwoma grupami nitrylowymi (**WCN-7**) w CHCl_3 , a w NMP ($\Delta\nu = 138$ nm) dla 2-metylnaftalenu (**WCN-13**).

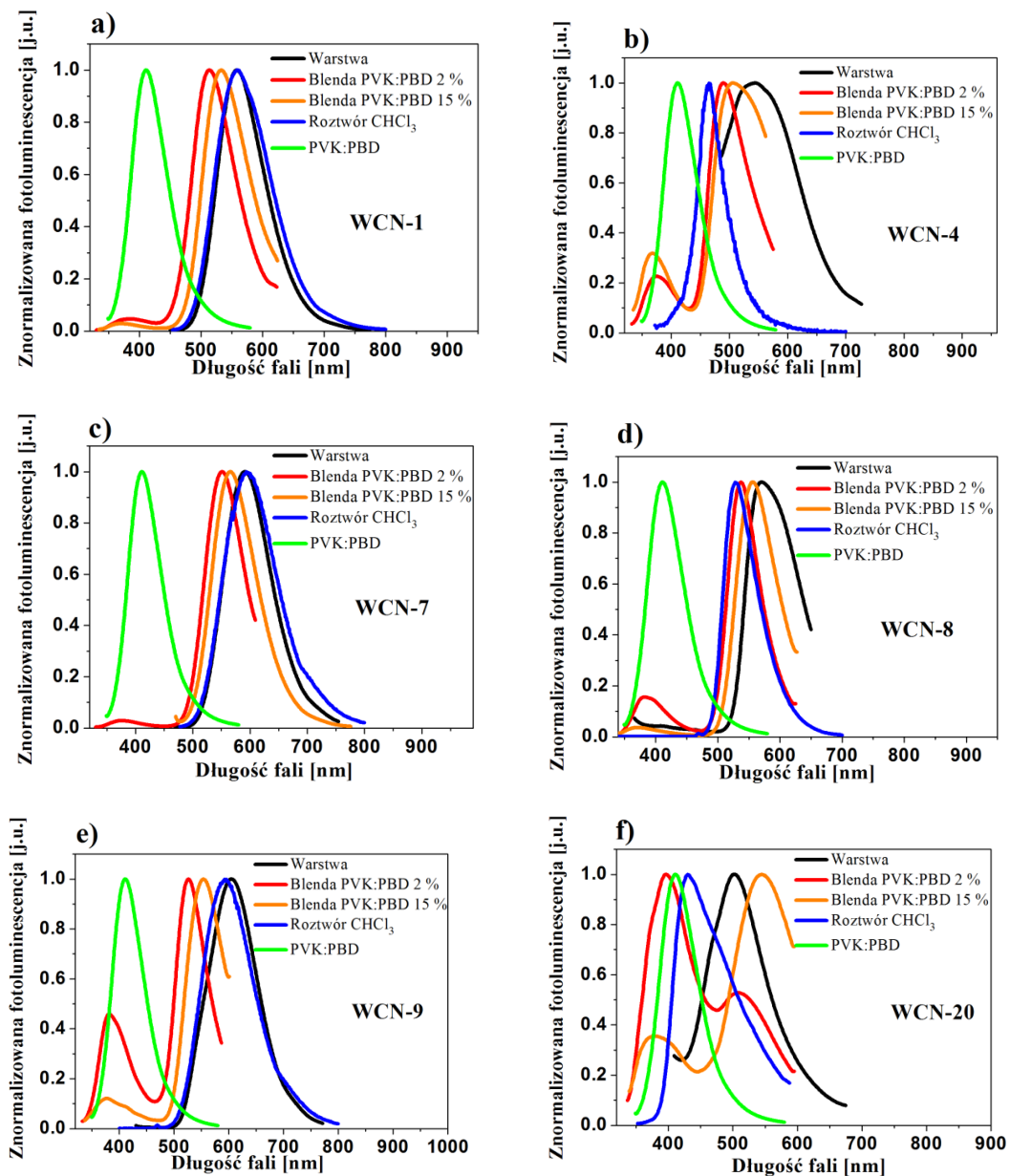
Tabela 20. Przesunięcia Stokesa w roztworze CHCl₃ i NMP pochodnych malononitrylu.

Nazwa	CHCl ₃	NMP	CHCl ₃ ^a	NMP ^a
	Δv [nm]	Δv [nm]	Δv [cm ⁻¹]	Δv [cm ⁻¹]
WCN-1	134	101	5617	5658
WCN-2	57	-	2884	-
WCN-3	32	89	1561	3808
WCN-4	37	52	1859	2465
WCN-5	38	77	2021	3357
WCN-6	37	69	1778	3202
WCN-7	152	64	5744	3812
WCN-8	49	99	1953	6174
WCN-9	149	115	5659	7434
WCN-10	59	100	5189	7823
WCN-11	113	136	9612	11009
WCN-12	100	33	6899	2739
WCN-13	103	138	7694	9723
WCN-14	52	60	3215	3790
WCN-15	-	61	-	2889
WCN-16	26	36	1685	2396
WCN-17	46	76	2026	3616
WCN-18	72	75	4824	4990
WCN-20	60	81	3829	5180

- - Brak. ^a Obliczone wg $\Delta v = (1/\lambda_{\text{maks}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$ [cm⁻¹].

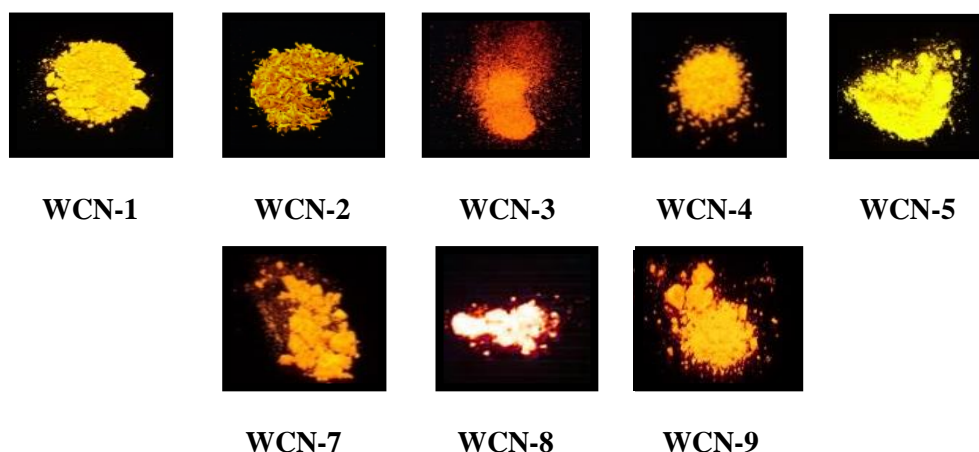
Bardzo małe różnice pomiędzy przesunięciami Stokesa w obu roztworach (różnica Δv od 10 do 3 nm) wykazywały **WCN** z N-fenylopirolidyną (**WCN-3**), 1-naftalenem (**WCN-14**), fenantren (**WCN-16**) i bifenylem (**WCN-18**).

Pochodne malononitrylu w ciele stałym wykazywały batochromowe przesunięcie λ_{em} (o 131 – 11 nm) oraz wyższą wartość wydajności kwantowej względem roztworu chloroformu spowodowaną zjawiskiem emisji indukowanej agregacją (ang. *AIE*) (tabela 15 – 18; rysunek 31). Zjawisko emisji indukowanej agregacją jest często spotykane w przypadku związków zawierających grupy nitrylowe oraz wiązania π -sprzężone ^[52-54]. Emisja w ciele stałym wynika z zatrzymania rotacji wokół wiązania π -sprzężonego cząsteczki pozwalając na wzrost emisji (proces promienisty) względem roztworów ^[52-54]. Zbliżone położenia λ_{em} w warstwie i CHCl₃ otrzymano dla związków z karbazolem (**WCN-1**) oraz trifenyloaminą z dwoma i czterema grupami nitrylowymi (**WCN-7** i **WCN-9**) (rysunek 31a,c,e; tabela 15 – 18).



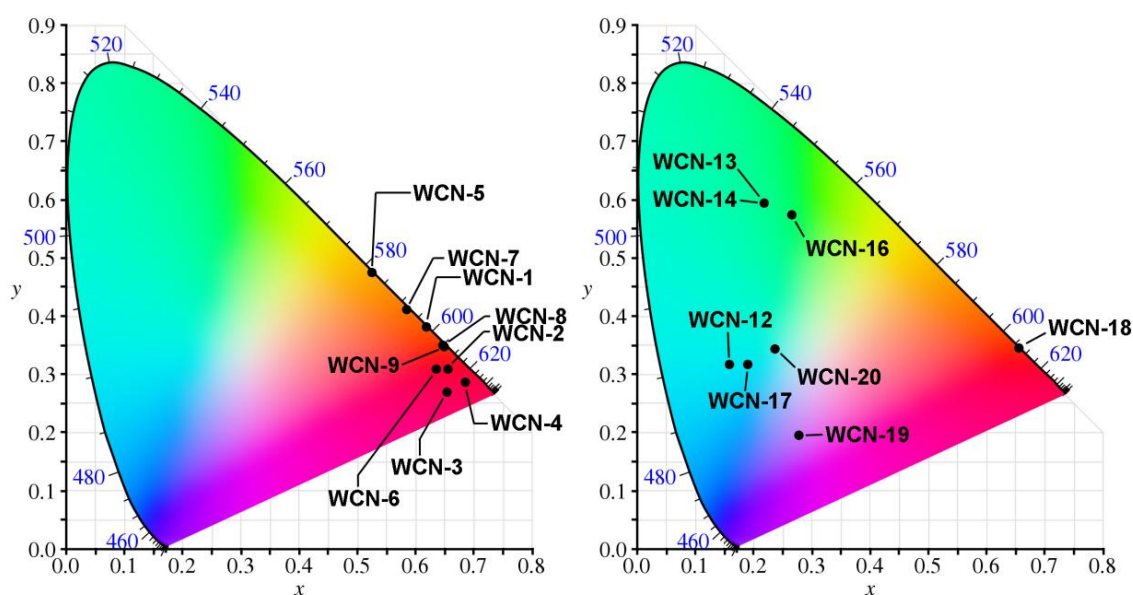
Rysunek 31. Widma emisyjne w badanych mediach pochodnych malonitrylu WCN-1, WCN-4, WCN-7 – WCN-9 i WCN-20 dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 340$ nm).

Ze względu na otrzymanie wyższych wartości wydajności kwantowych warstw wykonano pomiary fotoluminescencji dla proszków badanych pochodnych malonitrylu. Obserwowano emisję światła podczas wzbudzania lampą UV ($\lambda_{wzb} = 366$ nm) odpowiadającą barwie od żółtej po czerwoną (rysunek 32).



Rysunek 32. Zdjęcia związków WCN-1 – WCN-5, WCN-7 – WCN-9 podczas wzbudzenia lampą UV o długości fali 366 nm.

Zakres emitowanych barw zaprezentowano na wykresach chromatyczności (rysunek 33) oraz zebrano w tabeli 21.



Rysunek 33. Wykresy chromatyczności (trójkąt barw) zgodnie z normą CIE 1931 związków WCN-1 – WCN-5, WCN-7 – WCN-9, WCN-12 – WCN-14 i WCN-16 – WCN-18.

Obserwowano batochromowe przesunięcie λ_{em} w postaci proszków (WCN-1 – WCN-6, WCN-8, WCN-13, WCN-18, WCN-20) względem roztworów i warstw oraz zbliżone λ_{em} związków WCN-7, WCN-9, WCN-12, WCN-14 i WCN-16 względem warstw i WCN-7, WCN-10, WCN-11, WCN-17 względem $CHCl_3$.

Tabela 21. Położenie maksimum pasm emisji pochodnych malononitrylu w postaci proszku.

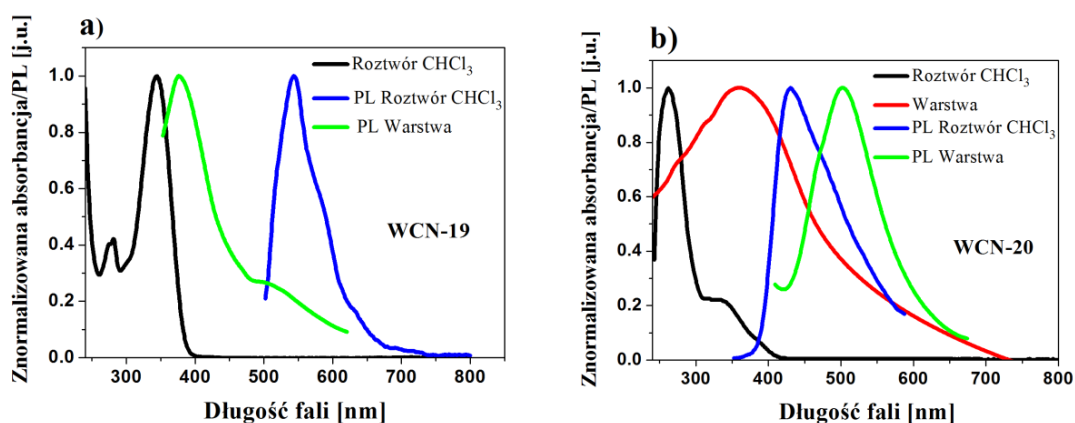
Nazwa	Medium	PL	
		λ_{wzb} [nm]	λ_{em} [nm]
WCN-1	Proszek	480	598
WCN-2		470	612
WCN-3		490	634 [630 ^[64]]
WCN-4		445	621
WCN-5		475	585
WCN-6		475	616
WCN-7		470	592
WCN-8		480	605
WCN-9		470	606
WCN-10		340	383
WCN-11		360	406
WCN-12		360	493
WCN-13		470	549
WCN-14		470	549
WCN-16		490	555
WCN-17		410	495
WCN-18		510	609
WCN-19		435	475
WCN-20		405	518

Hipsochromowe przesunięcie λ_{em} w postaci proszku względem $CHCl_3$ obserwowano dla związku z 2-metylotiofenem (**WCN-19**; o 34 nm) i warstwy dla związku z grupą fenylową (**WCN-10**; o 26 nm). Największe przesunięcie w stronę mniejszych wartości energii obserwowano dla związku z N-fenylpiperolidyną (**WCN-3**; $\lambda_{em} = 634$ nm).

Na kolejnym etapie badań zarejestrowano widma PL blend PVK : PBD o 2 % i 15 % wag. zawartości związków **WCN**. Dwa pasma emisji odnotowano dla blend 2 % i 15 % dla wzbudzeń wynoszących 310 nm (wzbudzenie PBD) oraz 340 nm (wzbudzenie PVK) ^[32]. Pasma przy wyższych energiach można przypisać matrycy, natomiast pasmo przy niższych energiach związkom **WCN**, co przedstawiono na rysunku 31. Wyjątkami były związki **WCN-4** (z N-fenyl(metylopiperazyną)), **WCN-11** – **WCN-15** i **WCN-19** (z 2-metylotiofenem), dla których odnotowano zbliżone wartości λ_{em} w obu blendach. Odnotowano pokrywanie się pasm emisji matrycy PVK : PBD ($\lambda_{em} = 410$ nm) z pasmami absorpcji dla związków zawierających N-fenylkarbazol (**WCN-1**), N-fenylmorfolinę (**WCN-2**) i **WCN-4** oraz częściowe pokrywanie w przypadku związków zawierających trifenyloaminę (**WCN-7** – **WCN-9**) (rysunek 28). Pokrywanie się pasm emisji matrycy z widmem absorpcji w chloroformie zaobserwowano dla związku z podstawnikiem N-fenyl(2-

cyjanoetylo)metyloaminowym (**WCN-5**) oraz częściowe dla **WCN-3** (podstawnik z N-fenylopirolidyną) i **WCN-6** (podstawnik z N-fenylopiperydyną). Pokrywanie się pasma emisji matrycy z pasmem absorpcji pochodnych malononitrylu pozwala oczekiwać efektywnego transferu energii wg mechanizmu rezonansowego. Odnotowano większą intensywność PL blend o 15 % wag. zawartości związków **WCN-2**, **WCN-3**, **WCN-5**, **WCN-6**, **WCN-10** i **WCN-15** w matrycy PVK : PBD, względem ich 2 % wag. zawartości w matrycy. Maksima pasm emisji blend PVK : PBD o 15 % wag. zawartości **WCN** były przesunięte batochromowo względem λ_{em} blend o 2 % wag. zawartości (za wyjątkiem **WCN-4**, **WCN-11** – **WCN-15**, **WCN-19**).

Obecność dodatkowego pierścienia w związku **WCN-18** (zawierającego bifenyli), względem związku **WCN-10** (zawierającego grupę fenylową), powodowała przesunięcie batochromowe pasma emisji w warstwie oraz blendzie PVK : PBD o 15 % wag. jego zawartości. Obecność dodatkowego pierścienia w podstawniku 2-metylobenzotiofenowym (**WCN-20**), względem związku z 2-metylotiofenem (**WCN-19**) skutkowało emisją dla roztworów przy niższych wzbudzeniach oraz batochromowym przesunięciem pasm emisji w przypadku blend, bez wpływu na położenie λ_{em} warstwy (tabela 18). Odnotowano również batochromowe przesunięcie pasma emisji warstwy względem roztworu chloroformu dla **WCN-20** i odwrotne zachowanie dla **WCN-19**. Zachowanie to można tłumaczyć obecnością dwóch różnych agregacji w warstwie, co potwierdzają widma absorpcyjne i emisyjne (rysunek 34). H-agregaty mogą tworzyć się w przypadku związku **WCN-19**, a J-agregaty w przypadku związku **WCN-20** [235].



Rysunek 34. Widma absorpcyjne oraz emisyjne związków (a) **WCN-19** i (b) **WCN-20** dla warstw i CHCl_3 .

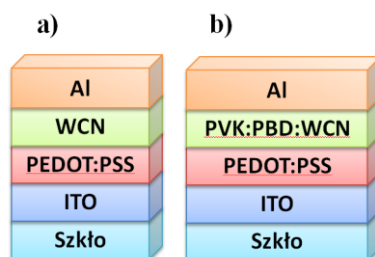
Podsumowując, zakres absorpcji otrzymanych związków obejmował λ_{maks} od 486 do 248 nm. Odnotowano w roztworze chloroformu wyraźne pasmo związane

z przejściem CT. Związki zawierające antracen (**WCN-15**), fenantren (**WCN-16**), piren (**WCN-17**) oraz 2-metylotiofen (**WCN-20**) wykazały wyższy molowy współczynnik absorpcji dla przejść elektronowych w pierścieniu aromatycznym. Pochodne malononitrylu wykazały zdolność do emisji światła we wszystkich badanych mediach w zakresie barw od niebieskiej po czerwoną z większą intensywnością emisji w postaci stałej niż w postaci roztworu, dzięki zjawisku emisji indukowanej agregacją. Elementy strukturalne takie jak trifenyloamina (**WCN-7 – WCN-9**) oraz karbazol (**WCN-1**) pozwoliły na otrzymanie najwyższych wartości wydajności kwantowej PL w warstwach (42,5 – 17,7 %), gdzie obecność sześciu grup nitrylowych (**WCN-9**) wpłynęła najkorzystniej na jej wartość.

4.1.5. Właściwości elektroluminescencyjne

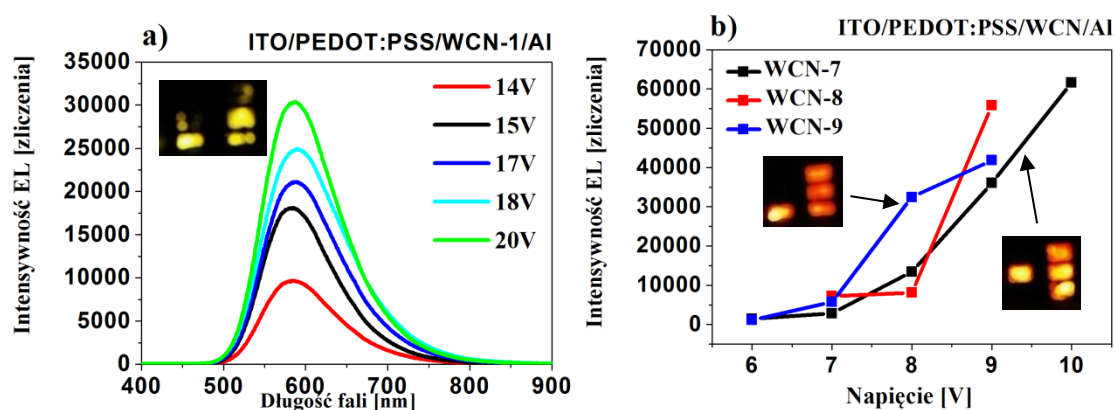
Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości termicznych, elektrochemicznych oraz optycznych stwierdzono możliwość wykorzystania wybranych związków jako warstw aktywnych lub ich komponentów w elektroluminescencyjnych diodach organicznych. Do budowy diod wytypowano związki z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**), N-fenylo-morfoliną (**WCN-2**), N-fenylopirolidyną (**WCN-3**), N-fenylo(metylopiperazyną) (**WCN-4**), N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminą (**WCN-5**), N-fenylo-piperidyną (**WCN-6**) oraz trifenyloaminą (**WCN-7 – WCN-9**). Związki **WCN-1 – WCN-9** charakteryzowały się emisją w roztworze oraz w ciele stałym w postaci warstw i blend o wysokiej wartości wydajności kwantowej oraz/lub całkowitym lub częściowym pokrywaniem się widma emisji matrycy PVK : PBD z ich widmem absorpcji, co jest wymagane dla transferu energii wg mechanizmu Förstera [234,255] (rysunek 28). Efektywny transfer energii, na podstawie widm PL, został zaobserwowany dla związku z trifenyloaminą i dwoma grupami nitrylowymi (**WCN-7**) o 15 % wag. zawartości w matrycy, dla którego nie obserwowano pasma pochodzącego od PVK : PBD (pasma przy ok. 410 nm) (rysunek 31c) [32,236,255]. Dla pozostałych związków obserwowano emisję PVK : PBD, aczkolwiek o mniejszej intensywności PL, niż pasma pochodzącego od **WCN**, wskazując na niekompletny transfer energii [255].

Skonstruowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**WCN**/Al oraz typu gość – gospodarz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**WCN**/Al. Struktury otrzymanych przyrządów przedstawiono na rysunku 35.



Rysunek 35. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponent stanowią związki WCN.

Widma elektroluminescencji (EL), w których warstwę aktywną stanowiły pochodne malononitrylu, zarejestrowano dla związku z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**) i trifenyloaminą (**WCN-7 – WCN-9**) w zakresie barwy żółtej (**WCN-1**), pomarańczowej (**WCN-7, WCN-8**) i czerwonej (**WCN-9**) (rysunek 36; tabela 22).



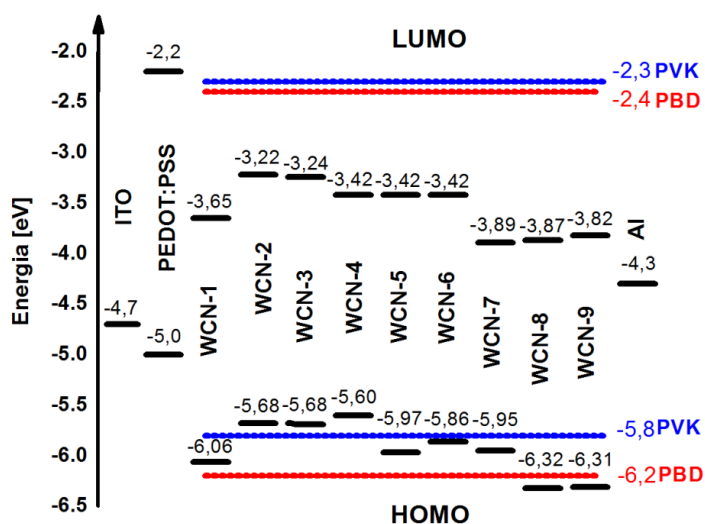
Rysunek 36. (a) Widmo EL diody zawierającej związek **WCN-1** oraz (b) wykres zależności intensywności EL od przyłożonego napięcia zewnętrznego związków **WCN-7 – WCN-9** stanowiących warstwę aktywną oraz zdjęcia działających diod.

Najwyższą wartość intensywności elektroluminescencji wykazywała dioda z trifenyloaminą z dwoma grupami nitrylowymi (**WCN-7**) dla napięcia 10 V (tabela 22). Diody z trifenyloaminą charakteryzowały się niskimi wartościami napięcia minimalnego dla widocznej elektroluminescencji wynoszącymi 6 V lub 7 V (rysunek 36b). Widmo EL diody z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**) otrzymano przy napięciu 14 V. Brak widma EL dla pozostałych związków tworzących samodzielnie warstwę aktywną można tłumaczyć wysoko położonym orbitalem LUMO, co mogło utrudniać przeniesienie elektronów z elektrody (rysunek 37). Odpowiednio dopasowane energie orbitali w przypadku związków **WCN-1** i **WCN-7 – WCN-9** pozwoliły na zarejestrowanie widma EL diod ITO/PEDOT:PSS/WCN/AI.

Tabela 22. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/WCN/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:WCN/Al.

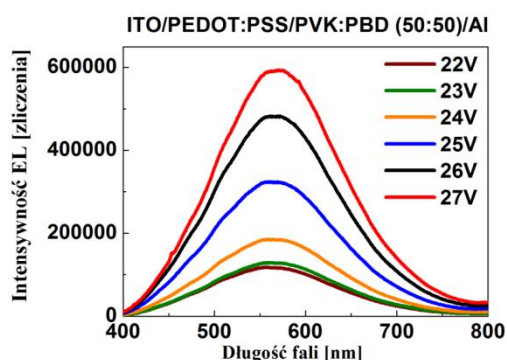
Budowa warstwy aktywnej	λ_{EL} [nm]	I_{ELmaks}^a [zliczenia]	U_{ELmaks}^b [V]	I_{EL}^c [zliczenia]	U_{EL}^d [V]
WCN-1	584	30250	17	17920	14
PVK:PBD:WCN-1 2wt%	536	9821	25	408	21
PVK:PBD:WCN-1 15wt%	569	51394	16	567	13
PVK:PBD:WCN-2 15wt%	605	10637	22	863	14
PVK:PBD:WCN-3 2wt%	501	4508	24	2107	22
PVK:PBD:WCN-3 15wt%	570	5876	20	2088	16
PVK:PBD:WCN-4 2wt%	498	249	19	189	18
PVK:PBD:WCN-4 15wt%	659	238	25	238	25
PVK:PBD:WCN-5 2wt%	499	7004	17	978	13
PVK:PBD:WCN-5 15wt%	570	14253	22	1011	14
PVK:PBD:WCN-6 2wt%	500	43781	22	18334	19
PVK:PBD:WCN-6 15wt%	584	30257	22	757	14
WCN-7	625	61390	10	1533	6
PVK:PBD:WCN-7 2wt%	553	52115	20	8290	18
PVK:PBD:WCN-7 15wt%	584	53064	14	4460	11
WCN-8	607	55430	9	7160	7
PVK:PBD:WCN-8 2wt%	542	1864	23	1515	18
PVK:PBD:WCN-8 15wt%	553	25700	7	1501	5
WCN-9	664	41300	9	715	6
PVK:PBD:WCN-9 2wt%	536	25280	19	2080	15
PVK:PBD:WCN-9 15wt%	573	56450	12	11782	10

^aNajwyższa wartość intensywności EL. ^bNapięcie dla I_{ELmaks} . ^cIntensywność EL dla U_{EL} . ^dNajniższe napięcie dla widocznej EL. λ_{EL} – długość fali w maksimum pasma elektroluminescencji. Zaznaczenie oznacza najwyższą wartość intensywności EL wśród przedstawionych diod.



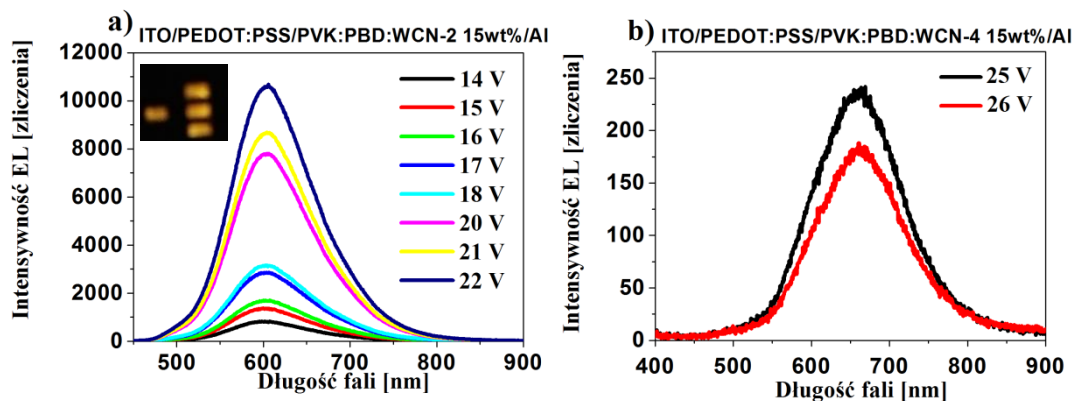
Rysunek 37. Wartości energii HOMO oraz LUMO pochodnych malononitrylu WCN-1 – WCN-9, PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al ^[32,232].

Na kolejnym etapie badań skonstruowano diody, w których związki **WCN-1** – **WCN-9** pełniły rolę gościa warstwy aktywnej o 2 % i 15 % wag. zawartości w matrycy PVK : PBD. Dla porównania przygotowano diodę w której warstwę aktywną tworzyła matryca PVK : PBD. Zarejestrowano widmo EL przy zmiennych wartościach napięcia. Stwierdzono położenie maksimum pasma EL (λ_{EL}) przy 570 nm (rysunek 38). Otrzymane widma EL matrycy wykorzystano przy interpretacji otrzymanych wyników.



Rysunek 38. Widmo EL diody zawierającej PVK : PBD w warstwie aktywnej dla różnych wartości przyłożonego napięcia.

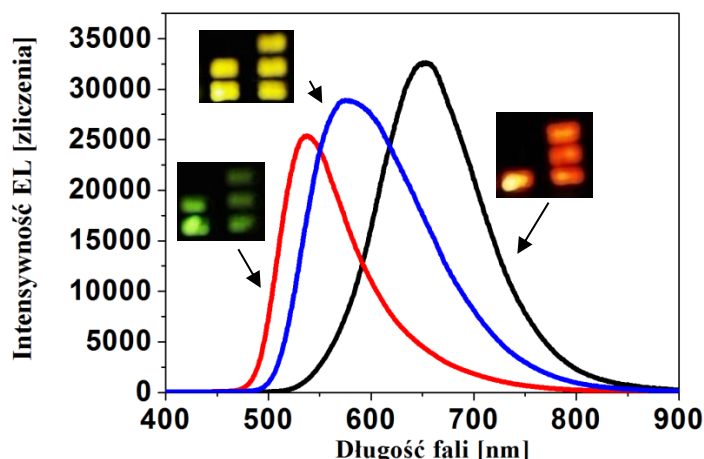
Dioda z N-fenyl(metylopiperazyną) (**WCN-4**) o 15 % wag. zawartości w matrycy charakteryzowała się emisją światła w zakresie barwy czerwonej, dioda z N-fenylmorfoliną (**WCN-2**) w zakresie barwy pomarańczowej (rysunek 39). Związki **WCN-3**, **WCN-4**, **WCN-5** i **WCN-6** rozproszone w 2 % wag. ilości w matrycy wykazywały λ_{EL} w zakresie barwy niebieskiej, a pozostałe diody λ_{EL} w zakresie barwy zielonej i żółtej (tabela 22). Nie zarejestrowano widma elektroluminescencji diody zawierającej N-fenylmorfolinę (**WCN-2**) rozproszoną molekularnie w ilości 2 % wag. w matrycy PVK : PBD. Dioda z warstwą aktywną PVK : PBD z 15 % wag. zawartością **WCN-2** emitowała światło w zakresie barwy pomarańczowej.



Rysunek 39. Widmo EL diody zawierającej (a) związek **WCN-2** oraz (b) związek **WCN-4** o 15 % wag. zawartości w matrycy PVK : PBD i (a) zdjęcie działającej diody.

Najniższą intensywność elektroluminescencji otrzymano dla diody z N-fenylo(metylopiperazyną) (**WCN-4**), zarówno dla 2 % i 15 % wag. zawartości **WCN-4** w matrycy (rysunek 39b), a najwyższą wartość intensywności EL dla diody z 15 % wag. zawartością w matrycy trifenyloaminy z sześcioma grupami nitrylowymi (**WCN-9**) (tabela 22).

Zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem zawartości pochodnych malononitrylu w warstwie aktywnej (PVK:PBD:**WCN** 2 % → PVK:PBD:**WCN** 15 % → **WCN**) widoczne jest batochromowe przesunięcie maksimum pasma elektroluminescencji (barwa niebieska lub zielona → barwa zielona, żółta lub pomarańczowa → barwa pomarańczowa lub czerwona) (rysunek 40). Wykorzystanie matrycy pozwoliło na otrzymanie elektroluminescencji z λ_{EL} położonym w zakresie odpowiadającym różnym barwom.



Rysunek 40. Widma EL diod zawierających związek **WCN-9** o budowie warstwy aktywnej:
 — **WCN-9**, — PVK : PBD: **WCN-9** 2 % i — PVK : PBD: **WCN-9** 15 %.

Odnotowano wpływ liczby grup nitrylowych w związkach z trifenyloaminą (**WCN-1** – **WCN-9**) na położenie λ_{EL} oraz intensywność elektroluminescencji (tabela 22). Wraz ze wzrostem liczby grup nitrylowych zaobserwowano spadek intensywności EL (tabela 22). W przypadku położenia λ_{EL} obserwowano przesunięcie w stronę fal krótszych pasma elektroluminescencji diody zawierającej **WCN-8** jako warstwę aktywną względem **WCN-7** i **WCN-9** ^[236]. Zwiększenie liczby grup nitrylowych z czterech do sześciu, spowodowało batochromowe przesunięcie pasma elektroluminescencji. Powyższe przesunięcia również były obserwowane w przypadku fotoluminescencji (podrozdział 4.3.4).

W pracach [75,76] zespół W. Brüttinga wykorzystał związek **WCN-7** jako komponent warstwy aktywnej diody ITO/PVK:**WCN-7**/Al, otrzymując widmo EL w zakresie barwy pomarańczowej (λ_{EL} ok. 610 nm). Zbliżoną wartość położenia EL otrzymano w dysertacji dla diody zawierającej sam związek **WCN-7**, $\lambda_{EL} = 625$ nm.

Użycie matrycy PVK : PBD powodowało zmniejszenie intensywności elektroluminescencji przy jednoczesnym wzroście wartości napięcia wymaganego do zaobserwowania emisji światła (za wyjątkiem **WCN-1** 15 % i **WCN-8** 15 %). Powodem mogą być stany pułapkowe w poli(N-winyłkarbazolu), które pod wpływem większego napięcia zostają ostatecznie zapełnione, dochodzi do rekombinacji a następnie elektroluminescencji [32].

Należy nadmienić, iż dla większości związków rozproszonych molekularnie w matrycy (w ilości 15 % wag.) odnotowano maksimum pasma elektroluminescencji przy ok. 575 nm (tabela 22). Jest to bardzo zbliżone położenie do λ_{EL} matrycy PVK : PBD, co może sugerować, iż otrzymane widmo EL pochodzi od matrycy.

Orbital LUMO pochodnych malononitrylu znajdował się poniżej poziomu orbitalu LUMO PVK i PBD, natomiast orbital HOMO oscylował wokół orbitalu HOMO matrycy (rysunek 38). W przypadku związku z N-fenilo(metylopiperazyną) (**WCN-4**), jego poziomy orbitali molekularnych znajdowały się odpowiednio niżej i wyżej poziomów orbitali matrycy. Takie umiejscowienie orbitali może wskazywać na dominowanie mechanizmu pułpkowania [34,255]. Aczkolwiek, w procesie rekombinacji w przyrządach OLED procesy przeniesienia energii oraz mechanizm pułpkowania ładunków mogą ze sobą współistnieć [256]. W celu lepszego zrozumienia zachodzących procesów w prezentowanych przyrządach, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań.

Porównując widma elektroluminescencji (EL) z widmami emisji (PL), zaobserwowano przesunięcie λ_{EL} , względem λ_{em} , w stronę fal dłuższych. Zachowanie to może zostać przypisane tworzeniu się elektroleksów, zarówno w cząsteczce badanych pochodnych malononitrylu, jak również w strukturach gość – gospodarz [31,257].

4.1.6. Podsumowanie

Otrzymano dwadzieścia związków o strukturze donorowo- π -akceptorowej zawierających wiązanie/a winylowe oraz grupy nitrylowe - pochodne malononitrylu. Otrzymane związki:

- wykazywały 5 % ubytek masy w zakresie 297 – 136 °C z najniższą jej wartością dla związków z grupą fenylową (**WCN-10** i **WCN-11**). Pochodne malononitrylu zawierające grupę metylową przy wiązaniu winylowym (**WCN-13**, **WCN-19** i **WCN-20**) oraz 1-naftalen (**WCN-14**) wykazywały $T_{5\%}$ poniżej 200 °C. Na podstawie termogramów DSC stwierdzono, iż są związkami krystalicznymi o temperaturze topnienia w zakresie 248 – 88 °C. Biorąc pod uwagę T_t pochodne malononitrylu z grupą fenylową (**WCN-10** i **WCN-11**) wykazywały jej niskie wartości, dyskwalifikując je jako potencjalne związki dla zastosowania w przyrządach optoelektronicznych. Obecność takich elementów strukturalnych jak N-fenylokarbazol (**WCN-1**) i trifenyloamina (**WCN-7 – WCN-9**) pozwoliła na otrzymanie związków amorficznych, wykazujących temperaturę zeszklenia ($T_g = 99 – 27$ °C),
- ulegały procesowi redukcji i utleniania, a wartość przerwy energetycznej, poniżej 3,00 eV pozwala na zastosowanie ich w przyrządach optoelektronicznych. Najniższą wartość E_g otrzymano dla 2-metylobenzotiofenu (**WCN-20**; $E_g = 1,90$ eV), a najwyższą dla 2-metylonaftalenu (**WCN-13**; $E_g = 2,93$),
- absorbowały w zakresie λ_{maks} od 486 do 248 nm w roztworach oraz w postaci warstw i blend z wyraźnie wykształconym pasmem CT. Związki emitowały światło we wszystkich badanych mediach w zakresie barw od niebieskiej po czerwoną z wyższą wartością wydajności kwantowej w cieple stałym w postaci warstw związaną z zjawiskiem emisji indukowanej agregacją. Związki zawierające trifenyloaminę (**WCN-7 – WCN-9**) oraz N-fenylokarbazol (**WCN-1**) charakteryzowały się najwyższymi jej wartościami w postaci warstwy ($\Phi_{PL} = 42,5 – 17,7$ %),
- **WCN-1 – WCN-9**, wytypowano do budowy diod o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**WCN**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**WCN**/Al. Diody zawierające jako warstwę aktywną związki **WCN-1** i **WCN-7 – WCN-9** emitowały światło w zakresie odpowiadającym barwie żółtej, pomarańczowej i czerwonej. OLED-y zawierające pozostałe pochodne malononitrylu, pełniące rolę warstwy aktywnej, były nieemisyjne. W przypadku diod, gdzie pochodne malononitrylu były rozproszone molekularnie w matrycy PVK : PBD w ilości 2 % i 15 % wag., wykazywały λ_{EL} w zakresie barw od niebieskiej po czerwoną. Widma EL nie otrzymano jedynie dla diody, zawierającej jako komponent warstwy aktywnej N-

fenylomorfolinę (**WCN-2**) o zawartości 2 % wag. w matrycy. Najwyższą wartość intensywności EL otrzymano dla diody w której warstwę emisyjną stanowiła trifenyloamina z dwoma grupami nitrylowymi (**WCN-7**) ($I_{ELmax} = 61390$ zliczeń dla napięcia zewnętrznego wynoszącego 10 V). Diody z trifenyloaminą charakteryzowały się niskimi wartościami napięcia minimalnego dla widocznej elektroluminescencji wynoszącymi 6 V lub 7 V. Najbardziej obiecującymi związkami do dalszych badań są pochodne malononitrylu z N-fenylokarbazolem oraz trifenyloaminą.

4.2. Azometiny

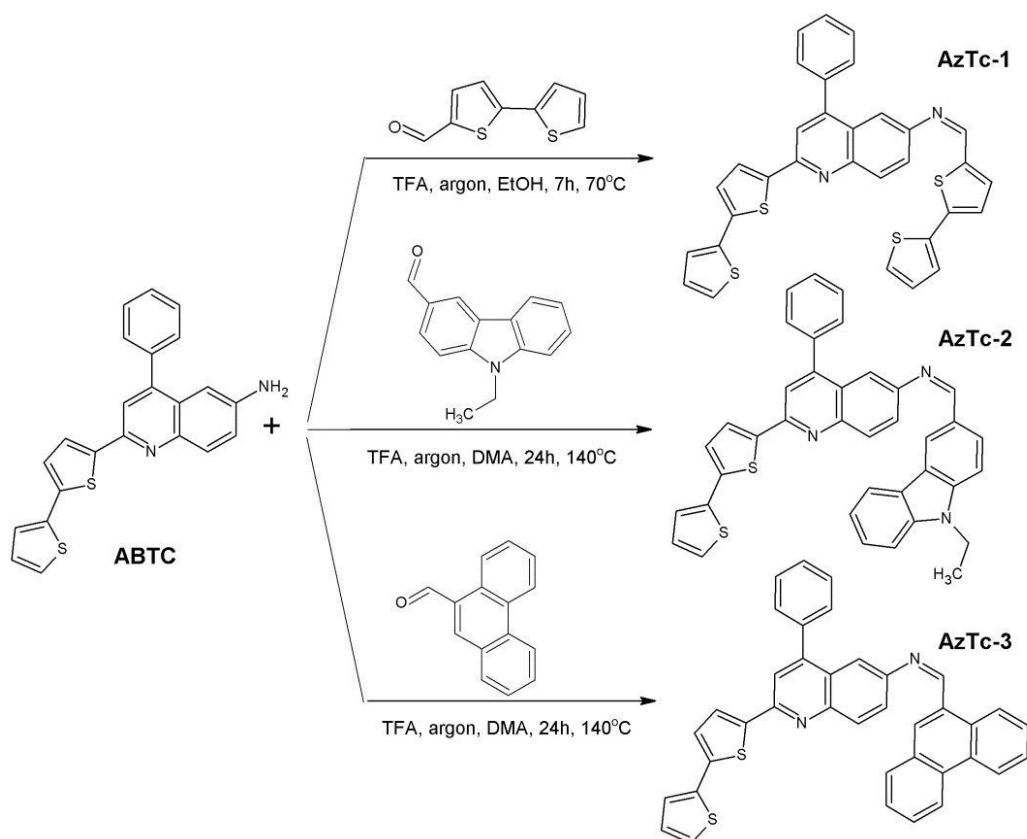
W ramach pracy doktorskiej otrzymano siedemnaście związków małowcząsteczkowych w jednoetapowej reakcji kondensacji aldehydów i amin pierwszorzędowych zawierających jedno lub dwa wiązania iminowe (**AzTc** oraz **AzTh**). Wszystkie otrzymane iminy zawierają strukturę tiofenu. Bogate w elektrony, płaskie pierścienie tiofenowe, które można modyfikować zarówno poprzez podstawienie heterocyklu w pozycji α i β , jak i atomu siarki, stanowią istotny element strukturalny półprzewodników organicznych.

4.2.1. Azometiny z jednym wiązaniem iminowym

4.2.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna

Azometiny z jednym wiązaniem iminowym otrzymano w reakcji kondensacji dwóch amin pierwszorzędowych 6-amino-2-(2,2'-bitiofeno)-4-fenylchinoliny (**ABTC**) oraz 2,5-diaminotiofeno-3,4-estru dietylowego kwasu karboksylowego (**DAT**) z komercyjnie dostępnymi aldehydami: 2,2'-bitiofeno-5-karboksyaldehydem, 9-etyl-3-karbazolokarboksyaldehydem, 9-fenantrenokarboksyaldehydem oraz z fluoreno-2-karboksyaldehydem, benzotiazolo-2-karboksyaldehydem, 1-metylindolo-3-karboksyaldehydem, 4-(1-pirolidyno)benzaldehydem. Budowę otrzymanych imin przedstawiono na rysunku 41 i 42. Związki **AzTc** opisano w pracy ^[252]. Natomiast iminy **AzTh-1** – **AzTh-4** opisano w pracy będącej obecnie w recenzji ^[258].

Syntezę azometin **AzTc** rozpoczęto od rozpuszczenia aminy **ABTC** w etanolu lub w N,N-dimetyloacetamidzie (DMA). Następnie po dodaniu aldehydów (2,2'-bitiofeno-5-karboksyaldehyd, 9-etyl-3-karbazolokarboksyaldehyd oraz 9-fenantrenokarboksyaldehyd) reakcje prowadzono w atmosferze argonu odpowiednio w 70 °C przez 7 godzin oraz 140 °C przez 24 godziny (rysunek 41). Reakcję prowadzono w obecności katalitycznych ilości kwasu trifluorooctowego (TFA). Związek **AzTc-1** otrzymano poprzez przesączenie powstałego osadu, natomiast związki **AzTc-2** oraz **AzTc-3** otrzymano przez rozpuszczenie mieszaniny poreakcyjnej w niewielkiej ilości chloroformu a następnie wytrąceniu w metanolu. Związki otrzymano jako ciemnobrunatne ciała stałe z wydajnością reakcji wynoszącą od 51 % do 65 %. Zsyntetyzowane iminy tworzą układy donor – akceptor – donor, różniące się budową chemiczną podstawnika donorowego występującego przy wiązaniu iminowym,

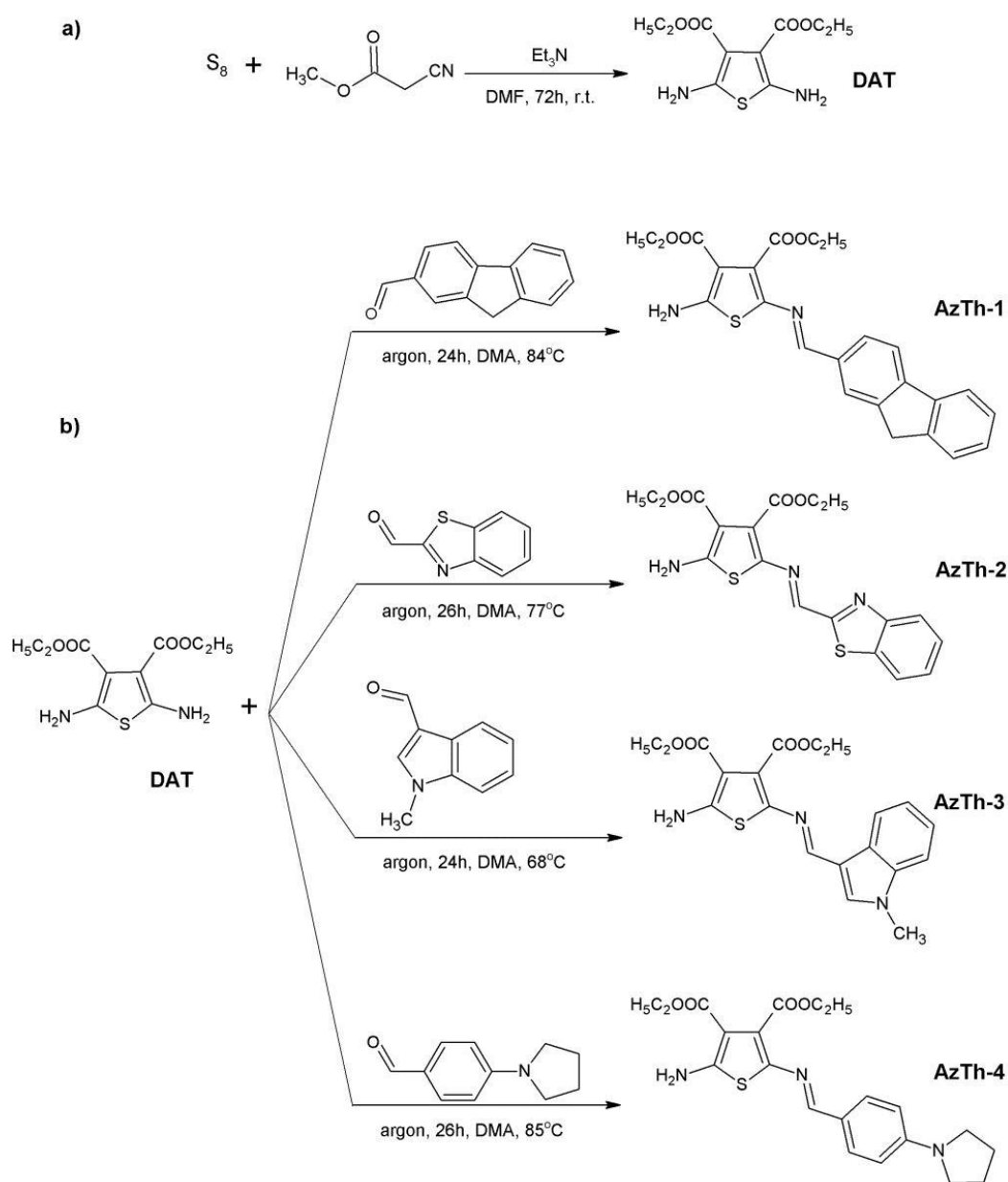


Rysunek 41. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin **AzTc-1**, **AzTc-2** i **AzTc-3**.

Na widmach ^1H NMR azometin **AzTc** nie obserwowano sygnałów od protonów grupy aldehydowej ($-\text{CHO}$) oraz aminowej ($-\text{NH}_2$), natomiast zaobserwowano sygnał pochodzący od protonu występującego w wiązaniu iminowym ($-\text{CH}=\text{N}-$) przy 8,56; 8,95; 9,21 ppm odpowiednio dla **AzTc-1**, **AzTc-2** oraz **AzTc-3**. Ponadto, na widmie ^1H NMR obserwowano sygnały protonów grupy alifatycznej związku **AzTc-2** przy 1,25 ppm ($-\text{CH}_3$) oraz 4,22 ppm ($-\text{CH}_2-$) pochodzące od podstawnika pochodnej karbazolu. Na widmach FTIR pasmo charakterystyczne dla grupy iminowej obserwowano w zakresie $1691 - 1623 \text{ cm}^{-1}$ z największym przesunięciem pasma absorpcji w stronę wyższych częstotliwości stwierdzono dla związku z fenantrenem (**AzTc-3**). Pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązań alifatycznych w podstawniku pochodnej karbazolu (**AzTc-2**) zarejestrowano przy 2926 cm^{-1} oraz 2973 cm^{-1} . Wykazano dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi a otrzymanymi wartościami procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu badanych azometin **AzTc**.

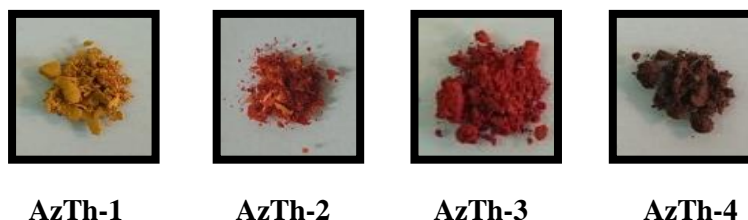
Otrzymane azometiny **AzTc** były rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w chloroformie, dichlorometanie, NMP, DMF oraz DMSO.

Synteze związków **AzTh-1** – **AzTh-4** rozpoczęto od otrzymania diaminy **DAT** w reakcji siarki elementarnej, cyjanooctanu etylu oraz trietyloaminy w dimetyloformamidzie (DMF) (rysunek 42a). Po otrzymaniu diaminy **DAT**, aldehydy (fluoreno-2-karboksyaldehyd, benzotiazolo-2-karboksyaldehyd, 1-metylindolo-3-karboksyaldehyd, 4-(1-pirolidyno)benzaldehyd) ogrzewano stopniowo do osiągnięcia temperatury topnienia. Następnie, do stopionych aldehydów dodano diaminę **DAT**, a po 10 godzinach również niewielką ilość N,N-dimetyloacetamidu (DMA). Reakcję prowadzono przez 24 lub 26 godzin (rysunek 42b).



Rysunek 42. (a) Schemat reakcji otrzymywania diaminy **DAT** oraz (b) budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin **AzTh-1** – **AzTh-4**.

Gotowy produkt otrzymano przez rozpuszczenie mieszaniny poreakcyjnej w chloroformie i wytrąceniu w heksanie, jako ciemnożółte (**AzTh-1**), ciemnopomarańczowe (**AzTh-2**), ciemnoczerwone (**AzTh-3**) oraz ciemnobrązowe (**AzTh-4**) ciała stałe z wydajnością reakcji wynoszącą od 29 % do 79 % (rysunek 43).



Rysunek 43. Zdjęcia związków **AzTh-1** – **AzTh-4** w świetle dziennym.

Zaobserwowano charakterystyczny sygnał protonów grupy -NH_2 na widmie ^1H NMR dla diaminy **DAT** przy 5,28 ppm oraz sygnały przy 4,25 ppm i 1,32 ppm pochodzące odpowiednio od protonów grupy $\text{-CH}_2\text{-}$ oraz -CH_3 dla widma wykonanego w deuterowanym chloroformie (CDCl_3). Sygnały powyższych grup odnotowano odpowiednio przy 6,46 ppm, 4,09 ppm i 1,20 ppm w przypadku widma wykonanego w deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO-d_6). Na widmie absorpcyjnym FTIR pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy aminowej zaobserwowano przy 3310 cm^{-1} i 3346 cm^{-1} oraz pasmo drgań zginających przy 1644 cm^{-1} .

Otrzymane związki **AzTh-1** – **AzTh-4** posiadały wolną grupę -NH_2 , gdzie sygnał protonów tej grupy obserwowano w zakresie 8,24 – 6,21 ppm. Sygnał protonów grupy iminowej (-CH=N-) odnotowano w zakresie 8,72 – 7,90 ppm. Nie obserwowano sygnałów pochodzących od grupy aldehydowej (-CHO). Największe przesunięcie sygnału protonu wiązania iminowego w stronę większych częstości zaobserwowano dla związku z benzotiazolem (**AzTh-2**; widmo ^1H NMR otrzymane w deuterowanym chloroformie). Zarejestrowano sygnały protonów grupy -CH_2 dla związku **AzTh-1** (podstawnik fluorenowy) i grupy -CH_3 dla związku **AzTh-3** (podstawnik metyloindolowy) odpowiednio przy 4,00 ppm oraz 3,85 ppm. W przypadku podstawnika z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**) sygnały protonów grup -CH_2 w deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO-d_6) zarejestrowano jedynie przy 1,97 ppm jako singlet, natomiast kształt widma ^1H NMR wskazywał, iż drugi sygnał pochodzący od grup -CH_2 pirolidyny może nachodzić na sygnał wody przy ok. 3,33 ppm^[259]. W celu potwierdzenia obecności dwóch sygnałów pochodzących od grup -CH_2 wykonano widma ^1H NMR w deuterowanym chloroformie (CDCl_3),

potwierdzając tym samym ich obecność. Zarejestrowano dwa sygnały jako singlety przy 3,38 ppm oraz 2,05 ppm, gdzie każdy z sygnałów pochodził od czterech protonów grup metylenowych. Zarejestrowano dwa sygnały grupy $-CH_2-$ oraz dwa sygnały grupy $-CH_3$ pochodzące od łańcucha $-COOC_2H_5$, świadczące o niesymetrycznej budowie otrzymanych imin. Na widmach FTIR pasmo charakterystyczne dla grupy iminowej obserwowano w zakresie $1676 - 1674 \text{ cm}^{-1}$, natomiast sygnał grupy karbonylowej ($-C=O$) w zakresie $1735 - 1713 \text{ cm}^{-1}$ pochodzący od łańcucha $-COOC_2H_5$. Pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy $-NH_2$ zaobserwowano przy $3443 - 3388 \text{ cm}^{-1}$ i $3335 - 3238 \text{ cm}^{-1}$. Analiza elementarna potwierdziła czystość otrzymanych imin.

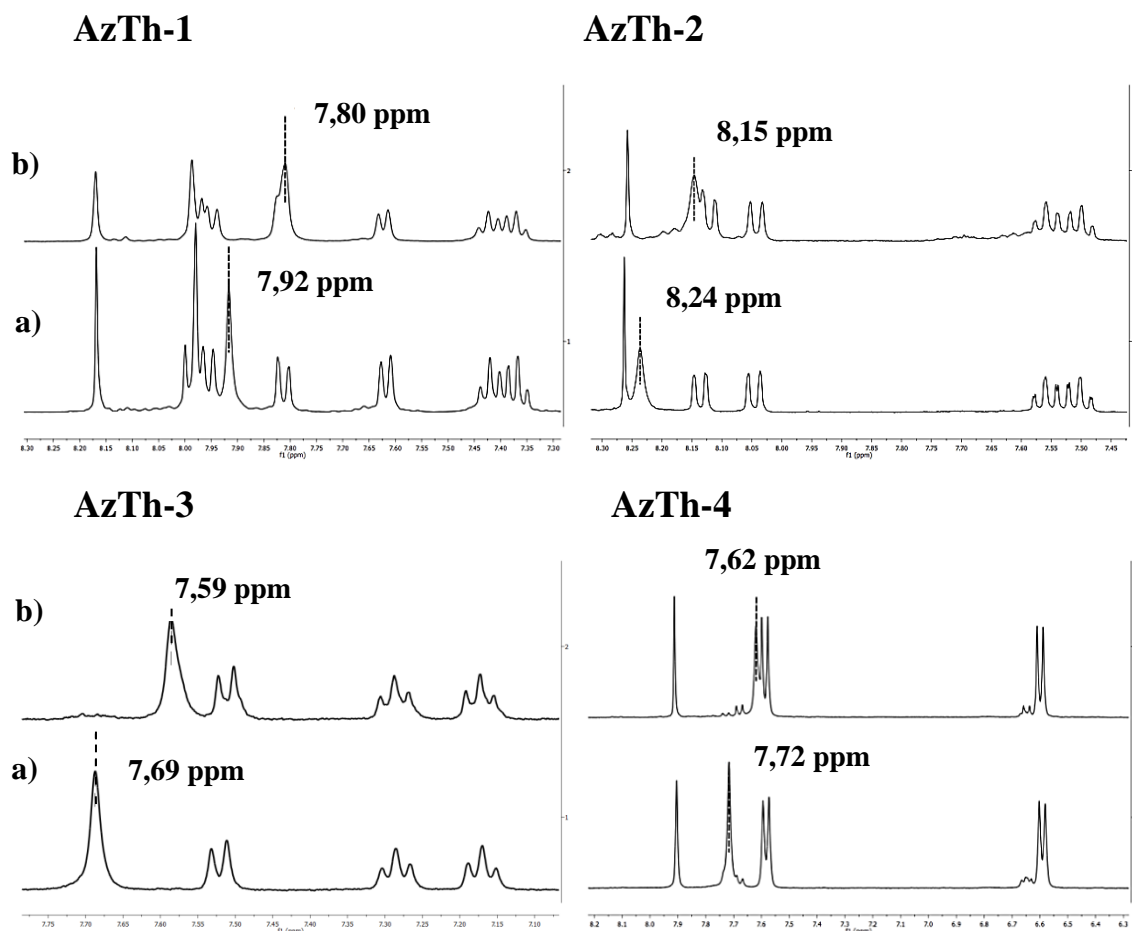
Otrzymane azometiny były rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w chloroformie, dichlorometanie, NMP, DMF oraz DMSO.

4.2.1.2. *Wiązania wodorowe*

W literaturze wykazano możliwość tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy wolną grupą aminową a atomem tlenu znajdującym się w łańcuchu alifatycznym $-COOC_2H_5$. Zespół W. G. Skenego ^[165] opisał korzystny wpływ na właściwości PL obecności wiązań wodorowych, występujących w strukturze iminy zawierającej tiofen z grupą aminową (podrozdział 3.3.2.). Dlatego też, można oczekiwać, że wiązania wodorowe mogą polepszyć właściwości PL imin opisywanych w rozprawie.

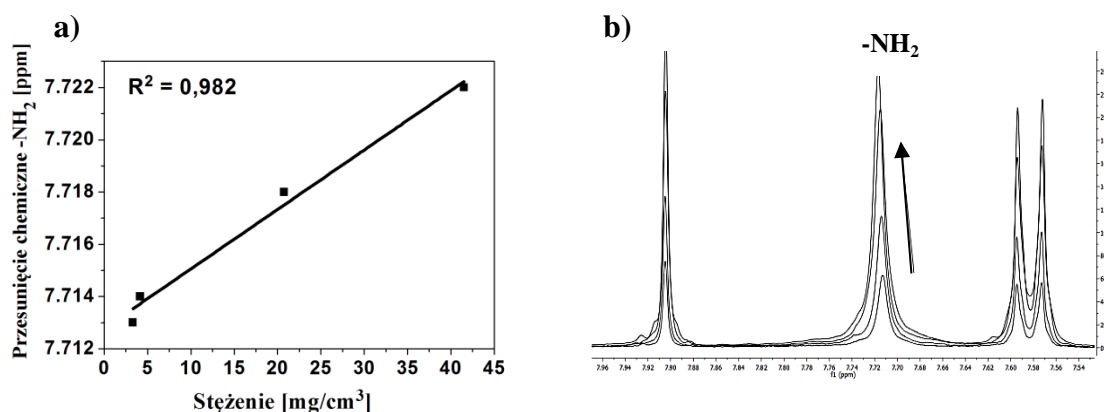
Wiązania wodorowe mogą występować pomiędzy atomem wodoru a atomem o większej elektroujemności, np. tlenem czy azotem, w tej samej lub w innej cząsteczce. W przypadku związków **AzTh-1** – **AzTh-4** wiązanie wodorowe może tworzyć się pomiędzy atomem wodoru grupy aminowej ($-NH_2$), a tlenem znajdującym się w grupie estrowej lub karbonylowej łańcucha $-COOC_2H_5$ ^[165]. W celu potwierdzenia obecności wiązań wodorowych wykorzystano spektroskopię 1H NMR.

Zarejestrowano widma 1H NMR w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz w temperaturze $60 \text{ }^\circ\text{C}$, które przedstawiono na rysunku 45. Obserwowano położenie sygnału grupy aminowej uczestniczącej w wiązaniu wodorowym.



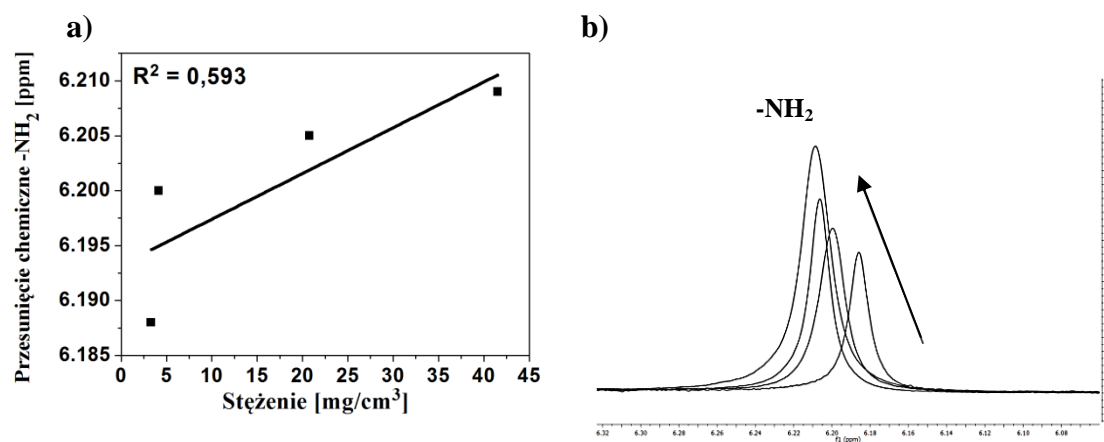
Rysunek 44. Widma ^1H NMR związków **AzTh-1** – **AzTh-4** wykonane w temperaturze (a) 25 °C oraz w (b) 60 °C w DMSO- d_6 (podano wartości δ protonów grupy $-\text{NH}_2$).

Zaobserwowano przesunięcie sygnału protonów grupy aminowej w stronę mniejszych wartości δ w 60 °C, odpowiednio o 0,12 ppm, 0,09 ppm oraz 0,10 ppm w porównaniu z otrzymanymi sygnałami protonów grupy aminowej w 25 °C (rysunek 44). Przesunięcie powyższego sygnału w stronę mniejszych wartości ppm świadczy o osłabieniu wiązań wodorowych wraz z wzrastającą temperaturą, a tym samym o ich obecności. Zarejestrowano widma ^1H NMR związku z podstawnikiem N-fenylopirolidynowym (**AzTh-4**) dla czterech stężeń, wynoszących 0,8 mmol/dm³, 1 mmol/dm³, 5 mmol/dm³ oraz 10 mmol/dm³ w temperaturze 25 °C (rysunek 45). Wzrost stężenia, a tym samym protonów uczestniczących w wiązaniu wodorowym, spowodowało przesunięcie sygnału grupy aminowej w stronę większych wartości δ . Zachowanie to jest związane ze zmniejszeniem ekranowania protonów uczestniczących w wiązaniu wodorowym [260].



Rysunek 45. (a) Wykres przesunięcia chemicznego sygnałów protonów grupy aminowej w zależności od stężenia oraz (b) widmo ^1H NMR związku **AzTh-4** (strzałka wskazuje wzrost stężenia) w DMSO-d_6 .

Zaobserwowano liniową korelację między przesunięciem chemicznym a stężeniem, wyznaczając współczynnik determinacji R^2 z bardzo dobrym dopasowaniem ($R^2 = 0,982$) (rysunek 45a). Nie obserwowano przesunięć sygnałów od innych elementów strukturalnych cząsteczki. W celu wyeliminowania wpływu rozpuszczalnika na tworzenie się wiązań wodorowych zarejestrowano widma ^1H NMR związku z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**) dla czterech stężeń w temperaturze $25\text{ }^\circ\text{C}$ w deuterowanym chloroformie (rysunek 46).



Rysunek 46. (a) Wykres przesunięcia chemicznego sygnałów protonów grupy aminowej w zależności od stężenia oraz (b) widmo ^1H NMR związku **AzTh-4** (strzałka wskazuje wzrost stężenia) w CDCl_3 .

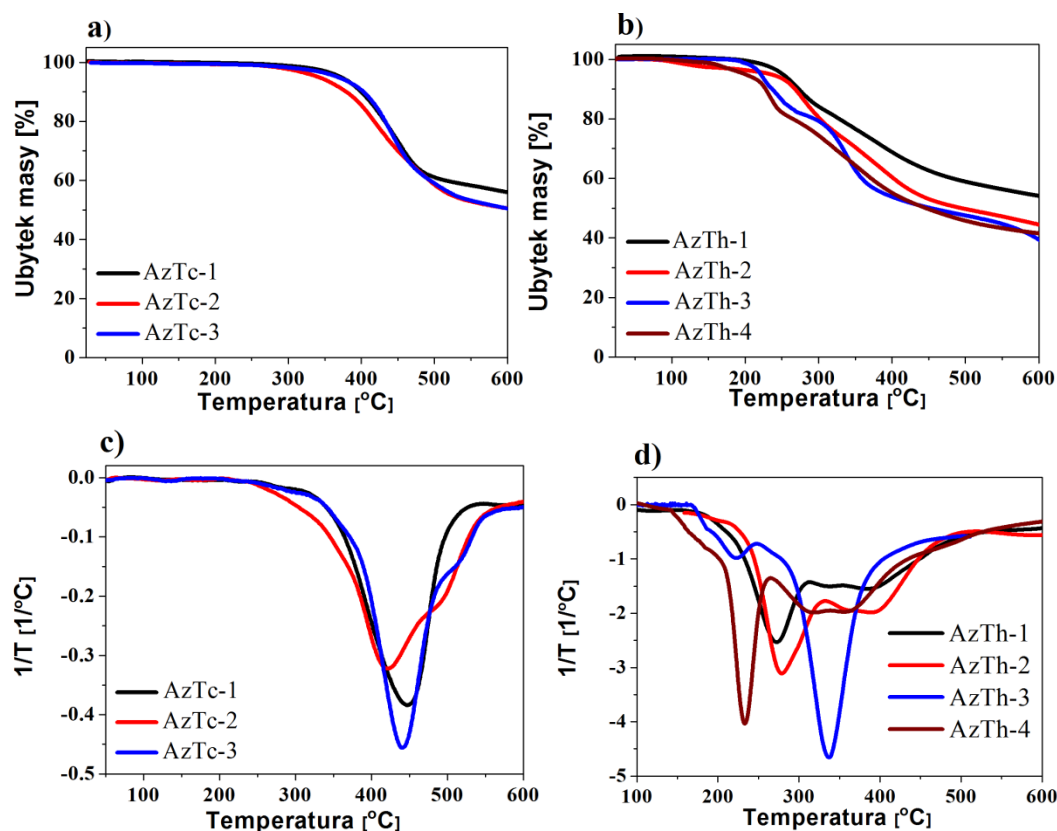
Zaobserwowano przesunięcia sygnału protonów grupy aminowej w stronę większych wartości δ wraz ze wzrostem stężenia, co potwierdza obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Wyznaczono również współczynnik determinacji R^2 otrzymując dopasowanie zadowalające (rysunek 46a).

W celu potwierdzenia możliwości istnienia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych wykonano także obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonałów

gęstości (DFT). W oparciu o zoptymalizowane geometrie przeanalizowano możliwość tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy atomem wodoru w grupie aminowej (-NH₂) a tlenem znajdującym się w grupie estrowej lub karbonylowej łańcucha -COOC₂H₅. Obliczenia DFT wykazały możliwość tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz stwierdzono, iż w wiązaniu wodorowym cząsteczek związków z podstawnikiem benzotiazolowym (**AzTh-2**) i N-fenylopirolidynowym (**AzTh-4**) bierze udział grupa karbonylowa (-C=O), natomiast cząsteczek związków z fluorenem (**AzTh-1**) i metyloindolem (**AzTh-3**) grupa estrowa (-C-O-C₂H₅), co opisano w pracy będącej obecnie w recenzji [258].

4.2.1.3. Właściwości termiczne

Wyniki z przeprowadzonych badań właściwości termicznych zebrano w tabeli 23. Przykładowe krzywe termograwimetryczne oraz termogramy DSC przedstawiono na rysunkach 47 i 48.



Rysunek 47. (a-b) Krzywe termograwimetryczne oraz (c-d) krzywe różniczkowe DTG azometin z jednym wiązaniem iminowym.

Otrzymane azometiny z jednym wiązaniem iminowym wykazywały temperatury 5 % ubytku masy ($T_{5\%}$) powyżej 200 °C dla azometin **AzTh-1** – **AzTh-4** oraz powyżej

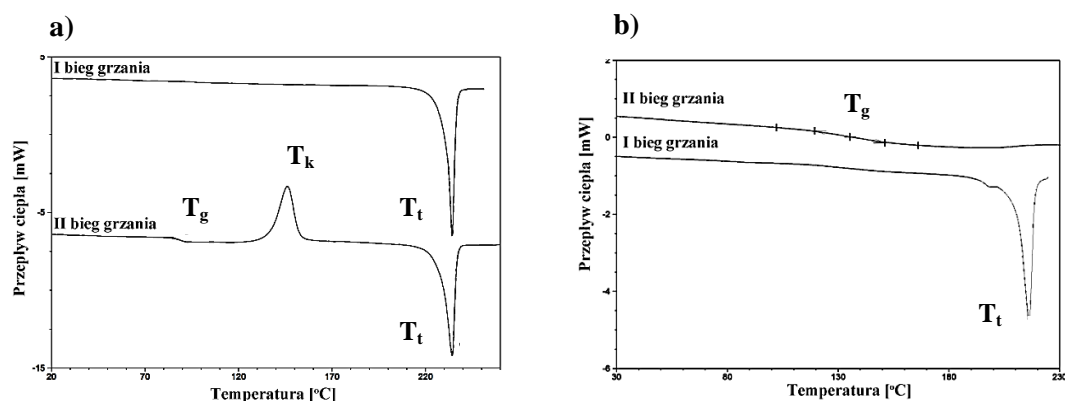
340 °C dla azometin **AzTc** (rysunek 47; tabela 23). Związki **AzTc** charakteryzowały się jednostopniowym przebiegiem rozkładu termicznego, natomiast związki **AzTh-1** – **AzTh-4** dwustopniowym przebiegiem rozkładu (rysunek 47c,d). Analizując wpływ budowy na stabilność termiczną, zaobserwowano, iż związki zawierające grupę bitiofenową oraz pochodną chinoliny wykazywały wyższe wartości $T_{5\%}$, jak również większą pozostałość w 600 °C w stosunku do **AzTh**. Jedynie dla **AzTh-1** (podstawnik fluorenowy oraz jeden pierścień tiofenowy) pozostałość w 600 °C wynosiła 54 %.

Tabela 23. Właściwości termiczne azometin z jednym wiązaniem iminowym.

Nazwa	TGA			DSC			
	$T_{5\%}$ ^a [°C]	T_{maks} ^b [°C]	Pozost. w 600°C [%]	T_t ^c [°C]	T_g ^d [°C]	T_k ^d [°C]	T_t ^d [°C]
AzTc-1	371	447	55	234	88	146	234
AzTc-2	342	417	50	nw	190	nw	nw
AzTc-3	367	440	49	nw	172	nw	nw
AzTh-1	251	273;385	54	184	76	nw	nw
AzTh-2	237	279;390	44	216	84	nw	nw
AzTh-3	221	222;334	39	211	122	nw	nw
AzTh-4	220	233;316	41	216	135	nw	nw

^a $T_{5\%}$ – temperatura 5% ubytku masy. ^b T_{maks} – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. ^c Temperatura topnienia z pierwszego biegu grzania. ^d Temperatury odczytane z drugiego biegu grzania: T_g - temperatura zeszklenia, T_k - temperatura krystalizacji, T_t - temperatura topnienia. Pomiary wykonano w atmosferze azotu. nw- nie wykryto. - - brak pomiaru.

Otrzymane azometiny topiły się w zakresie 234 – 184 °C w pierwszym cyklu grzania (rysunek 48).



Rysunek 48. Termogramy DSC (a) **AzTc-1** i (b) **AzTh-4**.

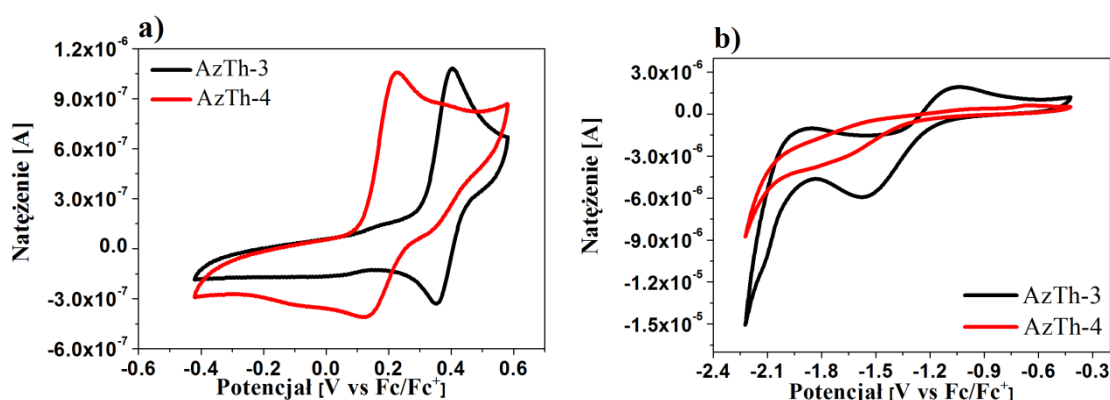
Związki z pochodną karbazolu (**AzTc-2**) i fenantrenem (**AzTc-3**) w pierwszym i drugim cyklu grzania wykazywały tylko temperatury zeszklenia (T_g), co świadczy o ich amorficznym charakterze. W drugim cyklu grzania wszystkie związki wykazywały T_g w zakresie 190 – 76 °C, gdzie najwyższą wartość uzyskano dla iminy z grupą

bitiofenową i podstawnikiem pochodnej karbazolu (**AzTc-2**). Związek **AzTc-1** (zawierający dwie grupy bitiofenowe) jako jedyny z badanej grupy imin wykazywał podczas drugiego cyklu grzania T_g , po której następowała krystalizacja (T_k) i następnie topnienie (T_t) (rysunek 48a).

Podsumowując, wbudowanie struktury chinoliny powodowało wzrost stabilności termicznej. Badania DSC wykazały, że otrzymane iminy są szklami molekularnymi, przy czym T_g poniżej 100 °C eliminuje iminy **AzTc-1**, **AzTh-1** i **AzTh-2** z praktycznego zastosowania w formie amorficznej. Wartości $T_{5\%}$ i T_t pozwalają wytypować otrzymane iminy jako związki o możliwości wykorzystania w OLED.

4.2.1.4. Właściwości elektrochemiczne

Badania voltamperometrii cyklicznej wykazały, że syntezowane azometiny były aktywne elektrochemicznie. Wyniki z przeprowadzonych badań elektrochemicznych zebrano w tabeli 24 oraz na rysunku 49 przedstawiono przykładowe voltamogramy.



Rysunek 49. Voltamogramy CV procesu (a) utleniania oraz (b) redukcji azometin **AzTh-3** i **AzTh-4** (Pt; $v = 0,1V/s$; $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ w CH_2Cl_2).

Iminy ulegały nieodwracalnej redukcji. Zaobserwowano niewielki wpływ podstawnika elektrodonorowego przy wiązaniu iminowym azometin **AzTc** na wartości $E_{\text{red(onset)}}$, otrzymując zbliżone potencjały redukcji (tabela 24). Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że proces redukcji zachodzi na akceptorowym pierścieniu chinoliny. Charakter podstawnika przy wiązaniu iminowym w przypadku azometin **AzTh-1** – **AzTh-4** powodował obniżenie lub podwyższenie zarówno potencjału jonizacji jak i powinowactwa elektronowego (tabela 24). Proces redukcji dla azometin **AzTh-1** – **AzTh-4** zachodził przy niższych potencjałach niż dla azometin **AzTc**, w zakresie

-1,44 – -1,06 V, prawdopodobnie prowadząc do redukcji pierścienia tiofenowego oraz utworzenia anionorodnika ^[160].

Tabela 24. Potencjały utleniania i redukcji azometin z jednym wiązaniem iminowym i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.

Nazwa	$E_{red(onset)}$ [V]	$E_{utl(onset)}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	E_g [eV]
AzTc-1^a	-2,02	0,59	-3,08	-5,69	2,61
AzTc-2^a	-2,08	0,30	-3,02	-5,40	2,38
AzTc-3^a	-1,95	0,63	-3,15	-5,73	2,58
AzTh-1^b	-1,44	0,27	-3,66	-5,37	1,71
AzTh-2^b	-1,06	0,49	-4,04	-5,59	1,55
AzTh-3^b	-1,20	0,31	-3,90	-5,41	1,51
AzTh-4^b	-1,32	0,09	-3,78	-5,19	1,41

IP = -5,1 - $E_{utl(onset)}$, EA = -5,1 - $E_{red(onset)}$, $E_g = E_{utl(onset)} - E_{red(onset)}$. Rozpuszczalnik: CH₂Cl₂, elektrolit: Bu₄NPF₆. ^a Elektroda węglowa (GC) jako elektroda pracująca. ^b Elektroda platynowa (Pt) jako elektroda pracująca.

W badanym zakresie pomiarowym dla azometin **AzTc** oraz **AzTh-1** – **AzTh-4** nie zarejestrowano redukcji wiązania iminowego, może być to związane z oknem elektrochemicznym użytego rozpuszczalnika, ponieważ redukcja wiązania iminowego zachodzi przy większym potencjale ^[174].

W przypadku utleniania proces nieodwracalny zarejestrowano dla azometin **AzTc**, **AzTh-1** (podstawnik fluorenowy) i **AzTh-2** (podstawnik benzotiazolowy). Związki **AzTh-3** (podstawnik metyloindolowy) i **AzTh-4** (podstawnik N-fenylopirolidynowy) wykazywały odpowiednio odwracalny ($\Delta E = 50$ mV) i *quasi*-odwracalny proces utleniania ($\Delta E = 90$ mV). Proces utleniania dla związków **AzTc** zachodzi na π -nadmiarowych fragmentach cząsteczki (na grupach/ie bitiofenowych/ej, słabiej na podstawniku pochodnej karbazolu i podstawniku fenantrenowym). Najniższą wartość początku procesu utleniania wynoszącą $E_{utl(onset)} = 0,30$ V zarejestrowano dla związku z pochodną karbazolu (**AzTc-2**). Proces utleniania dla tego związku zachodzi łatwiej (przy niższym potencjale) w porównaniu do związku z podstawnikiem bitiofenowym (**AzTc-1**, $E_{utl(onset)} = 0,59$ V) i fenantrenowym (**AzTc-3**, $E_{utl(onset)} = 0,63$ V) (tabela 24). Potencjały utleniania azometin **AzTh** otrzymano w zakresie 0,49 – 0,09 V z najniższą wartością dla iminy z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**). Prawdopodobnie, podstawienie w pozycji α' kolejnego podstawnika ze strukturą pirolidyny pozwoli na otrzymanie odwracalnego procesu utleniania ^[169]. W pełni odwracalny proces utleniania zaobserwowano dla iminy z podstawnikiem metyloindolowym (**AzTh-3**), co może być związane z obecnością elektrodonorowej grupy metylowej.

Potencjał jonizacji (IP) badanych azometin mieścił się w zakresie od -5,73 eV do -5,19 eV z najniższą wartością dla azometiny **AzTc-3** (grupa bitiofenowa i podstawnik fenantrenowy). Powinowactwo elektronowe (EA) mieściło się w zakresie od -4,04 eV do -3,08 eV z wyższymi wartościami dla azometin **AzTc** (tabela 24). W przypadku azometiny z podstawnikiem benzotiazolowym (**AzTh-2**), o nisko położonym LUMO (EA < 4,0 eV) można mówić o elektronoakceptorowych jej właściwościach, natomiast o charakterze elektronodonorowym można mówić w przypadku azometin z pochodną karbazolu (**AzTc-2**), fluorenem (**AzTh-1**), metyloindolem (**AzTh-3**) i N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**)^[247].

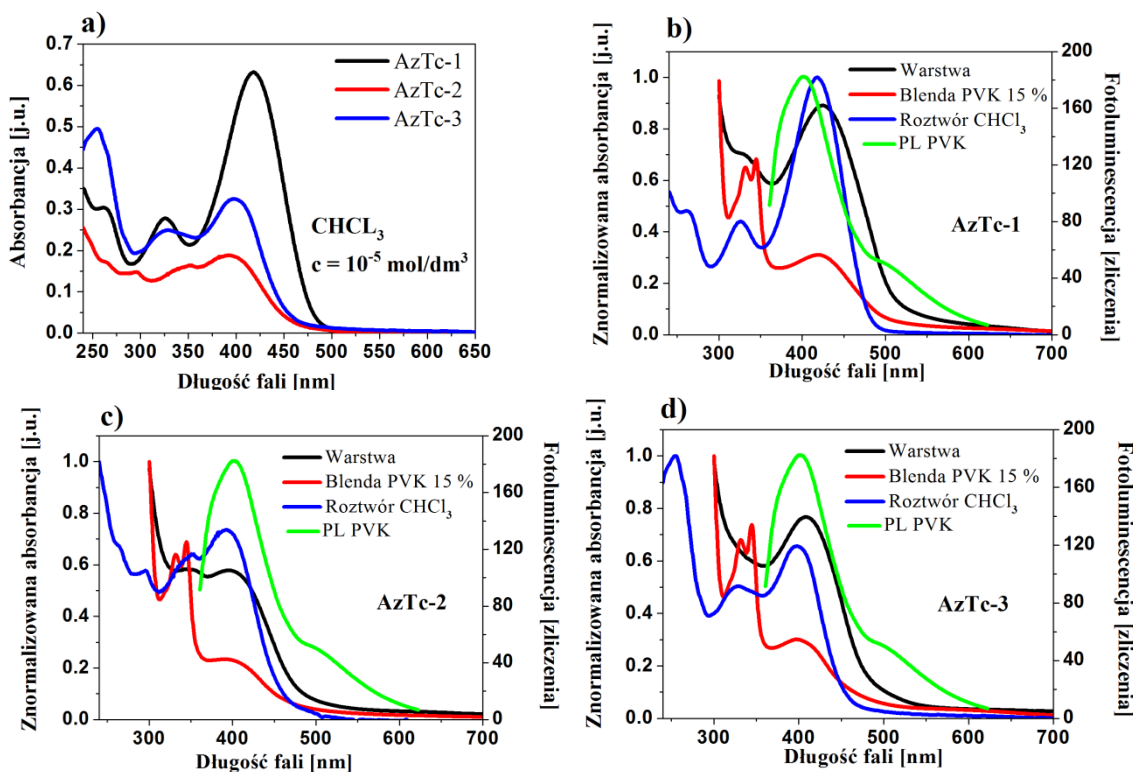
Wartości przerwy energetycznej (E_g) otrzymano w zakresie 2,61 – 1,41 eV z najniższą E_g dla azometiny z podstawnikiem N-fenylopirolidynowym (**AzTh-4**). Niskie wartości szerokości przerwy energetycznej (poniżej 3,00 eV) pozwalają na zastosowanie badanych związków jako elementów przyrządów optoelektronicznych [247,248].

4.2.1.5. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis

4.2.1.5.1. Właściwości optyczne azometin AzTc

Azometiny **AzTc** w roztworze CHCl_3 i NMP charakteryzowały się zbliżonym i szerokim zakresem absorpcji od 500 do 240 nm (rysunek 50a; tabela 25). Absorpcję przy wyższych energiach, z λ_{maks} w zakresie 264 – 253 nm, można przypisać przejściom elektronowym $\pi \rightarrow \pi^*$ w pierścieniu aromatycznym, natomiast przy niższych energiach, z λ_{maks} w zakresie 450 – 360 nm, przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ w chinolinie^[145,152]. Maksima pasm absorpcji przy 295 nm i 350 nm azometiny **AzTc-2** można przypisać pochodnej karbazolu^[32]. Azometina zawierająca dwie grupy bitiofenowe (**AzTc-1**) wykazywała przesunięcie batochromowe λ_{maks} w stosunku do pozostałych związków (o ok. 20 nm), co może świadczyć o silniejszym elektronodonorowym charakterze podstawnika bitiofenowego^[252] (tabela 25; rysunek 50a). Nie stwierdzono efektu solwatochromowego w roztworach, co sugeruje, że różnica momentów dipolowych, między stanem zbudzonym Francka-Condon a podstawowym jest bardzo mała^[252]. Najwyższą wartość molowego współczynnika absorpcji zarejestrowano dla azometiny **AzTc-1**, dla przejść elektronowych w pierścieniu chinoliny (λ_{maks} 418 nm i 420 nm).

Azometiny **AzTc** w postaci warstw absorbowały z λ_{maks} w zakresie 422 – 330 nm z wyraźnie wykształconym pasmem przy niższych energiach.



Rysunek 50. Widma absorpcji (a) w roztworze chloroformu azometin **AzTc** oraz (b-d) warstw, blend z PVK i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK ($\lambda_{wzb} = 340$ nm).

W przypadku blend PVK, o 15 % wag. zawartości azometin, obserwowano pasma absorpcji przy wyższych energiach, pochodzące od matrycy PVK z λ_{maks} wynoszącym 331 nm i 344 nm ^[32] oraz przy niższych energiach, odpowiadające badanym związkom (rysunek 50).

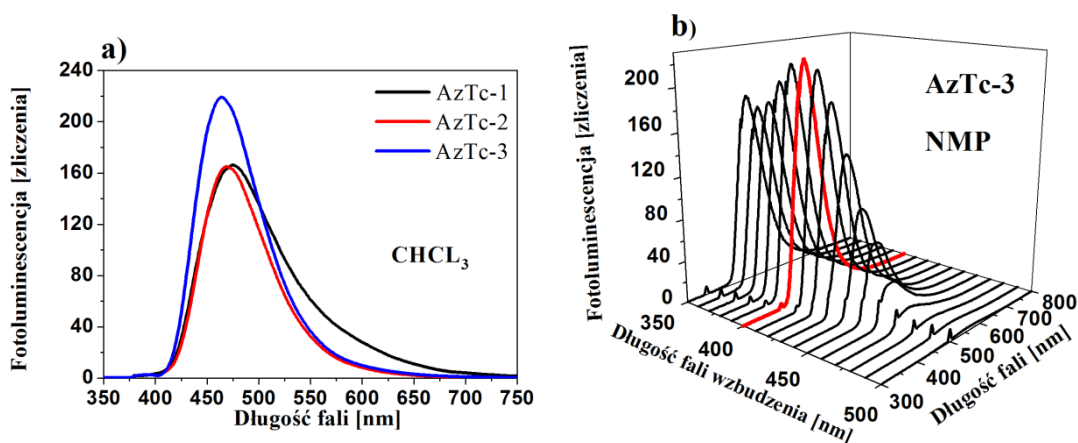
Tabela 25. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometin **AzTc** z jednym wiązaniem iminowym.

Nazwa	CHCl_3^a		NMP^a		Warstwa	Blenda PVK ^d
	$(\epsilon = 4.81)^b$		$(\epsilon = 33.00)^b$			
	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	λ_{maks}
	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	[nm]
AzTc-1	261	2,9	326	3,8	330 ^{ug}	331
	326	2,6	420	6,5	422	344
	418	6,2				420
AzTc-2	263 ^{ug}	1,6	264	2,4	352 ^{ug}	331
	295	1,3	351	1,9		344
	350	1,5	397	2,1		390
	392	1,7				
AzTc-3	253	4,7	340	3,7	407	331
	326	2,3	396	5,3		344
	397	3,1				397

^a $c = 10^{-5}$ mol/dm³. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK. ^{ug} – ugięcie.

Azometyny w roztworze, warstwie oraz blendzie PVK wykazały zbliżone położenie pasm absorpcji (tabela 25; rysunek 50b-d).

Azometyny **AzTc** wykazały zdolność do emisji światła o długości fali w zakresie 491 – 466 nm z jednym pasmem emisji w roztworze CHCl_3 i NMP, co odpowiada barwie niebieskiej. Widma emisyjne dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji w CHCl_3 oraz widmo wzbudzeniowo-emisyjne w NMP związku **AzTc-3** przedstawiono na rysunku 51. Maksima pasm emisji (λ_{em}) podczas wzbudzania różnymi długościami fali (λ_{wzb}) zebrano w tabeli 26.



Rysunek 51. (a) Widma emisyjne w chloroformie **AzTc** dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji oraz (b) trójwymiarowe widmo wzbudzeniowo – emisyjne (3D) w NMP związku **AzTc-3** ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

W roztworze chloroformu obserwowano zbliżone położenie maksimum pasm emisji (różnica ok. 7 nm) (rysunek 51a). Batochromowe przesunięcie pasm emisji w roztworze NMP względem roztworu chloroformu o ok. 18 nm, 14 nm i 8 nm, odnotowano odpowiednio dla **AzTc-1**, **AzTc-2** i **AzTc-3**. Nie obserwowano wpływu λ_{wzb} na położenie λ_{em} w roztworach (rysunek 51b). Przeprowadzono pomiary wydajności kwantowej w CHCl_3 dla najintensywniejszej fotoluminescencji (tabela 26). Najwyższą wartość wydajności kwantowej, wynoszącą ok. 26 % zarejestrowano dla azometyny z podstawnikiem fenantrenowym (**AzTc-3**). Otrzymanie wyższych wartości wydajności kwantowej, w porównaniu do pozostałych związków, może wynikać z usztywnienia cząsteczki dzięki obecności podstawnika fenantrenowego, co prowadzi do zmniejszenia prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych, a tym samym do zwiększenia Φ_{PL} .

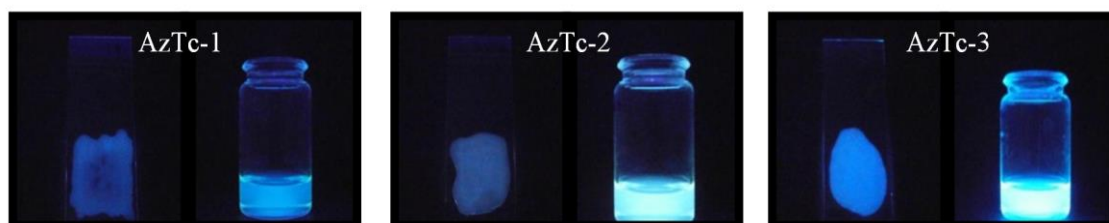
Tabela 26. Właściwości fotoluminescencyjne azometin **AzTc**.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]				
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])				
		340	350	360	390	400
AzTc-1	CHCl ₃ ^a	473 (2,1)	473	473	473	473
	NMP ^a	491	492	493	494	495
	Blenda PMMA ^b	440	444 (9,2)	444	445	449
	Blenda PVK ^c	433 ^{ug} ; 465; <u>540</u>	<u>417</u> ;438; 540	416 ;437; 540	nw	nw
AzTc-2	CHCl ₃ ^a	470	471	471	470	470 (7,5)
	NMP ^a	484	482	485	481	483
	Blenda PMMA ^b	450	451 (7,3)	447	451	453
	Blenda PVK ^c	495	495	496	466;498 ^{ug}	<u>466</u> ;498 ^{ug}
	Warstwa	446	446	444	446	nw
AzTc-3	CHCl ₃ ^a	466	466	467	467 (26,2)	467
	NMP ^a	474	476	476	474	474
	Blenda PMMA ^b	447	446	446	447 (21,3)	452
	Blenda PVK ^c	464 ;492 ^{ug}	<u>464</u> ;491 ^{ug}	<u>464</u> ;497 ^{ug}	462	464
	Warstwa	463 ;523 ^{ug}	<u>462</u> ;524 ^{ug}	464	nw	nw

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 1 % wag. zawartość związku w matrycy PMMA. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Obliczone wartości przesunięć Stokesa ($\Delta\nu$) wynosiły dla **AzTc-1** 55 nm (2782 cm⁻¹) i 75 nm (3608 cm⁻¹), **AzTc-2** 78 nm (4234 cm⁻¹) i 86 nm (4485 cm⁻¹) oraz **AzTc-3** 70 nm (3776 cm⁻¹) i 78 nm (4155 cm⁻¹), odpowiednio dla roztworu CHCl₃ i NMP, wykazując niewielkie nakładanie się pasm emisji i absorpcji.

Na kolejnym etapie badań zarejestrowano widma emisyjne azometin rozproszonych molekularnie w matrycy PMMA (o 1 % wag. zawartości **AzTc**). Uzyskano widma PL z jednym pasmem emisji w zakresie barwy niebieskiej ($\lambda_{em} = 453 - 440$ nm). Związki w roztworze CHCl₃ oraz blendzie PMMA przy wzbudzeniu światłem ultrafioletowym ($\lambda_{wzb} = 366$ nm) emitowały również światło niebieskie (rysunek 52).

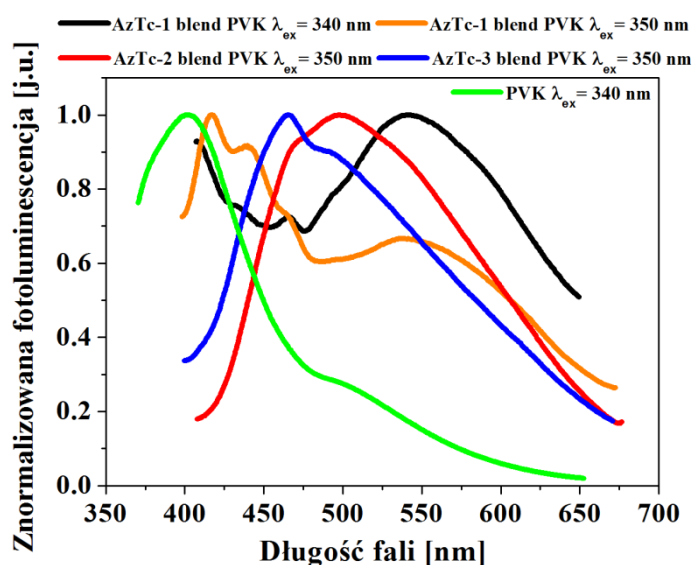


Rysunek 52. Zdjęcia azometin **AzTc** podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm w postaci blendy z PMMA oraz roztworu w chloroformie.

Obserwowano niewielkie batochromowe przesunięcie λ_{em} wraz ze wzrostem λ_{wzb} dla blend PMMA, wynoszącym dla azometyny z dwoma grupami bitiofenowymi 9 nm, z pochodną karbazolu 8 nm i fenantrenem 5 nm. Zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie pasm emisji blend PMMA względem roztworów. Przeprowadzono również pomiary Φ_{PL} blend PMMA dla najintensywniejszej PL (tabela 26). Najwyższą wartość Φ_{PL} otrzymano, podobnie jak to miało miejsce w roztworze dla azometyny z podstawnikiem fenantrenowym (**AzTc-3**; $\Phi_{PL} = 21,3\%$).

Azometyny **AzTc** w postaci warstw emitowały światło w zakresie barwy niebieskiej z hipsochromowym przesunięciem λ_{em} związku z pochodną karbazolu (**AzTc-2**) i zbliżonym położeniem λ_{em} dla związku z fenantrenem (**AzTc-3**) względem $CHCl_3$. Nie obserwowano wpływu λ_{wzb} na położenie λ_{em} warstw. Obserwowano niską wartość intensywności PL warstw względem pozostałych mediów. Wygaszanie PL w ciele stałym jest zjawiskiem typowym [160,175, 261].

Zarejestrowano widma PL azometin **AzTc** rozproszonych molekularnie w ilości 15 % wag. w matrycy PVK (tabela 26). Jedno pasmo emisji odnotowano dla azometyny z pochodną karbazolu (**AzTc-2**) oraz fenantrenem (**AzTc-3**) (rysunek 53).



Rysunek 53. Widma fotoluminescencji azometin **AzTc** rozproszonych molekularnie w PVK razem z nałożoną emisją matrycy.

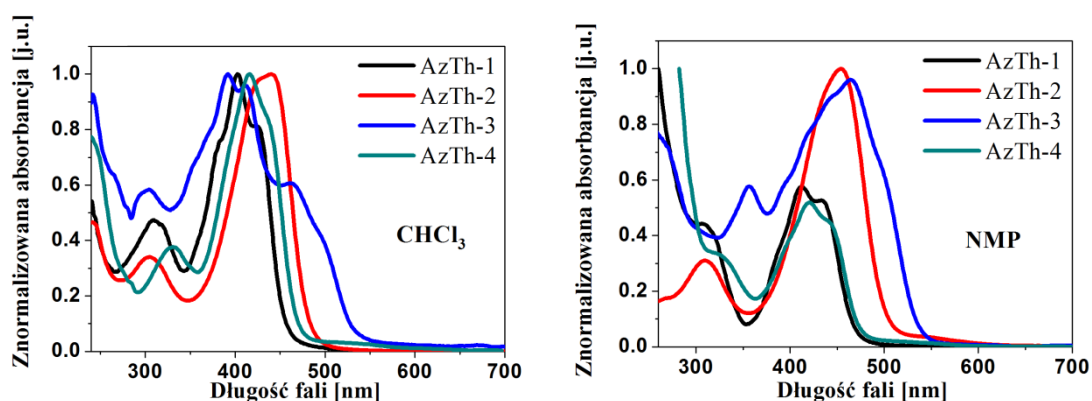
Dwa pasma emisji, z λ_{em} w zakresie 465 – 416 nm oraz $\lambda_{em} = 540$ nm, otrzymano dla azometyny z dwoma grupami bitiofenowymi. Pasma przy wyższych energiach można przypisać matrycy, a pasmo przy niższych energiach azometynie **AzTc-1**. Odnotowano pokrywanie się pasm emisji matrycy PVK ($\lambda_{em} = 400$ nm) z pasmami absorpcji

azometin **AzTc** w badanych mediach (rysunek 50b-d), czyli można było oczekiwać efektywnego transferu energii wg mechanizmu rezonansowego.

Azometiny **AzTc** ze strukturą bitiofenu charakteryzowały się szerokim zakresem absorpcji z zbliżonym ich położeniem w badanych mediach. Wykazały zdolność do emisji światła w zakresie barwy niebieskiej z słabym efektem solwatochromowym w roztworze. Obecność fenantrenu (**AzTc-3**) pozwoliła na otrzymanie najwyższej wartości Φ_{PL} .

4.2.1.5.2. Właściwości optyczne azometin **AzTh-1** – **AzTh-4**

Azometiny **AzTh-1** – **AzTh-4** w roztworze $CHCl_3$ oraz NMP charakteryzowały się absorpcją z λ_{maks} w zakresie 350 – 240 nm oraz 470 – 355 nm (rysunek 54). Największe przesunięcie położenia λ_{maks} w obu roztworach w stronę niższych energii wykazywała azometina **AzTh-3** z podstawnikiem metyloindolowym (tabela 27). Obserwowano bathochromowe przesunięcie λ_{maks} w roztworze NMP względem roztworu chloroformu badanych azometin (tj. dodatni solwatochromizm), za wyjątkiem **AzTh-4** z podstawnikiem N-fenylopirolidynowym, dla którego odnotowano zbliżone położenie λ_{maks} (rysunek 54). Wyższe wartości molowego współczynnika absorpcji (ϵ) dla związków z fluorenem (**AzTh-1**) oraz metyloindolem (**AzTh-3**) otrzymano w roztworze NMP, natomiast dla związków z benzotiazolem (**AzTh-2**) i N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**) w roztworze $CHCl_3$ (tabela 27).



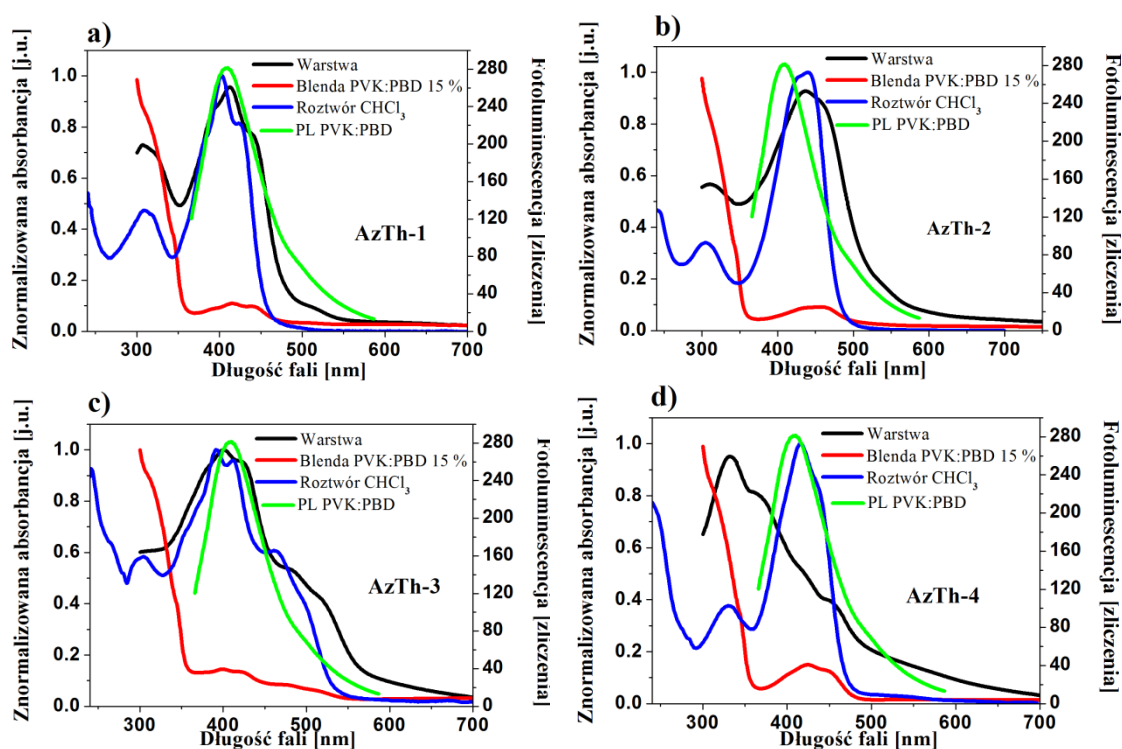
Rysunek 54. Widma absorpcji azometin **AzTh-1** – **AzTh-4** w roztworze ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Azometiny w warstwie charakteryzowały się szerokim zakresem absorpcji z wyraźnie wykształconym λ_{maks} przy niższych energiach. Jedynie dla azometiny z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**) zarejestrowano wyraźnie wykształcone pasmo z λ_{maks} przy wyższych energiach (rysunek 55).

Tabela 27. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometin AzTh-1 – AzTh-4.

Nazwa	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Warstwa	Blenda PMMA ^d	Blenda PVK:PBD ^e
	(ε = 4.81) ^b		(ε = 33.00) ^b				
	λ _{maks}	ε · 10 ⁴ ^c	λ _{maks}	ε · 10 ⁴ ^c	λ _{maks}	λ _{maks}	λ _{maks}
	[nm]	[dm ³ · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	[nm]	[dm ³ · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	[nm]	[nm]	[nm]
AzTh-1	309	0,8	309	1,8	300	382 ^{ug}	310 ^{ug}
	383 ^{ug}	1,4	412	2,3	412	407	344 ^{ug}
	403	1,8	434	2,1	440 ^{ug}	429*	416
	423*	1,1					441
AzTh-2	305	2,4	309	1,4	310	429*	310 ^{ug}
	442	7,2	453	4,4	437	448	344 ^{ug} 456
AzTh-3	304	1,1			425	394	310 ^{ug}
	392	1,9	357	1,7	482 ^{ug}	415	344 ^{ug}
	412	1,8	467	3,0	522 ^{ug}	466	398
	462	1,1				498 ^{ug}	424 ^{ug}
AzTh-4	330	2,0	321 ^{ug}	2,9	332	337	310 ^{ug}
	416	5,4	420	4,3	371 ^{ug}	417	344 ^{ug}
			440 ^{ug}	3,7	457 ^{ug}	435 ^{ug}	423 446 ^{ug}

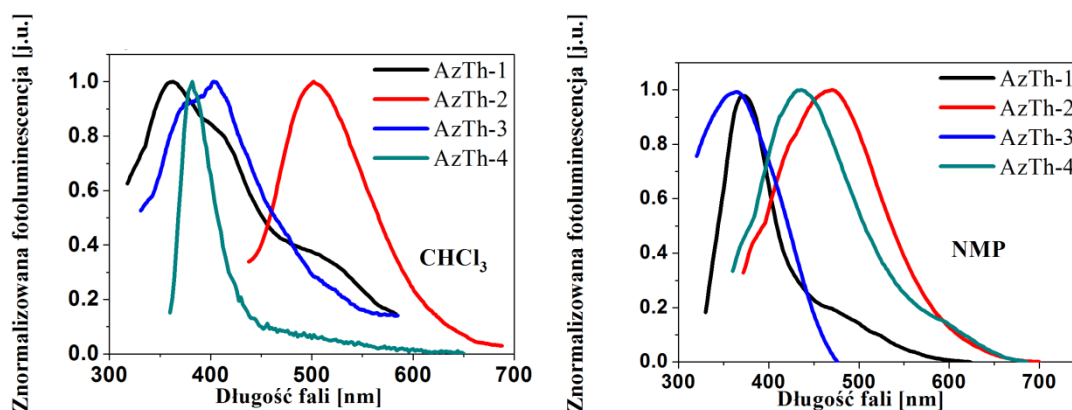
^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. * – wyznaczone z drugiej pochodnej ^d 1 % wag. zawartość związku w matrycy PMMA. ^e 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^{ug} – ugięcie.



Rysunek 55. Widma absorpcji (a-d) azometin AzTh-1 – AzTh-4 warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD (λ_{wzb} = 340 nm).

Batochromowe przesunięcie λ_{maks} względem pozostałych związków odnotowano dla iminy z benzotiazolem (**AzTh-2**). Na widmach elektronowych blend z PMMA obserwowano dwa lub trzy maksima pasma absorpcji z zbliżonym ich położeniem do pozostałych mediów (tabela 27). W przypadku blend PVK : PBD (o 2 % i 15 % wag. zawartości imin) odnotowano pochodzące od matrycy pasma absorpcji (przy $\lambda_{\text{maks}} = 331$ nm oraz $\lambda_{\text{maks}} = 344$ nm ^[32]) oraz jedno lub dwa λ_{maks} w zakresie 456 – 398 nm (dla blend o 15 % wag. zawartości; tabela 27). Azometiny w roztworze, warstwie oraz blendach wykazywały zbliżone położenie λ_{maks} .

Iminy **AzTh-1** – **AzTh-4** emitowały promieniowanie elektromagnetyczne z λ_{em} w zakresie 518 – 362 nm w roztworach CHCl_3 oraz NMP (rysunek 56). Wyniki z przeprowadzonych badań fotoluminescencyjnych zebrano w tabeli 28.



Rysunek 56. Widma emisyjne w roztworach dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

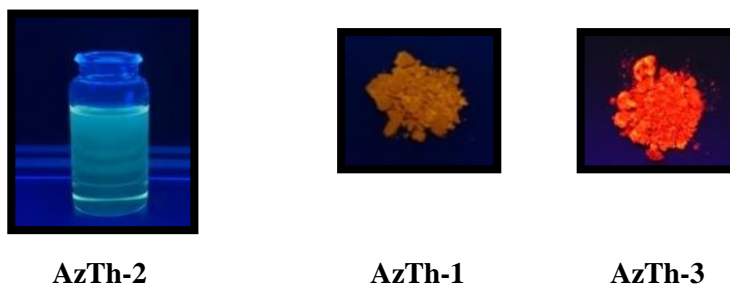
Na widmach emisyjnych roztworów obserwowano jedno lub dwa pasma emisji w zależności od długości fali wzbudzającej (λ_{wzb}) i struktury podstawnika przy wiązaniu iminowym. Obserwowano batochromowe przesunięcie λ_{em} wraz z malejącą energią wzbudzenia. Brak wpływu fali wzbudzenia na położenie λ_{em} zarejestrowano dla iminy z N-fenylpirolidyną (**AzTh-4**) w CHCl_3 (tabela 28). Zbliżone położenia λ_{em} odnotowano dla imin z benzotiazolem (**AzTh-2**, różnica do 12 nm) i metyloindolem (**AzTh-3**, różnica do 17 nm) w CHCl_3 .

Tabela 28. Właściwości fotoluminescencyjne azometin **AzTh-1** – **AzTh-4**.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]					
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])					
		300	310	320	340	350	360
AzTh-1	CHCl ₃ ^a	362 ;403 ^{ug} ; 507 ^{ug}	<u>362</u> ;403 ^{ug} ; 507 ^{ug}	368;507 ^{ug}	<u>384</u> ;514	397; <u>518</u>	406; <u>516</u>
	NMP ^a	357	361	373 (0,8)	377	381	466
	Blenda PMMA ^b	465	465	465	465	460	460
	Blenda PVK:PBD ^c	-	382 (3,4)	382	382	-	-
	Blenda PVK:PBD ^d	-	379 ;495 (1,6;1,2)	<u>379</u> ;495	<u>379</u> ;495	-	-
	Warstwa	-	357 ;496 (0,2;0,4)	<u>376</u> ;514	515	nw	nw
AzTh-2	CHCl ₃ ^a	383;488	383;488	383; <u>488</u>	383; <u>496</u>	500	500
	NMP ^a	<u>368</u> ;492 ^{ug}	397	410	429	457	470 (1,0)
	Blenda PMMA ^b	<u>371</u> ;495	<u>371</u> ;495	371 ;495	491	491	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	-	389 (1,3)	-	388	-	-
	Blenda PVK:PBD ^d	-	381	381	381 ;495 (1,8;0,7)	-	-
	Warstwa	-	<u>366</u> ;500	<u>370</u> ;500	<u>409</u> ;510	-	415 ;434 (1,1)
AzTh-3	CHCl ₃ ^a	407	394	394	399	399	411
	NMP ^a	369 (0,85)	393	401	425	449	449
	Blenda PMMA ^b	369; <u>404</u> ; 428	369; <u>404</u> ; 428	369; <u>404</u> ; 428	369;404; <u>428</u>	428	428
	Blenda PVK:PBD ^c	-	397	-	383 ;494 (3,7;1,0)	-	-
	Blenda PVK:PBD ^d	-	378	378	377 ;496 (2,7;2,0)	-	-
	Warstwa	-	363 ^{ug}	370 ^{ug}	411;436 ^{ug}	nw	nw
AzTh-4	CHCl ₃ ^a	383	390	382	382	382	382
	NMP ^a	367	394	410	429	432 (3,5)	447
	Blenda PMMA ^b	<u>373</u> ;511	<u>373</u> ;511	373 ;485	<u>375</u> ;485	<u>397</u> ;485	<u>406</u> ;424; 457
	Blenda PVK:PBD ^c	-	379 (2,6)	-	379	-	-
	Blenda PVK:PBD ^d	-	376 ;496 (2,2;0,5)	<u>374</u> ;492 ^{ug}	<u>376</u> ;496	-	-
	Warstwa	-	379 ^{ug}	396 ^{ug}	nw	nw	nw

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 1 % zawartość związku w matrycy PMMA. ^c 2 % zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d 15 % zawartość związku w matrycy PVK : PBD. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze). - -brak pomiaru.

Podczas wzbudzania światłem ultrafioletowym ($\lambda_{wzb} = 366$ nm) zarejestrowano emisję światła niebieskiego dla związku z podstawnikiem benzotiazolowym (**AzTh-2**) w chloroformie. Ponadto, obserwowano emisję światła żółtego i czerwonego proszko w azometin z fluorenem (**AzTh-1**) i metyloindolem (**AzTh-3**) (rysunek 57).



Rysunek 57. Zdjęcia azometiny **AzTh-2** w CHCl_3 oraz **AzTh-1** i **AzTh-3** w postaci proszków podczas wzbudzenia lampą UV o długości fali 366 nm.

Największe batochromowe przesunięcie λ_{em} względem pozostałych związków wykazywała imina z podstawnikiem fluorenowym (**AzTh-1**), dla λ_{wzb} powyżej 360 nm. Zbliżone położenie λ_{em} dla $\lambda_{\text{wzb}} = 360$ nm do **AzTh-1** odnotowano dla iminy z benzotiazolem (**AzTh-2**) (tabela 27). Zaobserwowano batochromowe przesunięcie pasm emisji w NMP względem chloroformu (tj. dodatni solwatochromizm) dla iminy z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**) oraz metyloindolem dla λ_{wzb} powyżej 310 nm. Ujemny solwatochromizm odnotowano dla $\lambda_{\text{wzb}} \geq 350$ nm dla pozostałych dwóch imin – **AzTh-1** i **AzTh-2**.

Kolejny etap badań obejmował przeprowadzenie pomiarów wydajności kwantowej w NMP, dla którego otrzymano wyższe intensywności PL. Φ_{PL} otrzymano w zakresie 3,5 % – 0,8 %, z najwyższą wartością dla związku z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**). Wykonano również pomiary czasu zaniku fluorescencji (τ) dla najintensywniejszej emisji. Wyniki przedstawiono w tabeli 29.

Tabela 29. Czasy zaniku fluorescencji (τ) azometin **AzTh-1** – **AzTh-4** wykonane w NMP ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Nazwa	Medium	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]	$\Sigma\tau$ [ns]	χ^2
AzTh-1	NMP	1,0	4,5	-	5,5	1,014
AzTh-2		1,3	7,0	-	8,3	0,986
AzTh-3		0,6	2,9	11,6	15,2	1,068
AzTh-4		1,9	7,6	-	9,5	0,940

τ_n - składowe zaniku fluorescencji, $\Sigma\tau$ - suma składowych zaniku fluorescencji, χ^2 - współczynnik determinacji (parametr dopasowania krzywych zaniku).

Otrzymano dopasowania dwuwykładnicze dla **AzTh-1** (podstawnik fluorenowy), **AzTh-2** (podstawnik benzotiazolowy) i **AzTh-4** (podstawnik N-fenylopirolidynowy) oraz trójwykładnicze dla **AzTh-3** (podstawnik metyloindolowy). Najkrótszy czas zaniku odnotowano dla **AzTh-1** ($\tau = 5,5$ ns), natomiast najdłuższy czas dla **AzTh-3**

($\tau = 15,2$ ns), będącymi typowymi τ dla wzbudzonego stanu singletowego (przedział $10^{-9} - 10^{-7}$ s) [253].

Bardzo zbliżone wartości Δv wykazywały azometiny w rozpuszczalniku polarnym (NMP, $\Delta v = \text{ok. } 60$ nm; tabela 30).

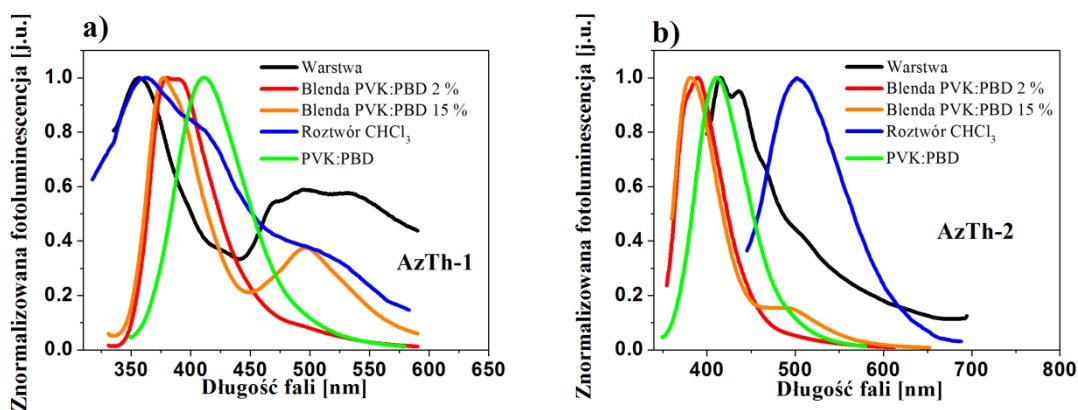
Tabela 30. Przesunięcia Stokesa, λ_{maks} i λ_{em} w CHCl_3 i NMP azometin **AzTh-1** – **AzTh-4**.

Nazwa	CHCl_3	NMP	CHCl_3^a	NMP ^a	CHCl_3	NMP	CHCl_3^b	NMP ^b
	$\lambda_{\text{maks}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{maks}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]$	Δv [nm]	Δv [nm]	$\Delta v[\text{cm}^{-1}]$	$\Delta v[\text{cm}^{-1}]$
AzTh-1	403	434	522	494	119	60	5657	2799
AzTh-2	440	453	503	516	63	63	2847	2695
AzTh-3	462	467	541	529	79	62	3161	2510
AzTh-4	416	420	498	480	82	60	3958	2976

^a Niskie wartości intensywności PL względem λ_{em} dla $\lambda_{\text{wzb}} < 360$ nm. ^b Obliczone wg $\Delta v = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$ $[\text{cm}^{-1}]$.

Większe różnice w Δv obserwowano w roztworze CHCl_3 . Najwyższą wartość Δv (również największą różnicę Δv pomiędzy NMP a CHCl_3) odnotowano dla azometiny z podstawnikiem fluorenowym (**AzTh-1**).

Zarejestrowano jedno (**AzTh-3**, **AzTh-4**) lub dwa (**AzTh-1** dla $\lambda_{\text{wzb}} < 320$ nm; **AzTh-2** dla $\lambda_{\text{wzb}} < 340$ nm) pasma emisji warstw. Odnotowano również niską intensywność PL warstw, co jest zjawiskiem typowym [160,175, 261] (rysunek 58; tabela 28). Słabo wykształcone pasma emisji, jako ugięcia, odnotowano dla **AzTh-3** (podstawnik metyloindolowy) i **AzTh-4** (podstawnik N-fenylopirolidynowy).

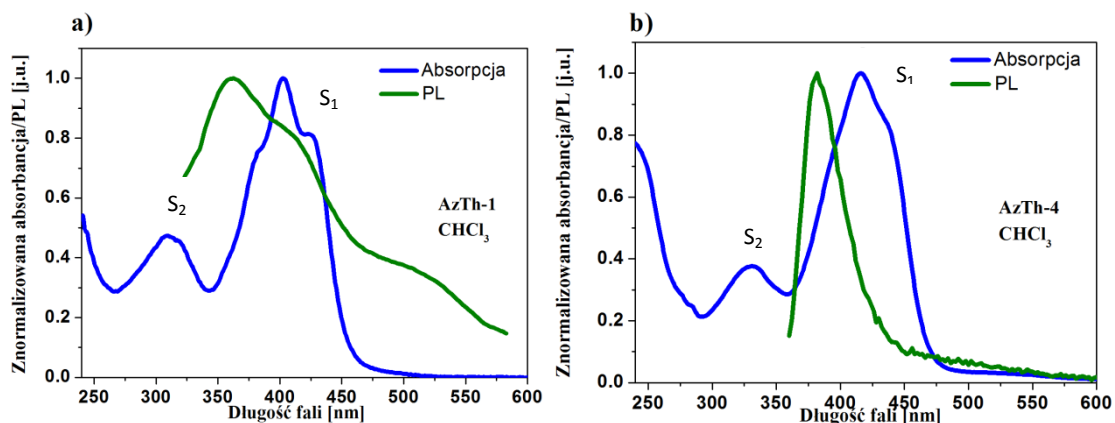


Rysunek 58. Widma PL w badanych mediach azometin **AzTh-1** i **AzTh-2** dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{\text{wzb}} = 310$ nm).

Obserwowano również wpływ długości fali wzbudzającej (λ_{wzb}) na położenie λ_{em} warstw z batochromowym przesunięciem λ_{em} wraz z malejącą energią wzbudzenia. Zbliżone położenie pasm emisji warstw i roztworów odnotowano dla iminy z fluorenem

(**AzTh-1**), dla pozostałych imin stwierdzono batochromowe i hipschromowe przesunięcia λ_{em} wstward wzgldem roztworw.

Zaobserwowano pokrywanie si pasm emisyjnych z pasmami absorpcji w roztworach (np. w $CHCl_3$ $\lambda_{em} = 383$ nm, $\lambda_{maks} = 440$ nm dla **AzTh-2**) oraz cieie stałym w postaci warstwy i blendy z PMMA (rysunek 59).



Rysunek 59. Widmo absorpcji oraz emisji w chloroformie azometin (a) **AzTh-1** i (b) **AzTh-4** dla wzbudzeń (a) $\lambda_{wzb} = 310$ nm i (b) $\lambda_{wzb} = 340$ nm.

W celu wyjasnienia pokrywania si pasm w roztworze $CHCl_3$ przeprowadzono obliczenia teoretyczne (DFT). Emisja przy wikszych energiach moze pochodzić ze stanu singletowego $S_2 \rightarrow S_0$, o czym donosi rowniez literatura ^[262-264]. Takie przejście jest mozliwe, gdy przerwa energetyczna pomiedzy poziomami S_2 i S_1 jest wiksza niz 3000 cm^{-1} , a proces konwersji wewnetrznej jest wystarczajaco wolny ^[265]. Dla azometin **AzTh** obliczone przerwy energetyczne byly wiksze niz 3000 cm^{-1} , obserwujac tym samym emisje $S_2 \rightarrow S_0$. Po raz pierwszy wykazano emisje ze stanu singletowego S_2 dla tej grupy zwiazkow.

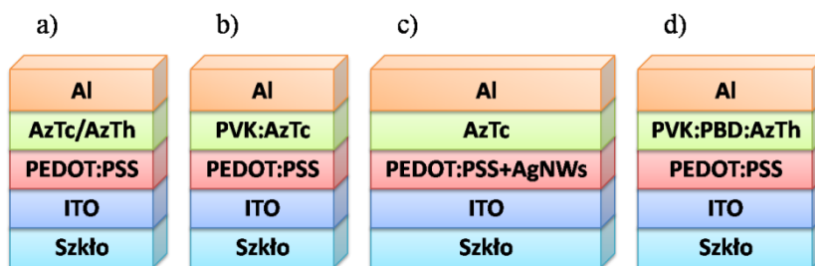
Na kolejnym etapie badan zarejestrowano widma PL blend PMMA oraz blend PVK : PBD. Azometiny **AzTh** wykazywaly jedno lub dwa pasma emisji z jednym, dwoma lub trzema maksimumami o zbliozonym polozeniu dla roznych λ_{wzb} (roznicza ok. 5 nm) w blendzie PMMA (tabela 28). Wyjatkiem jest imina z N-fenylpirolidyna (**AzTh-4**), dla ktorej pasmo przy wyzszych energiach przesuwalo si batochromowo, a pasmo przy nizszych energiach hipschromowo wraz z malejaca energia wzbudzenia, gdzie dla $\lambda_{wzb} = 360$ nm obserwowano pojawienie si dodatkowego λ_{em} przy 424 nm (tabela 28). Dla imin z benzotiazolem (**AzTh-2**) i metyloindolem (**AzTh-3**) odnotowano zanik pasma przy wyzszej energii, odpowiednio dla λ_{wzb} wynoszacego 340 nm i 350 nm. W przypadku blend z PVK : PBD o 15 % wag. zawartosci **AzTh** zarejestrowano

dwa pasma emisji dla $\lambda_{wzb} = 340$ nm oraz $\lambda_{wzb} = 310$ nm dla azometin z fluorenem (**AzTh-1**) i pirolidyną (**AzTh-4**) oraz dla $\lambda_{wzb} = 340$ nm dla azometin z benzotiazolem (**AzTh-2**) i metyloindolem (**AzTh-3**). Dwa pasma emisji odnotowano dla blendy o 2 % wag. zawartości związku **AzTh-3** dla $\lambda_{wzb} = 340$ nm. Zaobserwowano pokrywanie się pasm emisji matrycy PVK : PBD z pasmami absorpcji azometin **AzTh** (za wyjątkiem emisji warstwy związku **AzTh-4**; rysunek 55), co pozwoliło oczekiwać efektywnego transferu energii wg mechanizmu Förstera. Odnotowano większą intensywność emisji blendy PVK : PBD zawierającej 15 % wag. ilość związku **AzTh-2**, względem blendy z 2 % rzawartością w matrycy. W przypadku pozostałych blend PVK : PBD, większą intensywność otrzymano dla 2 % wag. zawartości imin w matrycy.

4.2.1.6. Właściwości elektroluminescencyjne

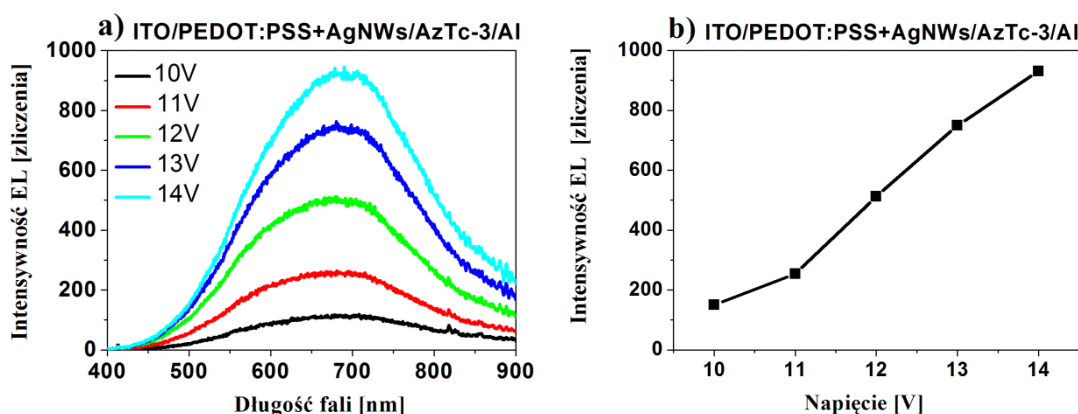
Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości termicznych, elektrochemicznych oraz optycznych stwierdzono możliwość wykorzystania azometinyz fenantrenem (**AzTc-3**) oraz azometin **AzTh-1** – **AzTh-4**, jako warstwy aktywnej lub jej komponentu w elektroluminescencyjnych diodach organicznych. Azometina z fenantrenem (**AzTc-3**) charakteryzowała się wysoką wartością T_g (172 °C), $T_{5\%}$ (367 °C) oraz Φ_{PL} powyżej 20 % w roztworze oraz blendzie PMMA. Iminy **AzTh-1** – **AzTh-4** również charakteryzowały się wysokimi wartościami $T_{5\%}$ (powyżej 220 °C), w przypadku **AzTh-3** i **AzTh-4** także wartościami T_g (powyżej 120 °C) oraz/lub całkowitym lub częściowym pokrywaniem się widma emisji matrycy PVK : PBD (PVK dla **AzTc-3**) z ich widmem absorpcji (za wyjątkiem **AzTh-4**), jako jeden z kryteriów wymaganych dla transferu energii wg mechanizmu Förstera [255,234]. Efektywny transfer energii, na podstawie widm emisyjnych, został zaobserwowany dla związku **AzTc-3** o 15 % zawartości w matrycy PVK, dla którego nie obserwowano λ_{em} pochodzącego od matrycy (rysunek 54) [255]. Dla pozostałych imin **AzTh** obserwowano pasmo z λ_{em} przy ok. 380 nm, które może zostać przypisane matrycy PVK : PBD, wskazując na nieefektywny transfer energii (rysunek 59). Pomimo pokrywania się pasm emisji matrycy PVK : PBD z pasmami absorpcji imin **AzTh-1**, **AzTh-2** i **AzTh-3** stwierdzenie transferu energii jest trudne. Zakres emisji matrycy pokrywa się z λ_{em} azometin (tabela 27, 28; rysunek 55).

Skonstruowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**AzTc** lub **AzTh**/Al, ITO/PEDOT:PSS/PVK:**AzTc**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzTh**/Al, przedstawione schematycznie na rysunku 60.



Rysunek 60. Schemat przyrządów OLED w których (a,c) warstwę aktywną lub (b,d) jej komponentu stanowią azometiny z jednym wiązaniem iminowym.

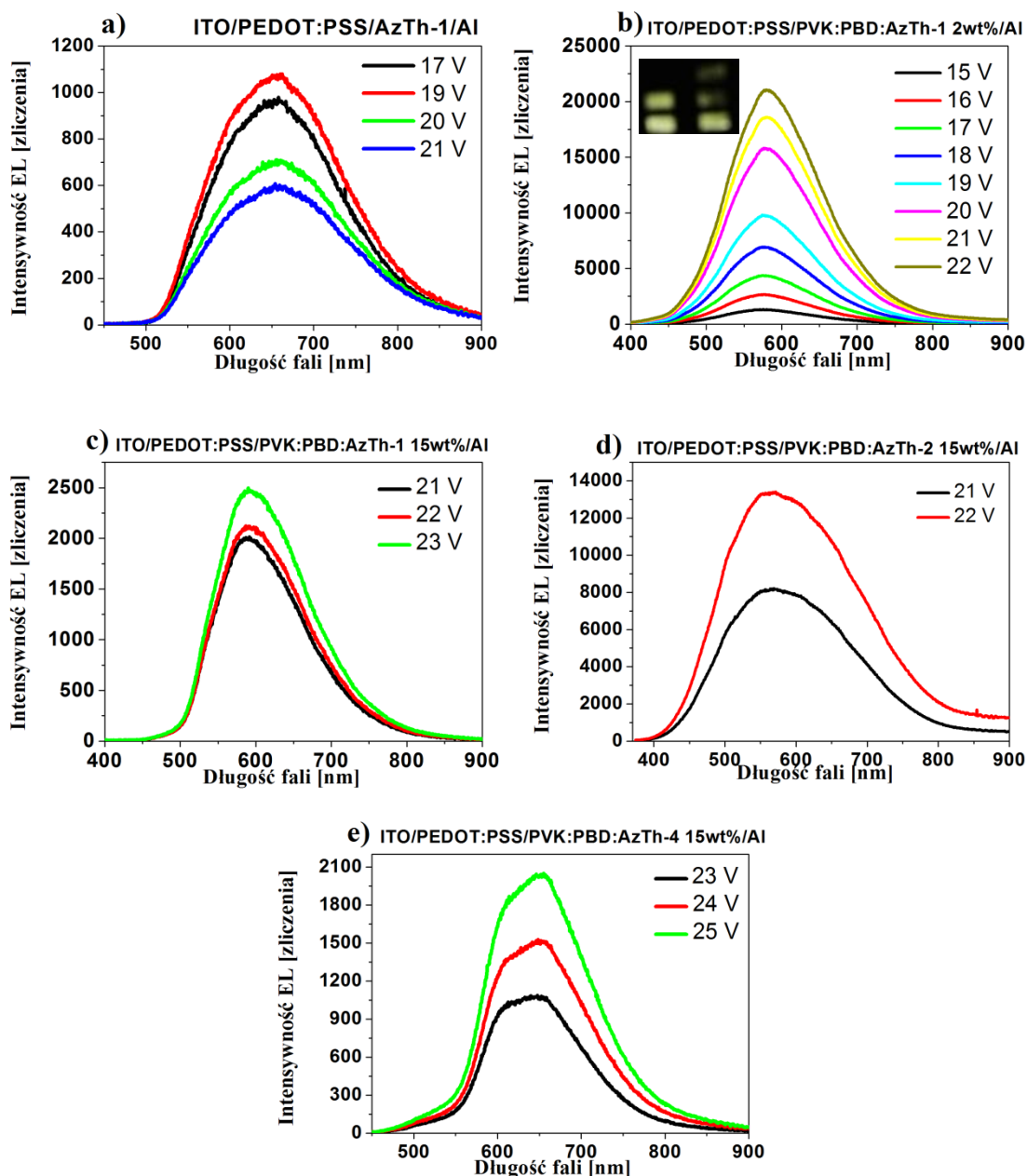
Diody zawierające w warstwie aktywnej (rysunek 60) związki **AzTc-3**, **AzTh-2**, **AzTh-3** i **AzTh-4** nie wykazywały elektroluminescencji. Kolejnym krokiem było zmodyfikowanie budowy diody poprzez wprowadzenie nanodrutów srebra (AgNWs) do warstwy ułatwiającej wstrzykiwanie dziur (PEDOT:PSS; rysunek 60c). Przygotowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS+AgNWs/**AzTc-3**/Al i zarejestrowano widmo elektroluminescencji z $\lambda_{EL} = 670$ nm – barwa czerwona (rysunek 61a).



Rysunek 61. (a) Widma elektroluminescencji diody ITO/PEDOT:PSS+AgNWs/**AzTc-3**/Al oraz (b) wykres zależności intensywności elektroluminescencji od przyłożonego napięcia zewnętrznego.

Wprowadzenie nanodrutów srebra spowodowało wystąpienie efektu wzmocnienia plazmonowego ^[266]. Efekt wzmocnienia plazmonowego polega na oddziaływaniu metalicznych nanostruktur z luminoforem, gdzie dochodzi do transferu energii między ekscytonem a plazmonami, co doprowadza do wzrostu intensywności elektroluminescencji ^[267]. Najniższe napięcie dla którego zarejestrowano elektroluminescencję wynosiło 10 V (rysunek 61).

W przypadku diody w której warstwę aktywną stanowiła imina **AzTh-1** obserwowano EL z maksimum pasma przy 652 nm – barwa czerwona (rysunek 62a).



Rysunek 62. Widma elektroluminescencji diod w których związki **AzTh-1**, **AzTh-2** i **AzTh-4** stanowią warstwę aktywną (a) w przypadku związku **AzTh-1** lub (b-e) są jej komponentami oraz (b) zdjęcie działającej diody.

W przypadku gdy **AzTh-1** tworzył komponent warstwy aktywnej diody to obserwowano elektroluminescencję z $\lambda_{EL} = 580 \text{ nm}$ – barwa żółta (rysunek 62b). W przypadku przyrządów o 15 % wag. zawartości **AzTh-1**, **AzTh-2** i **AzTh-4** w matrycy PVK : PBD otrzymano widma elektroluminescencji z λ_{EL} odpowiednio przy 590 nm, 559 nm i 650 nm (rysunek 62c-e; tabela 31). Dioda zawierająca jako gość związek **AzTh-3** w warstwie aktywnej, nie wykazała elektroluminescencji.

Tabela 31. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/**AzTh**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzTh**/Al (**AzTh** z jednym wiązaniem iminowym).

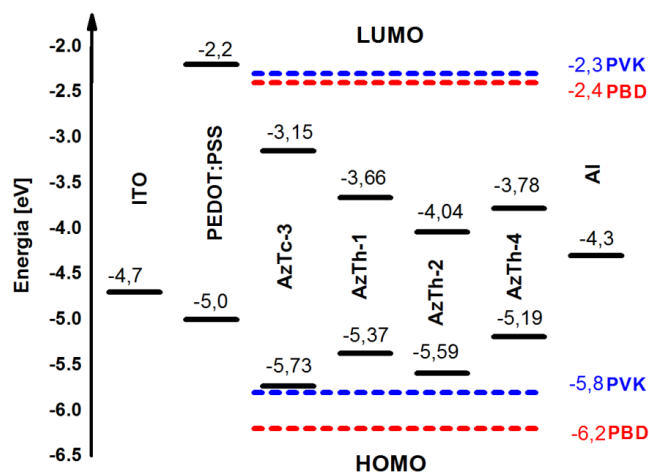
Budowa warstwy aktywnej	λ_{EL}	I_{ELmaks}^a	U_{ELmaks}^b	I_{EL}^c	U_{EL}^d
	[nm]	[zliczenia]	[V]	[zliczenia]	[V]
AzTh-1	652	1076	19	966	17
PVK:PBD: AzTh-1 2wt%	580	20961	22	1199	15
PVK:PBD: AzTh-1 15wt%	590	2473	23	1993	21
PVK:PBD: AzTh-2 15wt%	559	13494	22	8187	21
PVK: PBD: AzTh-4 15wt%	650	2047	25	1069	23

^a Najwyższa wartość intensywności EL. ^b Napięcie dla I_{ELmaks} . ^c Intensywność EL dla U_{EL} . ^d Najniższe napięcie dla widocznej EL. λ_{EL} – długość fali w maksimum pasma elektroluminescencji. Zaznaczenie oznacza najwyższą wartość intensywności EL wśród przedstawionych diod.

Zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem zawartości związku **AzTh-1** w warstwie aktywnej (PVK:PBD:**AzTh-1** 2 % → PVK:PBD:**AzTh-1** 15 % → **AzTh-1**) widoczne jest batochromowe przesunięcie maksimum pasma elektroluminescencji (λ_{EL}) (580 nm → 590 nm → 652 nm). Wykorzystanie matrycy pozwoliło na otrzymanie elektroluminescencji z λ_{EL} położonym w zakresie odpowiadającym różnym barwom. Najniższą intensywność EL otrzymano dla diody, w której rolę warstwy aktywnej pełnił samodzielnie związek **AzTh-1**. Natomiast, najwyższą wartość intensywności EL otrzymano dla diody, gdzie związek **AzTh-1** pełnił rolę gościa warstwy aktywnej (o 2 % wag. zawartości w matrycy PVK : PBD). Ponadto, dla tej diody zarejestrowano najniższe napięcie minimalne wynoszące $U_{EL} = 15$ V dla widocznej EL (tabela 31).

Należy nadmienić, iż dla diod zawierających w warstwie aktywnej **AzTh-1** o 2 % wag. zawartości oraz **AzTh-2** o 15 % wag. zawartości w matrycy PVK : PBD, odnotowano maksimum pasma elektroluminescencji przy ok. 570 nm (tabela 31). Jest to bardzo zbliżone położenie do λ_{EL} matrycy PVK : PBD (rysunek 38), co może sugerować, iż otrzymane widmo EL pochodzi od matrycy.

Energie HOMO oraz LUMO azometin **AzTh** znajdowały się odpowiednio wyżej i niżej energii poziomów orbitali molekularnych PVK i PBD. Jedynie orbital HOMO związku **AzTc-3** znajdował się blisko orbitalu HOMO PVK (rysunek 63).



Rysunek 63. Wartości energii HOMO oraz LUMO azometin z jednym wiązaniem iminowym, PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al [32,232].

Takie umiejscowienie orbitali może wskazywać na dominowanie mechanizmu pułapkowania ładunków [34]. Aczkolwiek, w procesie rekombinacji w przyrządach OLED procesy przeniesienia energii oraz mechanizm pułapkowania ładunków mogą ze sobą współistnieć [256].

Zaobserwowano przesunięcie w stronę fal dłuższych λ_{EL} , względem λ_{em} (rysunek 62; tabela 28 i 31), tak jak w przypadku związków **WCN** (podrozdział 4.1.5.). Zachowanie to może zostać przypisane tworzeniu się elektropleksów [31,257].

4.2.1.7. Podsumowanie

Podsumowując, można stwierdzić, że przedstawianie azometiny z jednym wiązaniem iminowym **AzTc** i **AzTh**:

- charakteryzowały się odpowiednio wysokimi temperaturami topnienia (234 – 184 °C) i stabilnością termiczną ($T_{5\%} = 371 - 220$ °C), predysponującymi je do zastosowań w przyrządach elektronicznych. **AzTc** z pochodną fenantrenu (**AzTc-3**) i karbazolu (**AzTc-2**) otrzymano jako związki amorficzne z bardzo wysoką T_g (powyżej 170 °C). Pozostałe iminy można było zamorfizować, aczkolwiek T_g jedynie związków z metyloindolem (**AzTh-3**) i N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**) była powyżej 90 °C,
- ulegały elektrochemicznemu utlenianiu i redukcji. Iminy ze strukturą chinoliny wykazywały wyższe wartości elektrochemicznie wyznaczonej E_g (**AzTc** ok. 2,5 eV), niż azometiny z pierścieniem tiofenu (**AzTh** ok. 1,5 eV),
- obecność różnych podstawników donorowych przy wiązaniu iminowym w **AzTc** nie wpływała na położenie λ_{em} w roztworze chloroformu (ok. 470 nm),

przy czym najwyższą wydajnością kwantową PL (26 %) charakteryzował się związek z pochodną fenantrenu (**AzTc-3**). W postaci warstwy **AzTc** z dwoma grupami bitiofenowymi był nieemisyjny. Seria **AzTh** wykazywała słabą PL w roztworze z najwyższą $\Phi_{PL} = 3,5 \%$, otrzymaną dla iminy z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**). Położenie λ_{em} imin **AzTh** było zbliżone (poniżej 541 nm),

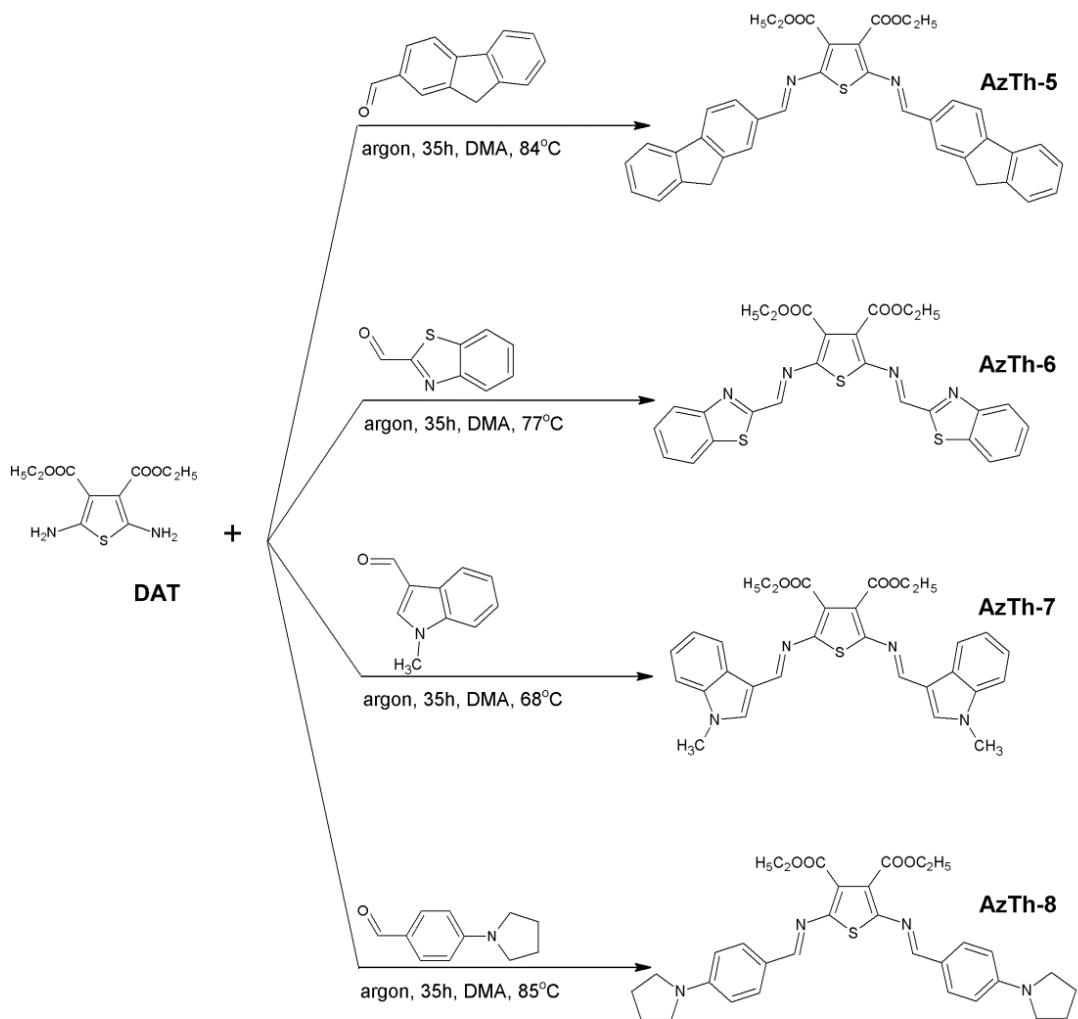
- wybrane iminy **AzTc-3** i **AzTh-1 – AzTh-4** badano pod kątem ich zdolności do elektroluminescencji. W przypadku OLED o budowie ITO/PEDOT:PSS/**imina**/Al jedynie dioda z **AzTh-1** emitowała światło pod wpływem przyłożonego napięcia. Modyfikacja nanodrutami srebra warstwy PEDOT:PSS skutkowałą pojawieniem się elektroluminescencji w przypadku diody z iminą **AzTc-3**, stanowiącej warstwę aktywną. Diody typu gość – gospodarz z 2 i 15 % wag. zawartością iminy **AzTh-1** emitowały światło z λ_{EL} przy ok. 580 nm. Natomiast w przypadku azometin **AzTh-2** i **AzTh-4** jedynie ich 15 % rozproszenie w PVK:PBD pozwoliło na zarejestrowanie widma EL z λ_{EL} odpowiednio 559 nm i 680 nm. Najwyższą wartość intensywności EL uzyskano dla diody z 2 % wag. zawartością **AzTh-1** w warstwie aktywnej. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki można stwierdzić, że obecność pochodnej fluorenu w serii **AzTh** jest korzystna (możliwość emisji światła indukowanej napięciem).

4.2.2. Azometiny z dwoma wiązaniami iminowymi

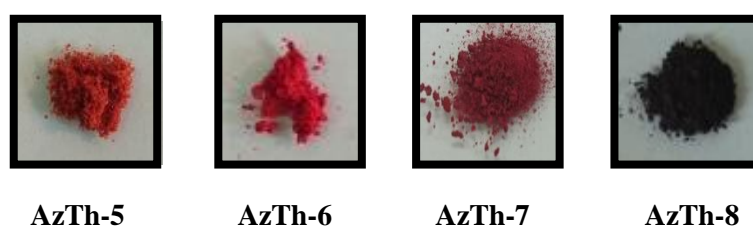
4.2.2.1. Synteza i charakterystyka strukturalna

Azometiny z dwoma wiązaniami iminowymi otrzymano w reakcji kondensacji aminy pierwszorzędowej 2,5-diaminotiofeno-3,4-estru dietylowego kwasu karboksylowego (**DAT**) z komercyjnie dostępnymi aldehydami: fluoreno-2-karboksyaldehydem, benzotiazolo-2-karboksyaldehydem, 1-metylindolo-3-karboksyaldehydem, 4-(1-pirolidyno)benzaldehydem, 9-etyl-3-karbazolokarboksyaldehydem, 9-antracenokarboksyaldehydem, 1-pirenokarboksyaldehydem, 3-fenoksybenzaldehydem, 4-[(trimetylosililo)etynylo]benzaldehydem oraz 4-[fenylo(etynylofenylo)]benzaldehydem, otrzymując azometiny symetryczne. Budowę otrzymanych związków przedstawiono na rysunkach 64 i 66. Związki oznaczone jako **AzTh-9 – AzTh-14** otrzymane w ramach pracy doktorskiej opisano w artykule ^[268]. Związki **AzTh-5 – AzTh-8** opisano w pracy będącej obecnie w recenzji ^[258].

Aldehydy fluoreno-2-karboksyalehyd, benzotiazolo-2-karboksyaldehyd, 1-metylindolo-3-karboksyaldehyd, 4-(1-pirolidyno)benzaldehyd, ogrzewano stopniowo do osiągnięcia temperatury topnienia. Następnie, do stopionych aldehydów dodano **DAT**, a po 10 godzinach również niewielką ilość DMA. Reakcję prowadzono przez 35 godzin (rysunek 64). Gotowy produkt otrzymano przez rozpuszczenie mieszaniny poreakcyjnej w chloroformie i wytrąceniu w heksanie, jako ciemnoczerwone (**AzTh-5**), czerwone (**AzTh-6**), ciemnoczerwone (**AzTh-7**), ciemnobrunatne (**AzTh-8**) ciała stałe (rysunek 65). Związek **AzTh-5**, zawierający dwa podstawniki fluorenowe, został opisany przez W. G. Skenego ^[174], co przedstawiono w części literaturowej (podrozdział 3.3.2). Aczkolwiek, **AzTh-5** w pracy ^[174], został otrzymany w innych warunkach syntezy, między innymi z wykorzystaniem kwasu trifluorooctowego (TFA) i izopropanolu. Zespół Skenego przeprowadził badania optyczne i elektrochemiczne azometiny **AzTh-5** w roztworze dichlorometanu, wyznaczono także temperaturę topnienia. Nie przeprowadzono badań termicznych z wykorzystaniem TGA, DSC oraz zdolności do elektroluminescencji. Powyższe badania zostały przeprowadzone w niniejszej pracy doktorskiej.

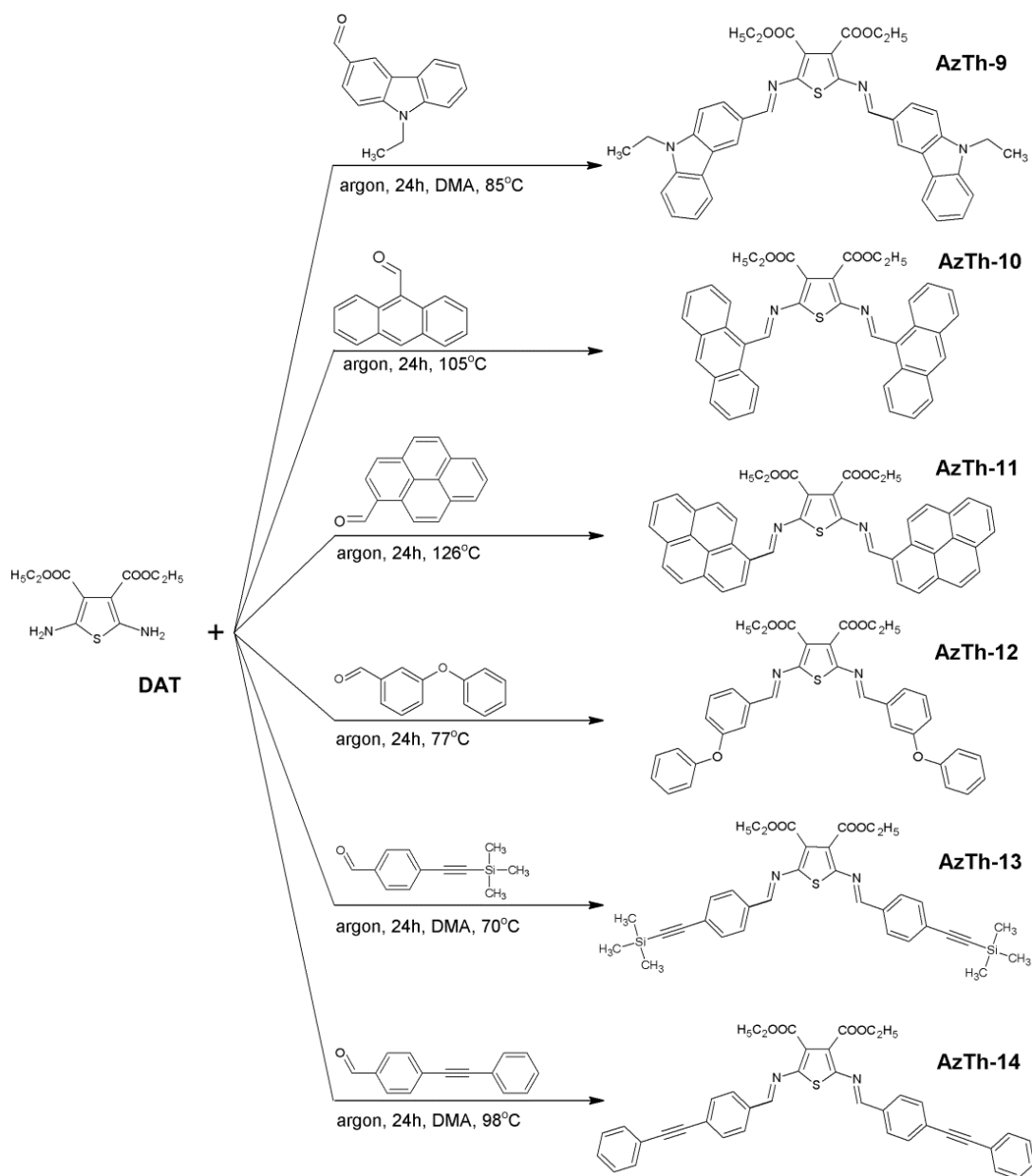


Rysunek 64. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin **AzTh-5 – AzTh-8**.



Rysunek 65. Zdjęcia związków **AzTh-5 - AzTh-8** w świetle dziennym.

Związki **AzTh-9 – AzTh-14** otrzymano również w wyniku reakcji w stopie, gdzie do stopionych aldehydów dodano diaminę **DAT**. W przypadku reakcji z aldehydami 9-etyl-3-karbazolokarboksyaldehydem, 4-[(trimetylosililo)etynylo]benzaldehydem i 4-[fenylo(etynylofenylo)]benzaldehydem, po 10 godzinach od rozpoczęcia syntezy dodano niewielką ilość N,N-dimetyloacetamidu (DMA) i prowadzono dalej reakcję przez 14 godzin (rysunek 66).



Rysunek 66. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin **AzTh-9 – AzTh-14**.

Gotowy produkt otrzymano przez rozpuszczenie mieszaniny poreakcyjnej w metanolu. W przypadku reakcji z aldehydami 9-antracenokarboksyaldehydem, 1-pirenokarboksyaldehydem i 3-fenoksybenzaldehydem, prowadzono ją przez 24 godziny, gdzie po tym czasie mieszaninę poreakcyjną rozpuszczono w N,N-dimetyloacetamidzie (DMA) i wytrącono w metanolu (rysunek 66). Jedynie w przypadku reakcji z 3-fenoksybenzaldehydem mieszaninę poreakcyjną wytrącono w heksanie. Związki **AzTh-9 – AzTh-14** otrzymano jako ciemnobrunatne ciała stałe.

Na widmach ^1H NMR otrzymanych imin nie obserwowano sygnałów pochodzących od protonów grupy aminowej ($-\text{NH}_2$) oraz od protonów grupy

aldehydowej (-CHO). Obserwowano natomiast sygnał protonu wiązania iminowego (-CH=N-) jako singlet w zakresie 9,85 – 8,32 ppm. Największe przesunięcie w stronę większych częstości sygnału protonów wiązania iminowego zaobserwowano dla azometiny z dwoma podstawnikami antracenowymi (**AzTh-10**), co świadczy o słabszym ekranowaniu jąder magnetycznych w tym związku. Ponadto, sygnał protonu wiązania -CH=N- przy 9,11 ppm zarejestrowano dla azometiny z podstawnikami pirenowymi (**AzTh-11**), co może świadczyć o lepszym stopniu koniugacji w tych związkach (zawierających tylko pierścienie aromatyczne w podstawniku). Zarejestrowano sygnały protonów grup -CH₂ oraz -CH₃ związków z podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**) i metyloindolowymi (**AzTh-7**) odpowiednio przy 4,03 ppm i 3,91 ppm. W przypadku związku **AzTh-8** (dwa podstawniki z N-fenylopirolidyną) sygnały protonów grup -CH₂ w deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO-d₆) zarejestrowano jako multiplet przy 3,37 ppm oraz jako singlet przy 1,98 ppm. Występowanie sygnału jako multiplet przy 3,37 ppm związane jest z nachodzeniem na sygnał protonów wody przy ok. 3,33 ppm ^[259]. Każdy z sygnałów pochodził od ośmiu protonów grup metylenowych. Największe przesunięcie sygnałów protonów grupy metylowej w stronę mniejszych wartości δ wykazywał związek **AzTh-13** (0,27 ppm), zawierający w swojej budowie pochodną trimetylosilanu. Zarejestrowano sygnały protonów z grup -CH₂- oraz -CH₃ pochodzących od diaminy wyjściowej **DAT** jako kwartet przy ok. 4,35 ppm oraz tryplet przy ok. 1,35 ppm. Jedynie dla związku **AzTh-9** (dwa podstawniki pochodnej karbazolu) sygnały te obserwowano jako multiplety, ze względu na protony grup -CH₂- oraz -CH₃ obserwowane w zakresach 4,78 – 4,35 ppm oraz 1,52 – 1,42 ppm razem z sygnałami protonów grup alifatycznych łańcucha -COOC₂H₅. Otrzymanie jednego sygnału pochodzącego od protonów grupy metylowej i metylenowej znajdujących się w grupie estrowej łańcucha -COOC₂H₅ świadczy o otrzymaniu symetrycznej struktury związków.

Na widmach FTIR pasmo grupy iminowej obserwowano w zakresie 1716 – 1622 cm⁻¹, gdzie znacznym przesunięciem w stronę mniejszych częstotliwości charakteryzowała się azometina z dwoma podstawnikami antracenowymi (**AzTh-10**), potwierdzającym tym samym większy stopień koniugacji, niż w przypadku pozostałych imin ^[267]. Pasma absorpcyjne wiązania potrójnego węgiel-węgiel w związku **AzTh-13** (z pochodnymi trimetylosilanu) i **AzTh-14** (z fenilo(etynylofenylem)) zarejestrowano przy 2151 cm⁻¹ oraz 2214 cm⁻¹, natomiast pasmo drgań -Si-C związku **AzTh-13**, zaobserwowano przy

874 cm^{-1} . Pasma absorpcyjne grup alifatycznych imin **AzTh-5**, **AzTh-7**, **AzTh-8**, **AzTh-9** i **AzTh-13** mieściły się w charakterystycznych dla nich zakresach (2987 – 2931 cm^{-1}). Zarejestrowano również sygnał grupy karbonylowej ($-\text{C}=\text{O}$) pochodzący od łańcucha $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ w przedziale 1748 – 1713 cm^{-1} .

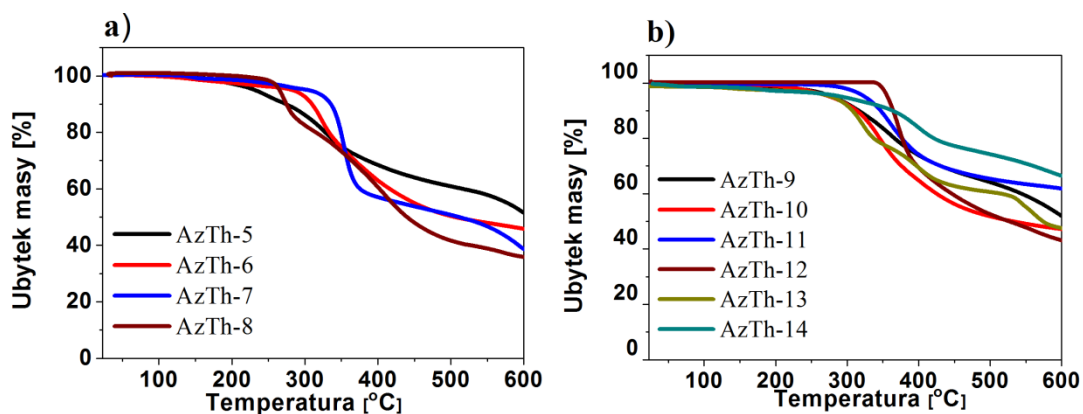
Porównując związki symetryczne (z dwoma wiązaniami iminowymi, **AzTh-5** – **AzTh-8**) z ich niesymetrycznymi odpowiednikami (z jednym wiązaniem iminowym, **AzTh-1** – **AzTh-4**, omawiane w podrozdziale 4.2.1.1.) zaobserwowano przesunięcie sygnału wiązania iminowego na widmach ^1H NMR w kierunku większych przesunięć chemicznych dla związków symetrycznych, co związane jest z zwiększeniem się liczby pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Obserwowano przesunięcia pasma absorpcyjnego na widmach FTIR wiązania iminowego w stronę większych wartości częstotliwości. Jedynie w przypadku związku z metyloindolem (**AzTh-7**) pasmo drgań grupy iminowej przesunięte było w stronę mniejszych częstotliwości.

Wyniki analizy elementarnej wykazały dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi a otrzymanymi wartościami procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu dla badanych azometin **AzTh-5** – **AzTh-14**.

Azometiny były rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w chloroformie, dichlorometanie, NMP, DMF oraz DMSO. Jedynie w przypadku obecności dwóch podstawników benzotiazolowych (**AzTh-6**) obniżyła się rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych i w DMSO nawet po ogrzaniu związek ten był nierozpuszczalny.

4.2.2.2. Właściwości termiczne

Krzywe termogravimetryczne oraz przykładowe termogramy DSC przedstawiono na rysunkach 67 i 68. Wyniki z przeprowadzonych badań właściwości termicznych zebrano w tabeli 32.



Rysunek 67. Krzywe termograwimetryczne azometin z dwoma wiązaniami iminowymi.

Azometiny z dwoma wiązaniami iminowymi wykazywały 5 % ubytek masy powyżej 230 °C (rysunek 67). Najwyższą temperaturę $T_{5\%}$ zarejestrowano dla azometiny **AzTh-12** (podstawniki z mostkiem eterowym), natomiast najniższą dla azometiny **AzTh-5** (podstawniki fluorenowe) (tabela 32).

Tabela 32. Właściwości termiczne azometin z dwoma wiązaniami iminowymi.

Nazwa	TGA			DSC			
	$T_{5\%}^a$ [°C]	T_{maks}^b [°C]	Pozost. w 600°C [%]	T_t^c [°C]	T_g^d [°C]	T_k^d [°C]	T_t^d [°C]
AzTh-5	230	330	51	170	90	nw	nw
AzTh-6	281	323	45	229	99	159	236
AzTh-7	303	353	38	260	90	210	253
AzTh-8	265	272;409;573	35	226	79	167	209
AzTh-9	280	361	51	nw	188	nw	nw
AzTh-10	276	347	46	168	94	nw	nw
AzTh-11	325	362	61	220	128	nw	nw
AzTh-12	356	369	41	127	nw	nw	125
AzTh-13	278	321;395;541	47	248	99	141	235
AzTh-14	293	399;585	66	192	124	nw	nw

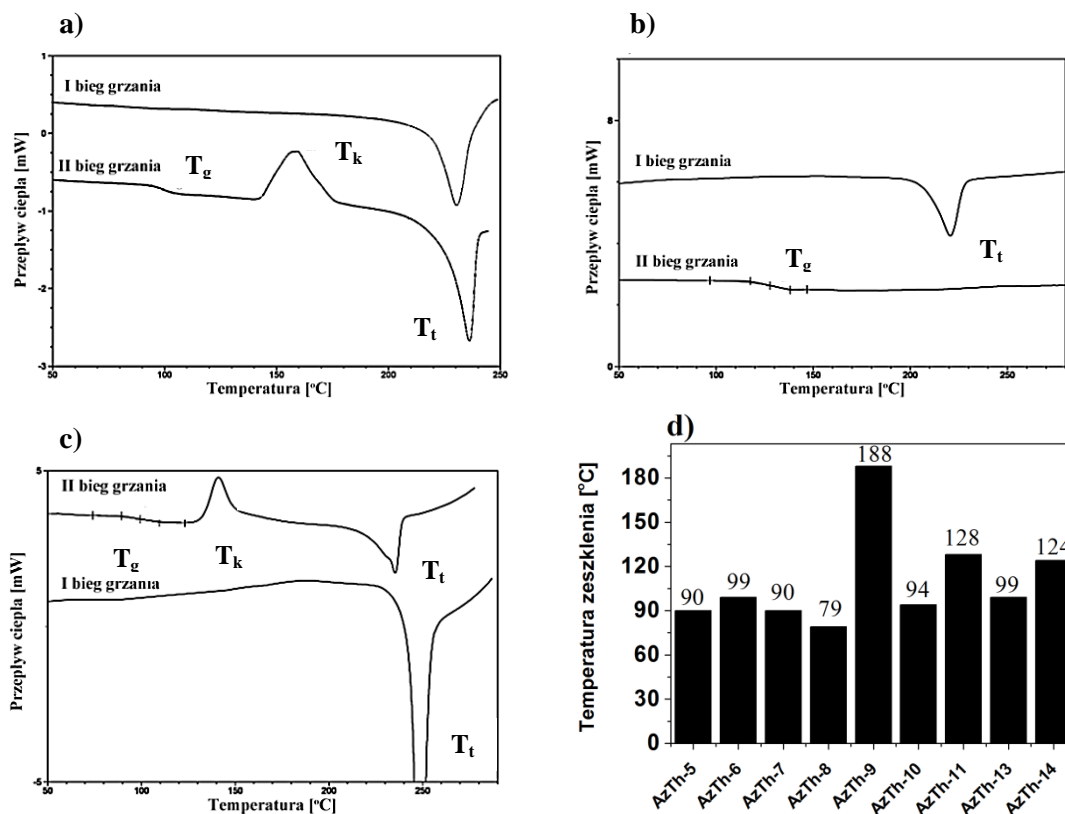
^a $T_{5\%}$ – temperatura 5% ubytku masy. ^b T_{maks} – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. ^cTemperatura topnienia z pierwszego biegu grzania. ^dTemperatury odczytane z drugiego biegu grzania: T_g - temperatura zeszklenia, T_k - temperatura krystalizacji, T_t - temperatura topnienia. Pomiarzy wykonano w atmosferze azotu. nw- nie wykryto.

Azometiny charakteryzowały się jednostopniowym, dwustopniowym (**AzTh-14**) lub trzystopniowym (**AzTh-8**, **AzTh-13**) przebiegiem rozkładu termicznego z największą pozostałością w 600 °C dla związku z dwoma podstawnikami fenylo(etynylofenyłowymi) (**AzTh-14**) (tabela 32).

Porównując 5 % ubytki masy azometin **AzTh-5** – **AzTh-8** z azometinami z jednym wiązaniem iminowym (**AzTh-1** – **AzTh-4**, omawiane w podrozdziale 4.2.1.3),

zaobserwowano wyższe wartości temperatury $T_{5\%}$ dla azometin symetrycznych. Wyjątkiem był związek **AzTh-5** (podstawnik fluorenowy), dla którego zarejestrowano najniższą wartość 5 % ubytku masy (230 °C) wśród azometin symetrycznych, natomiast jego niesymetryczny odpowiednik wykazywał temperaturę $T_{5\%} = 251$ °C.

Azometiny z dwoma wiązaniami iminowymi otrzymano jako związki krystaliczne, odnotowując endotermę topnienia z T_t w zakresie 260 – 127 °C, za wyjątkiem związku **AzTh-9** (ze strukturą karbazolu), który był amorficzny (rysunek 68).



Rysunek 68. Termogramy DSC (a) **AzTh-6**, (b) **AzTh-11** i (c) **AzTh-13** oraz (d) temperatury zeszklenia otrzymanych azometin z dwoma wiązaniami iminowymi.

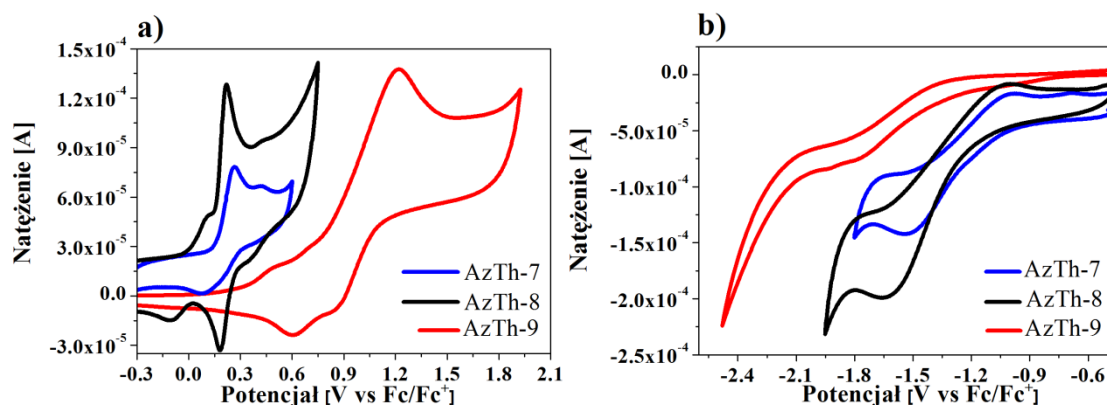
Azometiny wykazywały właściwości szkieł molekularnych o temperaturze zeszklenia (T_g) w zakresie 188 – 79 °C, z najwyższą wartością otrzymaną dla iminy zawierającej pochodną karbazolu (**AzTh-9**) (tabela 32; rysunek 68). Jedynie dla związku z podstawnikami z mostkiem eterowym (**AzTh-12**) nie zarejestrowano T_g . Brak tendencji do krystalizacji podczas drugiego cyklu grzania wykazywały azometiny z dwoma podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**), pochodnej karbazolu (**AzTh-9**), antracenowymi (**AzTh-10**), pirenowymi (**AzTh-11**) oraz fenylo(etynylofenyłowymi) (**AzTh-14**) (rysunek 68b), dla pozostałych imin podczas dalszego ogrzewania zarejestrowano krystalizację (T_k) i następnie topnienie (T_t) (rysunek 68; tabela 32).

Porównując zawiązki z jednym wiązaniem iminowym (**AzTh-1** – **AzTh-4**, omawiane w podrozdziale 4.2.1.3), z azometinami z dwoma wiązaniami iminowymi (**AzTh-5** – **AzTh-8**), zaobserwowano, iż związki z dwoma podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**), metyloindolowymi (**AzTh-7**) i N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**) w pierwszym cyklu grzania wykazywały wyższe T_t , niż ich niesymetryczne odpowiedniki (**AzTh-2** – **AzTh-4**). Jedyne dla związku z dwoma podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**) T_t była niższa o 14 °C w porównaniu do azometiny z jednym podstawnikiem fluorenowym (**AzTh-1**; $T_t = 184^\circ\text{C}$). W przypadku T_g , obecność dwóch podstawników metyloindolowych (**AzTh-7**) oraz N-fenylopirolidynowych (**AzTh-8**) przy wiązaniu iminowym powodowała obniżenie T_g odpowiednio o 32 °C i 56 °C w porównaniu z azometinami **AzTh-3** i **AzTh-4** (niesymetryczne odpowiedniki). Odwrotne zachowanie zarejestrowano dla azometin z podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**) i benzotiazolowymi (**AzTh-6**), dla których otrzymano wyższe T_g , niż w przypadku niesymetrycznych odpowiedników **AzTh-1** i **AzTh-2**. Związek **AzTh-5** nie wykazywał tendencji do krystalizacji podczas drugiego cyklu grzania, tak jak w przypadku związku **AzTh-1**, natomiast dla pozostałych imin (**AzTh-6**, **AzTh-7**, **AzTh-8**) obecność dwóch podstawników powodowała wystąpienie temperatury krystalizacji (nie zaobserwowanej dla niesymetrycznych odpowiedników).

4.2.2.3. Właściwości elektrochemiczne

Azometiny symetryczne były aktywne elektrochemicznie. Wyniki z przeprowadzonych badań CV zebrano w tabeli 33 oraz na rysunku 69 przedstawiono przykładowe voltamogramy.

Proces redukcji i utleniania dla wszystkich badanych związzków zależał od charakteru podstawnika przy wiązaniu iminowym. Proces redukcji związany z utworzeniem anionorodnika ^[268], najłatwiej zachodził dla azometiny z podstawnikami fenylo(etynylofenyłowymi) (**AzTh-14**, $E_{\text{red(onset)}} = -1,13\text{V}$) oraz metyloindolowymi (**AzTh-7**, $E_{\text{red(onset)}} = -1,16\text{V}$), natomiast najtrudniej dla azometiny **AzTh-6** (podstawniki benzotiazolowe) (tabela 33). Azometiny z dwoma wiązaniami iminowymi wykazywały nieodwracalny i *quasi*-odwracalny (podstawniki z mostkiem eterowym (**AzTh-12**) i pochodnej trimetylosilanu (**AzTh-13**)) proces redukcji. Zbliżone wartości potencjałów redukcji zaobserwowano dla azometin **AzTh-8** – **AzTh-13**.



Rysunek 69. Woltamogramy CV procesu (a) utleniania oraz (b) redukcji azometin **AzTh-7**, **AzTh-8** i **AzTh-9** z dwoma wiązaniami iminowymi (Pt; $v = 0,1 \text{ V/s}$; $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ w CH_2Cl_2).

Tabela 33. Potencjały utleniania i redukcji azometin z dwoma wiązaniami iminowymi i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.

Nazwa	$E_{\text{red(onset)}}$ [V]	$E_{\text{utl(onset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	E_g [eV]
AzTh-5	-1,38	0,36	-3,72	-5,46	1,74
AzTh-6	-1,54	0,85	-3,56	-5,95	2,39
AzTh-7	-1,16	0,13	-3,94	-5,23	1,29
AzTh-8	-1,26	0,10	-3,84	-5,20	1,36
AzTh-9	-1,36	0,30	-3,74	-5,40	1,66
AzTh-10	-1,27	0,38	-3,83	-5,48	1,65
AzTh-11	-1,26	0,35	-3,84	-5,45	1,61
AzTh-12	-1,23	0,52	-3,87	-5,62	1,75
AzTh-13	-1,30	0,48	-3,80	-5,58	1,78
AzTh-14	-1,13	0,44	-3,97	-5,54	1,57

IP = $-5,1 - E_{\text{utl(onset)}}$, EA = $-5,1 - E_{\text{red(onset)}}$, $E_g = E_{\text{utl(onset)}} - E_{\text{red(onset)}}$. Rozpuszczalnik: CH_2Cl_2 , elektrolit: Bu_4NPF_6 . Elektroda platynowa (Pt) jako elektroda pracująca.

W badanym zakresie pomiarowym nie zarejestrowano redukcji wiązania iminowego, tak jak w przypadku azometin **AzTc** i **AzTh-1 – AzTh-4**, może być to związane z oknem elektrochemicznym użytego rozpuszczalnika, ponieważ redukcja wiązania azometinowego zachodzi przy większym potencjale ^[174]. Możliwe, iż użycie czulszej metody pomiarowej, np. różnicowej pulsowej woltamperometrii (DPV) pozwoliłoby na zarejestrowanie redukcji wiązania iminowego w oknie elektrochemicznym rozpuszczalnika użytego do pomiarów elektrochemicznych.

Porównując azometiny symetryczne (**AzTh-5 – AzTh-8**) z ich niesymetrycznymi odpowiednikami (**AzTh-1 – AzTh-4**, omawiane w podrozdziale 4.2.1.4.), zaobserwowano, iż proces redukcji dla imin symetrycznych (z dwoma wiązaniami iminowymi) zachodził przy niższym potencjale, za wyjątkiem iminy z podstawnikami

benzotiazolowymi (**AzTh-6**) dla której $E_{\text{red(onset)}} = -1,54$ V, natomiast dla niesymetrycznego odpowiednika (**AzTh-2**) wynosił $-1,06$ V.

Proces utleniania dla badanych azometin zachodził przy potencjale w zakresie $0,85 - 0,10$ V i związany był z utworzeniem kationorodnika ^[268]. Najniższą wartość potencjału oraz odwracalny proces utleniania ($\Delta E = 40$ mV) zarejestrowano dla związku **AzTh-8** ^[268]. (tabela 33). Dla pozostałych związków odnotowano nieodwracalny proces utleniania. Nieodwracalny proces redukcji i utleniania azometiny z dwoma podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**) z utworzeniem rodników zaobserwował również W. G. Skene ^[174]. Proces utleniania najtrudniej (przy większym potencjale) zachodził dla azometiny z podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**). Ponadto, dla związku z dwoma podstawnikami pochodnej karbazolu (**AzTh-9**) zaobserwowano pik przy potencjale $E_{\text{utl}} = 1,22$ V, który można przypisać procesowi utleniania karbazolu (rysunek 69) ^[269]. Porównując azometiny symetryczne z ich niesymetrycznymi odpowiednikami w przypadku azometin z fluorenem (**AzTh-1**) i benzotiazolem (**AzTh-2**) proces utleniania zachodził przy niższym potencjale niż dla azometin symetrycznych, **AzTh-5** i **AzTh-6**, co jest związane z obecnością elektrodonorowej grupy $-NH_2$ ^[159]. Dla imin z N-fenylopirolidyną (**AzTh-4** i **AzTh-8**) zaobserwowano zbliżone potencjały utleniania. Obecność dwóch podstawników N-fenylopirolidynowych (**AzTh-8**) prawdopodobnie pozwoliła na otrzymanie odwracalnego procesu utleniania ^[169]. Azometina zawierająca dwa podstawniki metyloindolowe (**AzTh-7**) utleniała się przy niższym potencjale ($E_{\text{red(onset)}} = 0,13$ V), niż azometina z jednym podstawnikiem metyloindolowym (**AzTh-3**) ($E_{\text{red(onset)}} = 0,31$ V), czyli proces utleniania dla azometiny **AzTh-7** zachodził łatwiej.

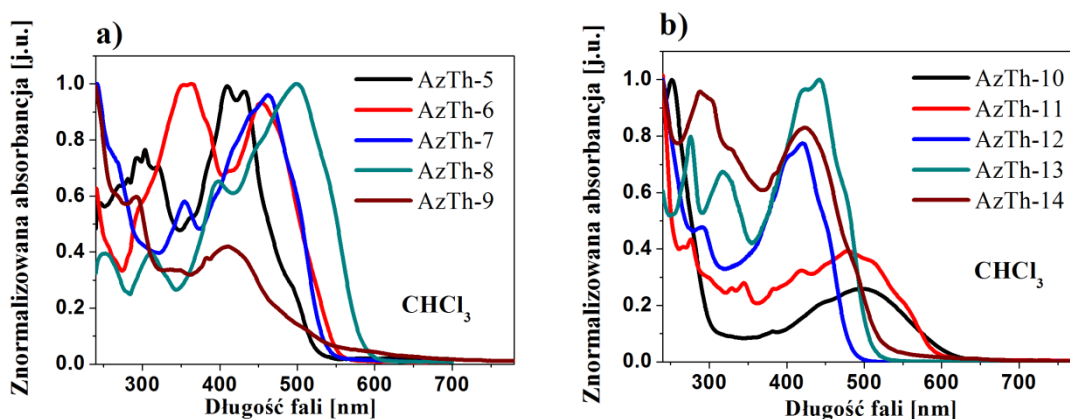
Potencjał jonizacji (IP) otrzymano w zakresie $-5,95 - -5,20$ eV z najniższą wartością dla związku z podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**). Azometiny wykazywały charakter półprzewodników typu *p*, ze względu na wysoko położony orbital HOMO ($IP > -5,54$ eV) ^[238], za wyjątkiem azometin z dwoma podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**), z mostkiem eterowym (**AzTh-12**) i pochodnymi trimetylosilanu (**AzTh-13**). Powinowactwo elektronowe (EA) otrzymano w zakresie $-3,97 - -3,56$ eV, odpowiednio z najniższą i najwyższą wartością dla azometiny **AzTh-14** (podstawniki fenylo(etynylofenylo)) oraz azometiny **AzTh-6** (tabela 33).

Wartość przerwy energetycznej (E_g) mieściła się w zakresie $2,39 - 1,29$ eV z najniższą E_g dla związku **AzTh-7** (podstawniki metyloindolowe) oraz z najwyższą dla

związku **AzTh-6**. Niskie wartości przerwy energetycznej (poniżej 3,00 eV) pozwalają na zastosowanie badanych związków jako elementów przyrządów dla optoelektroniki [247,248]

4.2.2.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis

Azometyny z dwoma wiązaniami iminowymi **AzTh-5** – **AzTh-14** wykazywały absorpcję w zakresie 548 – 241 nm w chloroformie oraz NMP (rysunek 70; tabela 34).



Rysunek 70. Widma absorpcji azometin **AzTh-5** – **AzTh-14** w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Największe przesunięcie położenia maksimum pasma absorpcji w CHCl₃ w stronę niższych energii zarejestrowano dla azometyny z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**) i antracenowymi (**AzTh-10**) (tabela 34). Przesunięcie w stronę niższych energii λ_{maks} może świadczyć o lepszym stopniu koniugacji w przypadku związku **AzTh-10**, co potwierdzono badaniami NMR i FTIR (podrozdział 4.2.2.1). Największe przesunięcie λ_{maks} w roztworze NMP wykazywał związek **AzTh-6** z dwoma podstawnikami benzotiazolowymi. Obserwowano charakterystyczne λ_{maks} pochodzące od karbazolu (**AzTh-9**) przy 293 nm i 348 nm^[32], pasmo o strukturze oscylacyjnej pochodzące od pirenu^[270] (**AzTh-11**) oraz fluorenu^[253] (**AzTh-5**) (rysunek 70).

Tabela 34. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometin AzTh-5 – AzTh-14.

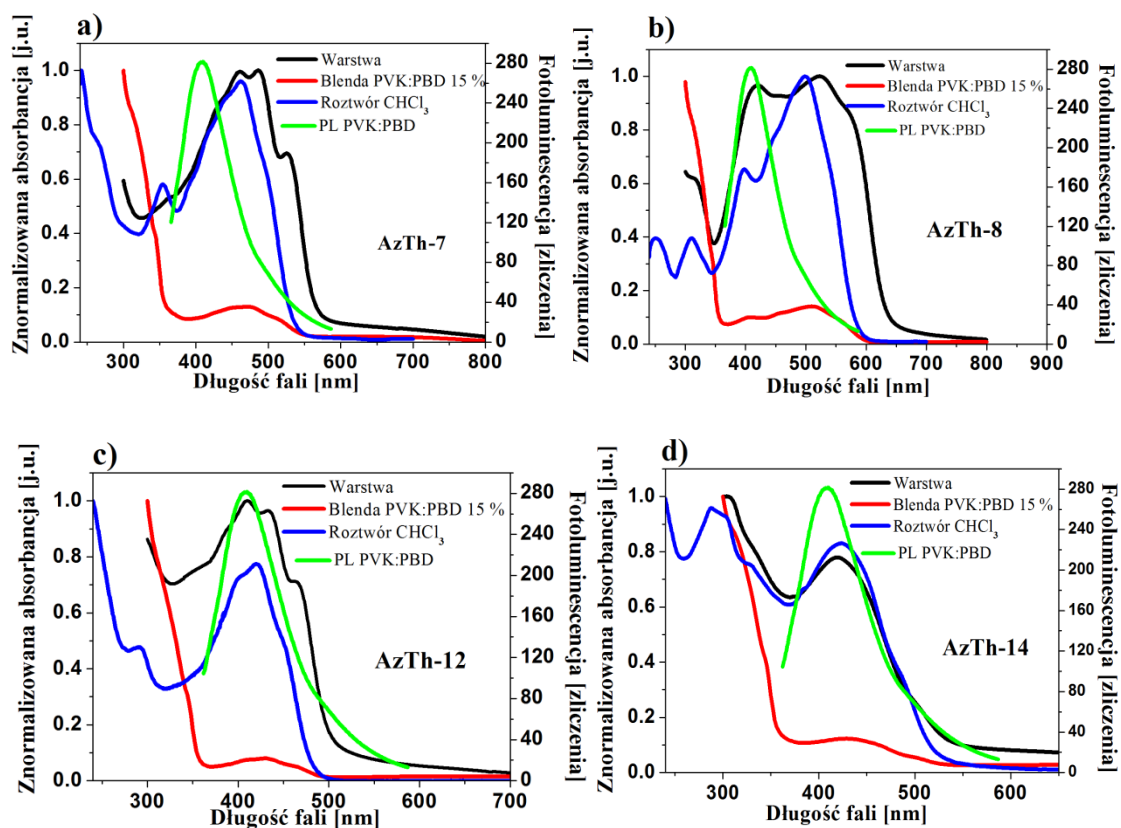
Nazwa	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Warstwa	Blenda PMMA ^d	Blenda PVK:PBD ^e
	(ε=4.81) ^b		(ε=33.00) ^b				
	λ _{maks}	ε · 10 ^{4c}	λ _{maks}	ε · 10 ^{4c}	λ _{maks}	λ _{maks}	λ _{maks}
	[nm]	[dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	[nm]	[dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	[nm]	[nm]	[nm]
AzTh-5	246	1,3			305		
	303	1,8	312	3,3	390 ^{ug}	319 ^{ug}	310 ^{ug}
	320	1,7	411	4,0	412	381 ^{ug}	344 ^{ug}
	409	2,3	434 ^{ug}	3,7	443*	407	416
	433	2,9			515 ^{ug}	430	444
AzTh-6	241	1,8					
	298 ^{ug}	1,7	372	1,3	370	346	310 ^{ug}
	353	3,0	548	2,0	468	459	344 ^{ug}
	453	2,8					463
AzTh-7	242	2,8			430 ^{ug}		
	268*	2,1	269	1,4	461	349	310 ^{ug}
	355	1,7	357	1,8	486	463	344 ^{ug}
	462	2,7	468	3,3	525		471
AzTh-8	250	2,2					
	311	2,1	313	1,8	318 ^{ug}	396	310 ^{ug f}
	397	3,6	407	3,3	420	446 ^{ug}	344 ^{ug f}
	498	5,5	506	5,4	523	500	408*(456) ^f
AzTh-9	293	1,1	288	4,6			
	348*	0,4	348*	2,3	345*	352 ^{ug}	310 ^{ug}
	409	0,8	410	2,8	410	403	344 ^{ug}
AzTh-10	251	6,4					
	498	1,6	495	2,1	510	394	310 ^{ug}
					411		344 ^{ug}
							518
AzTh-11	276	0,9	274	6,2			
	328*	0,5	329	3,0	335	344	310 ^{ug}
	346	0,6	344	3,3	350	359	344 ^{ug}
	415	0,7	420*	3,3	433 ^{ug}	372	496
	478	0,8	481	4,3	495	393	522
	515 ^{ug}	0,6				446	572 ^{ug}
AzTh-12	291	1,8					
	400 ^{ug}	2,8	400*	2,6	410	390	310 ^{ug}
	420	3,0	417	2,8	437	406	344 ^{ug}
	451 ^{ug}	1,9	451 ^{ug}	1,5	465		410*
							430
							465 ^{ug}
AzTh-13	275	2,1	272	5,3			
	315	1,7	315 ^{ug}	2,9			
	423	2,5	418*	4,5	320	406	310 ^{ug}
	442	2,6	436	4,5	399	427	344 ^{ug}
	475 ^{ug}	1,6	476 ^{ug}	2,3			416
						436	
AzTh-14	286	1,9					
	304 ^{ug}	1,8	287	5,8	304	335	310 ^{ug}
	326 ^{ug}	1,2	304	5,6	420	415	344 ^{ug}
	423	1,6	425	4,4			429

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. * – wyznaczone z drugiej pochodnej ^d 1 % wag. zawartość związku w matrycy PMMA. ^e 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^f 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^{ug} – ugięcie.

Dla iminy z podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**) obserwowano dodatni solwatochromizm z batochromowym przesunięciem widma absorpcji o 19 nm i 95 nm. Położenie maksimów pasm absorpcji pozostałych imin w NMP było podobne, o zbliżonym λ_{maks} do λ_{maks} w CHCl_3 , co sugeruje, że różnica momentów dipolowych, między stanem zbudzonym a podstawowym jest bardzo mała [252]. W.G. Skene [174] zarejestrował widmo absorpcyjne iminy z dwoma podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**) z $\lambda_{\text{maks}} = 457 \text{ nm}$ [174] w roztworze dichlorometanu, które było przesunięte batochromowo względem chloroformu o 24 nm i NMP o 46 nm. Wyższe wartości molowego współczynnika absorpcji (ϵ) odnotowano w roztworze NMP, za wyjątkiem imin z podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**) i antracenowymi (**AzTh-10**). Zbliżone wartości ϵ w roztworach wykazała azometina z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**).

Maksima absorpcji warstw były przesunięte batochromowo (**AzTh-6 – AzTh-8, AzTh-11, AzTh-12**) lub o zbliżonym (**AzTh-5, AzTh-9, AzTh-14**) położeniu względem CHCl_3 (rysunek 71). Hipsochromowe przesunięcie obserwowano dla związku z podstawnikami trimetylosilanowymi (**AzTh-13**) o 43 nm względem CHCl_3 i 37 nm względem NMP. Obserwowane przesunięcie może wynikać z mniej planarnej budowy cząsteczki, ponieważ pierścienie fenylowe w podstawniku pochodnej trimetylosilanu są skrzyścone o ok. 60° (obliczone z wykorzystaniem DFT) [268].

Widma elektronowe blend z PMMA również charakteryzowały się szerokim zakresem absorpcji o zbliżonym położeniu λ_{maks} do roztworów i warstw, za wyjątkiem czterech imin (tabela 34). Hipsochromowe przesunięcie odnotowano dla iminy z podstawnikami antracenowymi (**AzTh-10**; o ok. 99 - 87 nm) oraz pirenowymi (**AzTh-11**; o ok. 49 – 32 nm) względem roztworów i warstw. Natomiast, hipsochromowe przesunięcie względem warstw odnotowano dla **AzTh-8** (podstawniki N-fenylopirolidynowe; o 23 nm) i **AzTh-12** (podstawniki z mostkiem eterowym; o 59 nm).



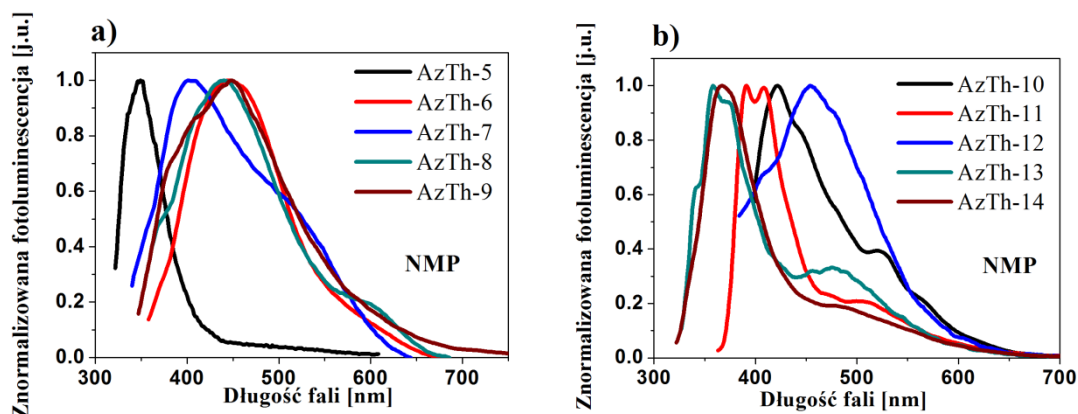
Rysunek 71. Widma absorpcji wybranych azometin **AzTh** warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 340$ nm).

Na kolejnym etapie badań zarejestrowano widma UV-Vis blend PVK : PBD o 2 % i 15 % wag. zawartości imin. W tabeli 34 przedstawiono wyniki dla blend o 15 % wag. zawartości **AzTh**, ponieważ dla blend o zawartości 2 % wag. obserwowano wyłącznie λ_{maks} pochodzące od matrycy PVK : PBD ($\lambda_{maks} = 331$ nm oraz $\lambda_{maks} = 344$ nm^[32]). Jedynie dla azometyny z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**) odnotowano λ_{maks} przy 456 nm dla blendy o zawartości 2 % wag. **AzTh-8** w matrycy.

Porównując azometyny symetryczne **AzTh-5** – **AzTh-8** z ich niesymetrycznymi odpowiednikami (**AzTh-1** – **AzTh-4**, omawiane w podrozdziale 4.2.1.5.7.), zaobserwowano, zbliżone wartości λ_{maks} w przypadku związków **AzTh-1/5** (podstawnik/i fluorenowy/e) i **AzTh-3/7** (podstawnik/ami metyloindolowy/e) dla roztworu chloroformu oraz NMP. Batochromowe przesunięcie λ_{maks} obserwowano w przypadku obecności dodatkowego podstawnika benzotiazolowego (**AzTh-6**), o 11 nm dla $CHCl_3$ i 95 nm dla NMP, względem niesymetrycznej iminy **AzTh-2**. Imina z dwoma podstawnikami z N-fenylopirolidyną (**AzTh-8**) wykazywała hipsochromowe przesunięcie λ_{maks} przy wyższych energiach (w zakresie 407 - 250 nm) i batochromowe przesunięcie przy niższych energiach (w zakresie 506 - 397 nm) w roztworze $CHCl_3$ i NMP oraz

batochromowe dla warstw i blend (PMMA i PVK : PBD) względem **AzTh-4**. Przesunięcie λ_{maks} w stronę mniejszych energii zaobserwowano również dla **AzTh-7** (dwa podstawniki metyloindolowe) w przypadku blendy PVK : PBD (tabela 34).

Azometyny **AzTh-5** – **AzTh-14** emitowały promieniowanie elektromagnetyczne z λ_{em} w zakresie 549 – 360 nm, w obu roztworach (rysunek 72). Położenie maksimum pasm emisji (λ_{em}) podczas wzbudzenia różnymi długościami fali (λ_{wzb}) zabrano w tabelach 35 i 36.



Rysunek 72. Widma emisyjne azometin z dwoma wiązaniami iminowymi w NMP dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Azometyny wykazywały niską intensywność emisji w roztworze chloroformu, a w przypadku związków z dwoma podstawnikami antracenowymi (**AzTh-10**), fenoksybenzenowymi (**AzTh-12**) i z pochodnymi trimetylosilanu (**AzTh-13**) brak emisji (tabela 36). Brak emisji w CHCl_3 może być związany z dezaktywacją stanów wzbudzonych. W roztworze bardziej polarnym (NMP), dzięki stabilizacji stanu wzbudzonego cząsteczki, przeważają procesy radiacyjne ^[268].

Zarejestrowano jedno (**AzTh-6** – **AzTh-10**; **AzTh-14** w NMP) lub dwa pasma emisji w roztworach. Pasma przy niższych energiach w CHCl_3 w zakresie barwy zielonej odnotowano dla iminy z podstawnikami fenylo(etynylofenyłowymi) (**AzTh-14**) oraz dla $\lambda_{wzb} = 360 \text{ nm}$ iminy z podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**). Zaobserwowano batochromowe przesunięcie λ_{em} w roztworach wraz z zmniejszaniem się energii λ_{wzb} imin **AzTh-5**, **AzTh-6** (podstawniki benzotiazolowe), **AzTh-7** (podstawniki metyloindolowe), **AzTh-8** (podstawniki N-fenylopirolidynowe) oraz **AzTh-10** (podstawniki antracenowe) w NMP i **AzTh-9** (podstawniki pochodnej karbazolu) w CHCl_3 .

Tabela 35. Właściwości fotoluminescencyjne azometin AzTh-5 – AzTh-14.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]					
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])					
		300	310	330	340	350	360
AzTh-5	CHCl ₃ ^a	361 ;408; 516 ^{ug}	361	<u>378</u> ;512	388; <u>512</u>	398; <u>515</u>	409; <u>521</u>
	NMP ^a	349	349 (8,3)	368	376	<u>380</u> ;462	471
	Blenda PMMA ^b	<u>327</u> ;369; 498	335 ;498	<u>369</u> ;469	<u>369</u> ;469	469	464
	Blenda PVK:PBD ^c	-	394	394	394 (4,9)	-	-
	Blenda PVK:PBD ^d	-	378 ;494 (3,6;2,9)	378	378	-	-
	Warstwa	-	467; <u>542</u>	<u>467</u> ;542	467 ;542 ^{ug} (3,2)	-	-
AzTh-6	CHCl ₃ ^a	413	416	422	<u>398</u> ;505	<u>408</u> ;469	430
	NMP ^a	438	426	423	428	451 (1,7)	451
	Blenda PMMA ^b	371; <u>395</u>	<u>395</u> ;499	373 ^{sh} ;395	<u>373</u> ;404	404	428
	Blenda PVK:PBD ^c	-	389 (1,1)	389	389	-	-
	Blenda PVK:PBD ^d	-	381	381	381 ;494 (7,1;4,3)	-	-
	Warstwa	-	377 (0,6)	nw	nw	nw	nw
AzTh-7	CHCl ₃ ^a	374 ^{ug} ;412	374;418	387;501	396;501	405;501	501
	NMP ^a	376;527 ^{ug}	391;522 ^{ug}	403 (0,6)	403	442	461
	Blenda PMMA ^b	nw	<u>373</u> ;535	400 ;573	404;580	<u>404</u> ;580	<u>427</u> ;584
	Blenda PVK:PBD ^c	-	393 (3,2)	393	393	393	412
	Blenda PVK:PBD ^d	-	379 (3,0)	379	379	379	412
	Warstwa	-	377 ;578 (3,0;2,5)	578	578	578	586
AzTh-8	CHCl ₃ ^a	386	386	386	386	386	386
	NMP ^a	393	398	419	431	432 (3,2)	447
	Blenda PMMA ^b	<u>367</u> ;475	<u>367</u> ;465	<u>373</u> ;465	<u>401</u> ;465	<u>401</u> ;465	406 ;458
	Blenda PVK:PBD ^c	-	388 (2,3)	388	388	-	-
	Blenda PVK:PBD ^d	-	377 ;609 (2,2;0,5)	<u>377</u> ;609	<u>377</u> ;609	-	-
	Warstwa	-	<u>358</u> ;411; 638	411;638	411;638	411;638	411 ;638 (0,5;0,7)
AzTh-9	CHCl ₃ ^a	459	464	459	468	474	484
	NMP ^a	452	452	452	452 (5,5)	452	452
	Blenda PMMA ^b	-	<u>411</u> ;433	-	<u>411</u> ;433	<u>411</u> ;433	<u>411</u> ;433 (411; 433) ^e
	Blenda PVK:PBD ^d	380	-	-	380 ;407 ^{ug} (0,5)	-	-
	Warstwa	<u>409</u> ;434	-	-	378; 407 ; 430(0,3)	-	-

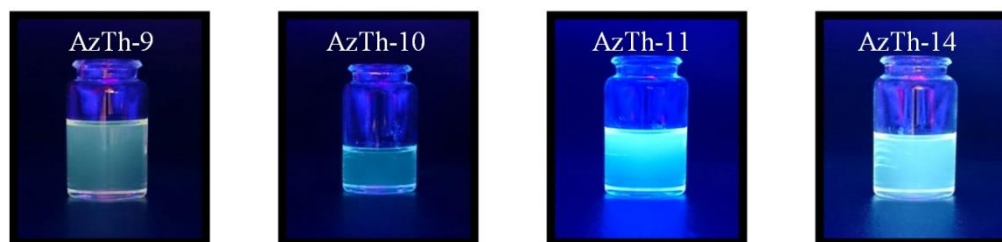
^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 1 % wag. zawartość związku w matrycy PMMA. ^c 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 380 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze). - -brak pomiaru.

Tabela 36. Właściwości fotoluminescencyjne azometin AzTh-10 – AzTh-14.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]					
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])					
		300	310	330	340	350	360
AzTh-10	NMP ^a	369	408	421	421	421	421(421; 521 ^{ug} (1,3)) ^f
	Blenda PMMA ^b	-	379	-	391;411; 434 ^{ug}	391;411; 434 ^{ug}	411;434
	Blenda PVK:PBD ^d	-	-	-	379(1,7)	nw	nw
	Warstwa	-	-	-	410	410	- (413;433 ^{ug} (0,6)) ^f
AzTh-11	CHCl ₃ ^a	472;497	472;497	472;497	472;497	472;497	472;497 (472;497) ^e
	NMP ^a	416;478; 507	397;409; 475;507	397;409; 475;507	397;409; 475 ^{ug} ;507	397;409; 505 ^{ug} (14,3)	397;409; 505 ^{ug}
	Blenda PMMA ^b	-	382;463; 501	-	388;463 ^{ug} ; 501 ^{ug}	388;463 ^{ug} ; 501 ^{ug}	463;501
	Blenda PVK:PBD ^d	379	-	-	381(1,6)	378	nw
	Warstwa	372	-	-	378;406 (0,7)	-	-
AzTh-12	NMP ^a	359;452	364;452	452	452(0,6)	452	452
	Blenda PMMA ^b	-	368;443	-	435	435	435
	Blenda PVK:PBD ^d	378	-	-	378(0,5)	-	-
	Warstwa	498(0,7)	-	-	494	-	-
AzTh-13	NMP ^a	360;479	360;479 (2,6)	360;479	479	479	479
	Blenda PMMA ^b	-	366;461	-	429;461	461	461
	Blenda PVK:PBD ^d	376;495	374;495	-	376(0,7)	-	-
	Warstwa	-	362;527	-	414;438; 464;522 ^{ug} (0,2)	-	-
AzTh-14	CHCl ₃ ^a	460;549	460;549	447;549	439;549	439;549	439;549
	NMP ^a	370	370(7,9)	370	370	370	475
	Blenda PMMA ^b	-	366	-	401	401	433
	Blenda PVK:PBD ^d	378	378(0,6)	-	379;410 ^{ug}	-	-
	Warstwa	374;535	-	-	410(0,3)	-	-

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 1 % wag. zawartość związku w matrycy PMMA. ^c 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 410 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 370 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze). - -brak pomiaru.

Odnotowano ujemny solwatochromizm dla **AzTh-5**, **AzTh-9**, **AzTh-10** i **AzTh-14** porównując roztwór NMP względem chloroformu. Dodatni solwatochromizm wykazywała azometina z podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**) oraz dla wzbudzeń powyżej 320 nm azometina z N-fenylopirolidyną (**AzTh-8**). W roztworze dichlorometanu zespół W.G. Skenego zarejestrował maksimum pasma emisji iminy z dwoma podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**) przy 531 nm ^[174], które tak jak w przypadku absorpcji, było przesunięte batochromowo względem CHCl₃ i NMP. Aczkolwiek, w roztworach obserwowano bardzo słabe pasma emisji dla wzbudzeń powyżej 440 nm, które nie zostały wypisane w tabeli 35 i wynosiły $\lambda_{em} = 535$ nm dla CHCl₃ i $\lambda_{em} = 529$ dla NMP, czyli o zbliżonym położeniu jak w dichlorometanie. Obecność pochodnej karbazolu (**AzTh-9**), antracenu (**AzTh-10**), pirenu (**AzTh-11**) oraz fenylo(etynylofenylu) (**AzTh-14**) pozwoliła na zarejestrowanie emisji światła niebieskiego w roztworze NMP, podczas wzbudzania światłem ultrafioletowym ($\lambda_{wzb} = 366$ nm) (rysunek 73).



Rysunek 73. Zdjęcia azometin podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w NMP oraz proszków.

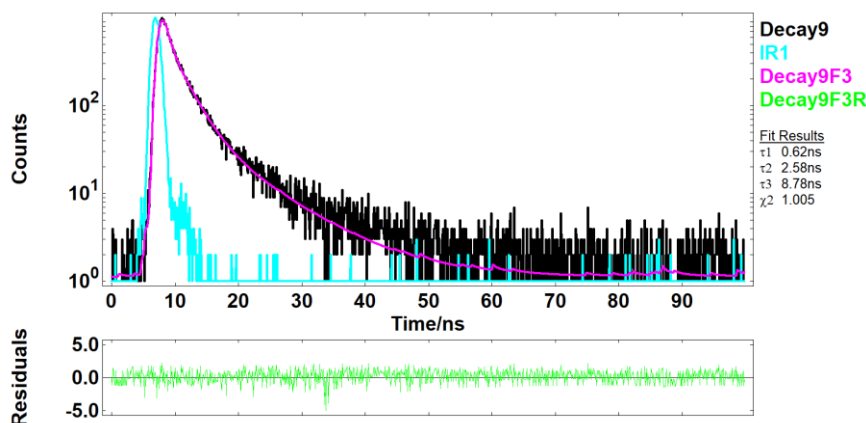
Przeprowadzone pomiary wydajności kwantowej PL w roztworze NMP. Wykazały najwyższą wartość Φ_{PL} wynoszącą 14,3 % dla związku z podstawnikami pirenowymi (**AzTh-11**). Obecność podstawników fluorenowych (**AzTh-5**) oraz fenylo(etynylofenylowych) (**AzTh-14**), również wpłynęła korzystnie na wartości Φ_{PL} , dla których otrzymano 8,3 % i 7,9 %.

Dla azometin z dwoma wiązaniami iminowymi wykonano pomiary czasu zaniku fluorescencji (τ) dla najintensywniejszej emisji w roztworze NMP, wyniki przedstawiono w tabeli 37. Na rysunku 74 przedstawiono krzywą τ dla związku z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**), o najlepszym dopasowaniu współczynnika determinacji.

Tabela 37. Czasy zaniku fluorescencji (τ) azometin **AzTh-5** – **AzTh-14** z dwoma wiązaniem iminowymi wykonane w NMP ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Nazwa	Medium	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]	$\Sigma\tau$ [ns]	χ^2	
AzTh-5	NMP	0,8	4,3	-	5,0	0,946	
AzTh-6		0,4	3,2	11,3	14,9	1,042	
AzTh-7		0,5	3,1	10,3	13,9	0,977	
AzTh-8		0,6	2,6	8,8	12,0	1,005	
AzTh-9		0,4	-	-	0,4	0,966	
AzTh-10		nw					
AzTh-11		6,8	7,0	-	13,7	1,023	
AzTh-12		nw					
AzTh-13		0,5	0,6	-	1,0	0,986	
AzTh-14		0,7	-	-	0,7	1,069	

nw - nie wykryto. τ_n - składowe zaniku fluorescencji, $\Sigma\tau$ - suma składowych zaniku fluorescencji, χ^2 - współczynnik determinacji (parametr dopasowania krzywych zaniku).



Rysunek 74. Krzywa zaniku fluorescencji azometiny **AzTh-8** wraz z dopasowaniem.

Otrzymano dopasowania jednowykładnicze dla **AzTh-9**, **AzTh-14**, dwuwykładnicze dla **AzTh-5**, **AzTh-11** i **AzTh-13** oraz trójwykładnicze dla **AzTh-6**, **AzTh-7**, **AzTh-8**. Najkrótszy czas zaniku odnotowano dla **AzTh-9** ($\tau = 0,4$ ns), a najdłuższy dla **AzTh-6** (podstawniki benzotiazolowe; $\tau = 15$ ns). W przypadku azometin z dwoma podstawnikami antracenowymi (**AzTh-10**) i z mostkiem eterowym (**AzTh-12**) nie udało się dopasować częstotliwości wyzwalania impulsów podczas pomiaru. Otrzymane wartości czasu zaniku fluorescencji są typowe dla wzbudzonego stanu singletowego [253].

W tabeli 38 przedstawiono obliczone w roztworach przesunięcie Stokesa ($\Delta\nu$). Znaczne nachodzenie pasma emisji na pasmo absorpcji zarejestrowano dla azometin z podstawnikami pirenowymi (**AzTh-11**; $\Delta\nu = \text{ok. } 20$ nm) i z mostkiem eterowym (**AzTh-12**; $\Delta\nu = 18$ nm). Najwyższą wartość $\Delta\nu$ odnotowano dla iminy z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi w NMP (**AzTh-8**; $\Delta\nu = 96$ nm).

Tabela 38. Przesunięcia Stokesa, λ_{maks} i λ_{em} w roztworze azometin **AzTh-5** – **AzTh-14**.

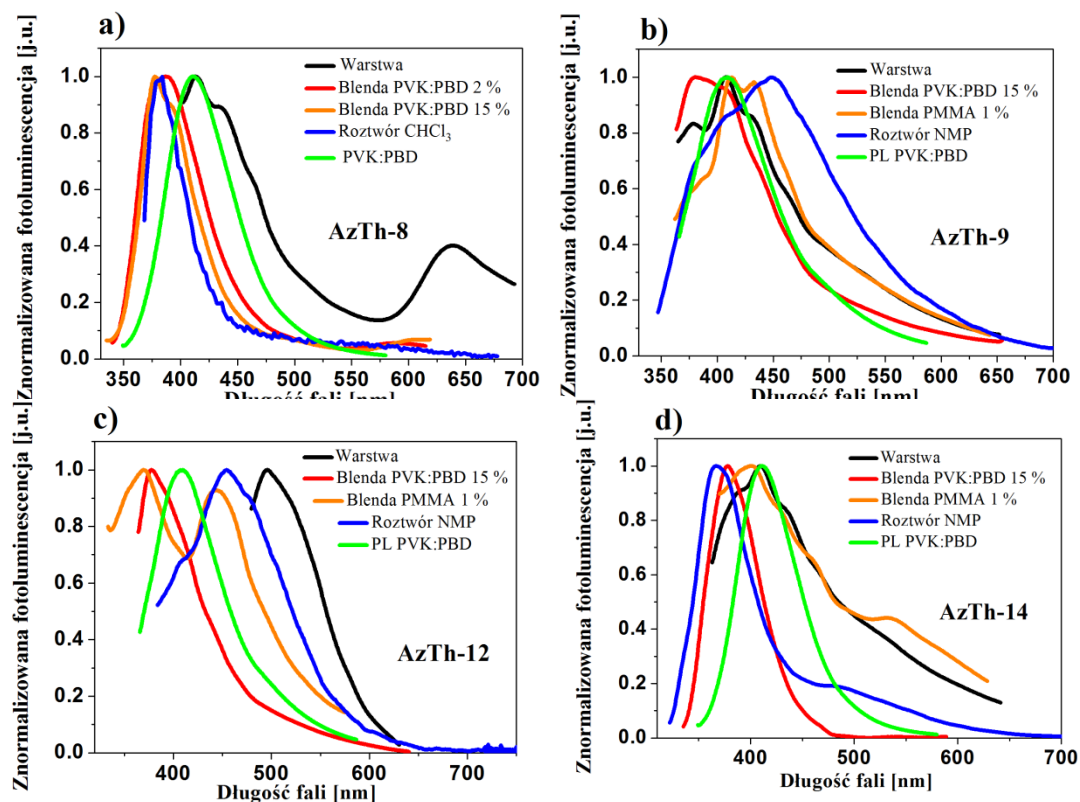
Nazwa	CHCl ₃	NMP	CHCl ₃	NMP	CHCl ₃	NMP	CHCl ₃ ^a	NMP ^a
	$\lambda_{\text{maks}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{maks}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]$	$\Delta\nu[\text{nm}]$	$\Delta\nu[\text{nm}]$	$\Delta\nu[\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\nu[\text{cm}^{-1}]$
AzTh-5	433	411	522	488	89	77	3938	3839
AzTh-6	453	548	506	602	53	54	2312	1637
AzTh-7	462	468	534	546	72	78	2918	3053
AzTh-8	498	506	550	602	52	96	1899	3152
AzTh-9	409	410	496	452	87	42	4289	2266
AzTh-10	498	495	-	521	-	26	-	1008
AzTh-11	478	481	497	505	19	24	600	988
AzTh-12	420	417	-	435	-	18	-	992
AzTh-13	442	436	-	461	-	25	-	1244
AzTh-14	423	425	-	475	-	50	-	2477

-- Brak. ^a Obliczone wg $\Delta\nu = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7 [\text{cm}^{-1}]$.

Niewielkie różnice w przesunięciach Stokesa w obu roztworach zaobserwowano dla imin z podstawnikami metyloindolowymi (**AzTh-7**; różnica $\Delta\nu = 6$ nm) i pirenowymi (**AzTh-11**; różnica $\Delta\nu = 5$ nm).

Większość azometin było emisyjnych w postaci warstwy z jednym (**AzTh-6**, **AzTh-9**, **AzTh-10**, **AzTh-12** i dla $\lambda_{\text{wzb}} > 340$ nm **AzTh-7**, **AzTh-14**) lub dwoma λ_{em} (rysunek 75). Maksimum pasma emisji w zakresie barwy żółtej zarejestrowano dla iminy z podstawnikami metyloindolowymi (**AzTh-7**), gdzie dla wzbudzeń powyżej 320 nm obserwowano jedno wyraźne pasmo. W przypadku azometiny z dwoma podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**) obserwowano emisję z $\lambda_{\text{em}} = 542$ nm (w zakresie barwy zielonej). Największe batochromowe przesunięcie λ_{em} przy niższych energiach, w zakresie barwy czerwonej, wykazywała imina z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**) względem pozostałych imin (rysunek 75a). Zaobserwowano niższe wartości wydajności kwantowej warstw względem roztworu NMP (za wyjątkiem **AzTh-7** i **AzTh-12**). Odnotowano hipsochromowe przesunięcie λ_{em} warstw związków **AzTh-6**, **AzTh-9** – **AzTh-11** względem CHCl₃ i NMP oraz **AzTh-14** względem CHCl₃. Dla pozostałych **AzTh** (**AzTh-5**, **AzTh-7**, **AzTh-8**, **AzTh-12** i **AzTh-13**) batochromowe przesunięcia względem roztworów (**AzTh-14** względem NMP).

Otrzymane iminy były również emisyjne w postaci blend z PMMA. Wykazywały λ_{em} w zakresie barwy niebieskiej, za wyjątkiem iminy **AzTh-7**. Imina ta z podstawnikami metyloindolowymi charakteryzowała się λ_{em} w zakresie barw od fioletowej do żółtej, gdzie λ_{em} przesunęło się batochromowo wraz z zmniejszającą się energią fali wzbudzenia.



Rysunek 75. Widma emisyjne w badanych mediach wybranych azometin dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} =$ (a,d) 310 nm lub (b,c) 340 nm).

Zaobserwowano pokrywanie się pasm emisyjnych z pasmami absorpcji (np. w CHCl_3 $\lambda_{em} = 361$ nm, $\lambda_{maks} = 433$ nm dla **AzTh-5**) (tabele 33 - 35), tak jak w przypadku azometin opisywanych w podrozdziale 4.2.1.5.2.. Z przeprowadzonych obliczeń DFT, emisja przy większych energiach może pochodzić z przejścia $S_2 \rightarrow S_0$.

W przypadku badań PL blend PVK : PBD o 2 % wag. zawartości **AzTh**, pomiary wykonano dla związków **AzTh-5** – **AzTh-8**, odnotowując jedno pasmo emisji przy wyższych energiach. Dla blend o 15 % wag. zawartości azometin obserwowano jedno lub dwa pasma emisji. Większą intensywność PL zarejestrowano jedynie dla blendy o 15 % wag. zawartości **AzTh-8**, względem blendy o zawartości 2 % wag. **AzTh-8**. Największe batochromowe przesunięcie λ_{em} (znajdującego się przy niższych energiach) odnotowano dla blendy o 15 % wag. zawartości **AzTh-8** (zakres barwy pomarańczowej) względem pozostałych blend. Dwa pasma emisji dla $\lambda_{wzb} = 340$ nm zarejestrowano dla iminy z podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**) i **AzTh-8** oraz dla $\lambda_{wzb} = 310$ nm dla imin z podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**), **AzTh-8** i pochodnymi trimetylosilanu (**AzTh-13**). Zaobserwowano pokrywanie się pasm emisji matrycy PVK : PBD z pasmami absorpcji azometin **AzTh**, czyli można było oczekiwać efektywnego

transferu energii wg mechanizmu rezonansowego (za wyjątkiem **AzTh-6**, **AzTh-7**, **AzTh-10** i **AzTh-11**).

Porównując azometyny symetryczne **AzTh-5** – **AzTh-8** z ich niesymetrycznymi odpowiednikami (**AzTh-1** – **AzTh-4**, omawiane w podrozdziale 4.2.1.5.2.), zaobserwowano zbliżone wartości położenia λ_{em} . Batochromowe przesunięcia obserwowano w przypadku warstw związków **AzTh-5**, **AzTh-6** i **AzTh-7**, gdzie dla wzbudzenia powyżej 320 nm iminy **AzTh-6** nie zaobserwowano emisji (tabela 35). Batochromowe przesunięcia odnotowano również dla blendy PMMA związku **AzTh-7**, blendy PVK : PBD o 2 % wag. zawartości związku **AzTh-5** i blendy PVK : PBD o 15 % wag. zawartości związku **AzTh-8**. Dwa pasma emisji zaobserwowano w przypadku blendy PMMA zawierającej związek **AzTh-5**, dla niesymetrycznego odpowiednika zarejestrowano jedno pasmo. Otrzymano jedno pasmo emisji dla blend PVK : PBD o 2 % i 15 % wag. zawartości **AzTh-7**, gdzie dla jednego podstawnika metyloindolowego (**AzTh-3**) obserwowano dwa pasma dla wzbudzenia $\lambda_{wzb} = 340$ nm. Niższe wartości wydajności kwantowej odnotowano dla **AzTh-1**, w porównaniu z jego symetrycznym odpowiednikiem **AzTh-5**. Niższe wartości wydajności kwantowej odnotowano również dla roztworu NMP związku **AzTh-2** i blend PVK : PBD o 15 % wag. zawartości **AzTh-2** i **AzTh-3**. Dla pozostałych mediów odnotowano większe wartości wydajności kwantowej dla związków niesymetrycznych, co ciekawe, dla blendy PVK : PBD o 15 % wag. zawartości **AzTh-4** i **AzTh-8** odnotowano te same wartości Φ_{PL} . Obecność dwóch podstawników benzotiazolowych (**AzTh-6**) i dwóch podstawników N-fenylopirolidynowych (**AzTh-8**) pozwoliła uzyskać dłuższe czasy życia. Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu wiązania wodorowego na właściwości PL

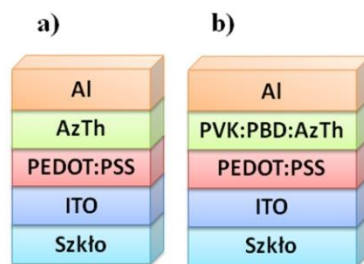
(o czym wspomniano w podrozdziale 4.2.1.2.).

Azometyny z dwoma wiązaniami iminowymi wykazywały zdolność do emisji światła z zakresu niebieskiego. Jedyne obecność dwóch podstawników N-fenylopirolidynowych (**AzTh-8**) przesunęła widmo PL w warstwie i blendzie PMMA w zakres światła pomarańczowego i czerwonego. Natomiast, obecność dwóch podstawników fenylo(etynylofenyloowych) (**AzTh-14**) w chloroformie w zakres światła zielonego. Obecność podstawnika pirenowego (**AzTh-11**) pozwoliła na otrzymanie najwyższej wartości Φ_{PL} w NMP ($\Phi_{PL} = 14,3$ %).

4.2.2.5. Właściwości elektroluminescencyjne

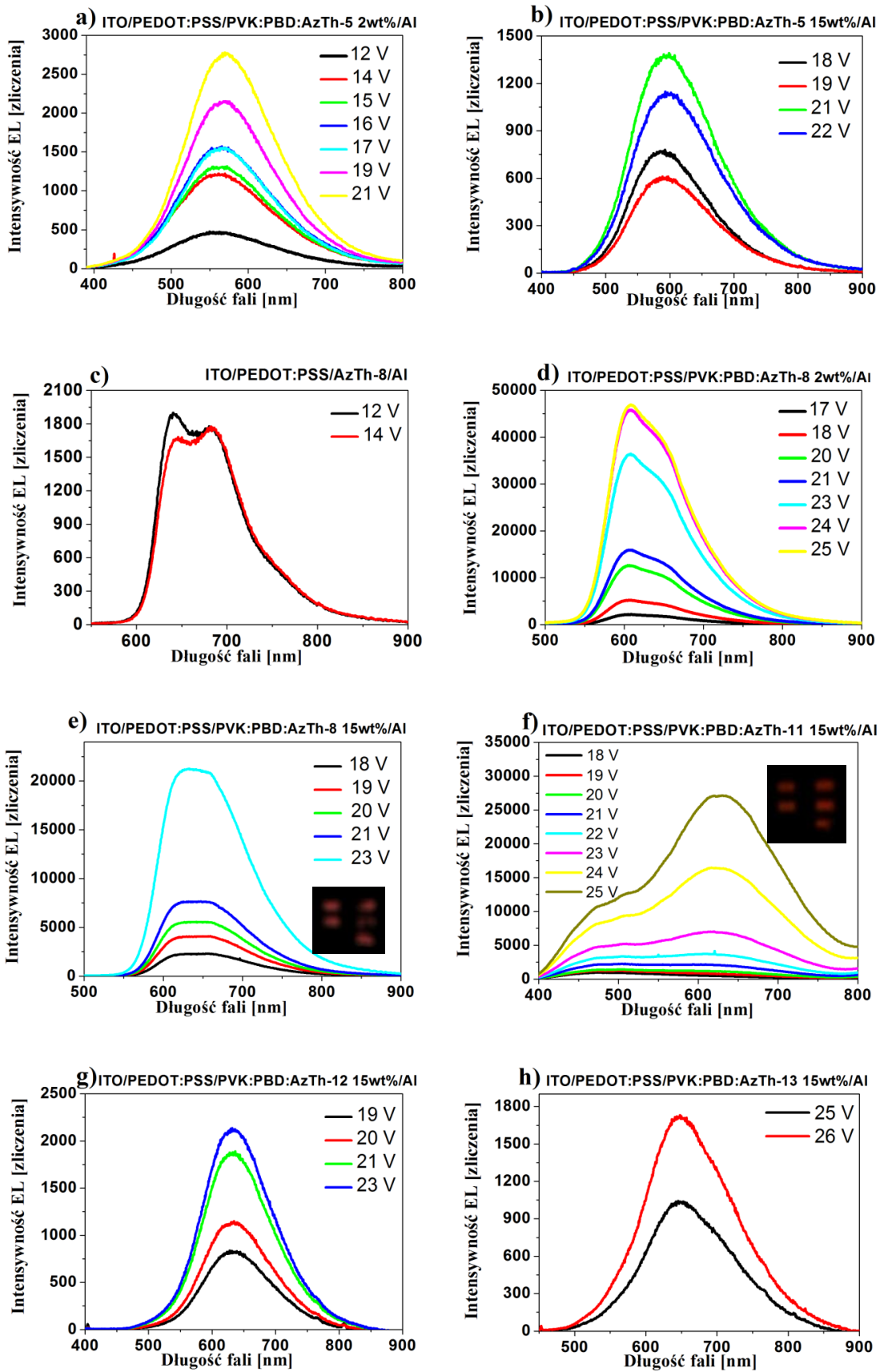
Do badań zdolności do EL wytypowano iminy **AzTh-5** – **AzTh-14**. Wytypowane azometyny charakteryzowały się wysokimi wartościami temperatur 5 % ubytku masy (powyżej 220 °C), topnienia (powyżej 120 °C) i T_g w przypadku **AzTh-9**, **AzTh-11** i **AzTh-14** (powyżej 120 °C) oraz/lub całkowitym lub częściowym pokrywaniem się widma emisji matrycy PVK : PBD z ich widmem absorpcji (za wyjątkiem **AzTh-6**, **AzTh-7**, **AzTh-10** i **AzTh-11**). Dla azometyny z pirenem (**AzTh-11**) wykluczono możliwość transferu energii, aczkolwiek otrzymano dla tej iminy najwyższą wartość Φ_{PL} . Nie stwierdzono efektywnego transferu energii z matrycy PVK : PBD do **AzTh-5** – **AzTh-14**, ponieważ obserwowano intensywne pasmo PL przy ok. 380 nm. Pomimo pokrywania się pasm emisji matrycy PVK : PBD z pasmami absorpcji imin stwierdzenie transferu energii jest trudne. Zakres emisji matrycy pokrywa się z λ_{em} imin (tabela 34 – 35).

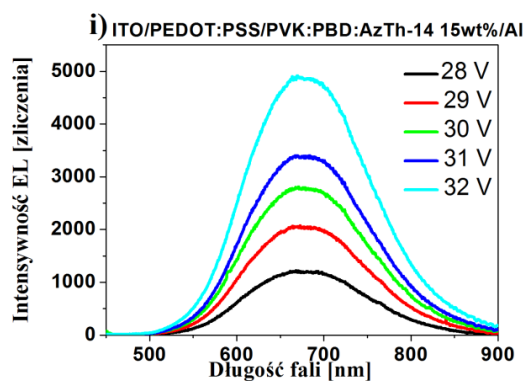
Skonstruowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**AzTh**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzTh**/Al, przedstawione schematycznie na rysunku 76.



Rysunek 76. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponentu stanowią azometyny z dwoma wiązaniami iminowymi.

Diody w których warstwę aktywną stanowiły azometyny **AzTh-5** – **AzTh-14** nie emitowały światła pod wpływem przyłożonego napięcia zewnętrznego. Wyjątkiem była dioda zawierająca związek **AzTh-8** (dwa podstawniki N-fenylopirolidynowe), dla której otrzymano widmo elektroluminescencji z maksimum pasma przy 640 nm – barwa czerwona (rysunek 77c; tabela 39).





Rysunek 77. Widma elektroluminescencji diod w których związki **AzTh** stanowiły (c) warstwę aktywną lub były (a,b,d-i) jej komponentami oraz (e,f) zdjęcia działających diod.

Na kolejnym etapie badań skonstruowano diody, gdzie związki **AzTh** pełniły rolę gościa warstwy aktywnej o 2 % oraz/lub 15 % wag. zawartości w matrycy PVK : PBD. Dla diod zawierających związki **AzTh-5** (podstawniki fluorenowe) i **AzTh-8** (podstawniki pirolidynowe) o zawartości 2 % wag. w matrycy, zarejestrowano widma elektroluminescencji z $\lambda_{EL} = 570$ nm (barwa żółta) i 608 nm (barwa pomarańczowa) (tabela 39).

Tabela 39. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/**AzTh**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzTh**/Al (**AzTh** z dwoma wiązaniami iminowymi).

Budowa warstwy aktywnej	λ_{EL}	I_{ELmaks}^a	U_{ELmaks}^b	I_{EL}^c	U_{EL}^d
	[nm]	[zliczenia]	[V]	[zliczenia]	[V]
PVK:PBD: AzTh-5 2wt%	570	2766	21	468	12
PVK:PBD: AzTh-5 15wt%	595	1385	21	773	18
AzTh-8	640	1901	12	1901	12
PVK:PBD: AzTh-8 2wt%	608	46952	25	2285	17
PVK:PBD: AzTh-8 15wt%	631	21393	23	2398	18
PVK:PBD: AzTh-11 15wt%	625	26973	25	949	18
PVK:PBD: AzTh-12 15wt%	631	2110	23	826	19
PVK:PBD: AzTh-13 15wt%	648	1718	26	1018	25
PVK:PBD: AzTh-14 15wt%	674	4886	32	1208	28

^a Najwyższa wartość intensywności EL. ^b Napięcie dla I_{ELmaks} . ^c Intensywność EL dla U_{EL} . ^d Najniższe napięcie dla widocznej EL. λ_{EL} – długość fali w maksimum pasma elektroluminescencji. Zaznaczenie oznacza najwyższą wartość intensywności EL wśród przedstawionych diod.

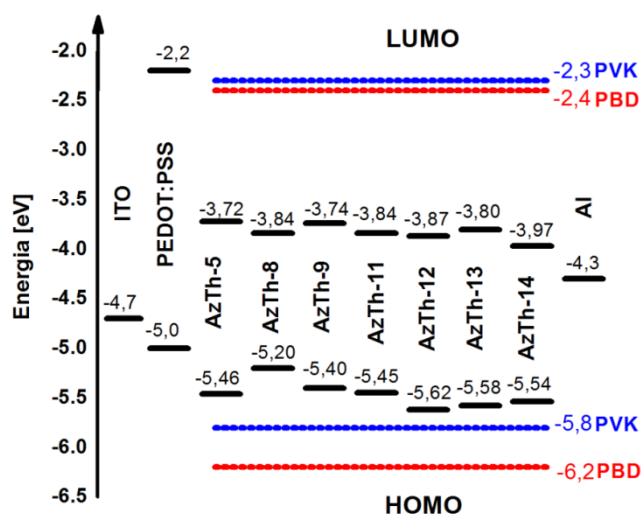
Należy nadmienić, że EL z $\lambda_{EL} = 570$ nm, może sugerować, iż otrzymane widmo pochodzi od matrycy (rysunek 38). Dla pozostałych diod o 15 % wag. zawartości imin z **AzTh-5**, **AzTh-8**, **AzTh-11** (podstawniki pirolidynowe) i **AzTh-12** (podstawniki z mostkiem eterowym) otrzymano widmo EL z λ_{EL} w zakresie barwy pomarańczowej, a obecność podstawników z pochodną trimetylosilanu (**AzTh-13**)

i fenylo(etynylofenylo) (**AzTh-14**) pozwoliła na otrzymanie widma EL z λ_{EL} w zakresie barwy czerwonej (tabela 39). Dla przyrządów zawierających iminy **AzTh-6**, **AzTh-7**, **AzTh-9** i **AzTh-10** nie zarejestrowano EL.

Najwyższą wartość intensywności EL wykazała dioda zawierająca jako gościa warstwy aktywnej związek **AzTh-8** (o 2 % wag. jego zawartości w matrycy). Dla przyrządów zawierających związki **AzTh-8** i **AzTh-5** (podstawniki fluorenowe) zarejestrowano najniższe napięcie minimalne wynoszące $U_{EL} = 12$ V dla widocznej elektroluminescencji (tabela 39). Najniższą wartość intensywności EL wykazywała dioda, w której imina **AzTh-5** pełniła rolę gościa warstwy aktywnej o 15 % wag. jej zawartości oraz zaobserwowano spadek intensywności EL powyżej 21 V, czyli degradację diody (rysunek 77b).

Zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem zawartości związku **AzTh-8** w warstwie aktywnej diody (PVK:PBD:**AzTh-8** 2wt % \rightarrow PVK:PBD:**AzTh-8** 15wt % \rightarrow **AzTh-8**) widoczne jest batochromowe przesunięcie maksimum pasma elektroluminescencji (λ_{EL}) (608 nm \rightarrow 631 nm \rightarrow 640 nm). Wykorzystanie matrycy pozwoliło na otrzymanie elektroluminescencji z λ_{EL} położonym w zakresie odpowiadającym różnym barwom.

Poziomy energii HOMO oraz LUMO azometin **AzTh** znajdowały się odpowiednio wyżej i niżej poziomów energii orbitali molekularnych PVK i PBD, tak jak w przypadku azometin opisywanych we wcześniejszym podrozdziale (rysunek 78).



Rysunek 78. Wartości energii HOMO oraz LUMO wybranych imin **AzTh** z dwoma wiązaniami iminowymi, PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al ^[32,232].

Takie umiejscowienie orbitali może wskazywać na dominowanie mechanizmu pułapkowania ^[34,255]. Przy czym, jak już wspomniano w procesie rekombinacji

w OLED procesy przeniesienia energii oraz mechanizm pułapkowania ładunków mogą ze sobą współistnieć [256]. Zaobserwowano również konieczność zasilania diod wyższym napięciem w przypadku 15 % wag. zawartości imin w matrycy w celu otrzymania emisji (tabela 39). Prawdopodobnie, występowanie dużej ilości pułapek nośników ładunku utrudnia ich transport i zwiększa tym samym napięcie minimalne dla widocznej EL. Występowanie zbyt dużej ilości pułapek ładunków, mogło spowodować wygaszenie stanu wzbudzonego oraz redukcję elektroluminescencji [19]. Wzrost zawartości imin w matrycy PVK : PBD mógł powodować efektywniejszy transfer energii, poprzez zmniejszenie odległości między azometiną a matrycą, a co za tym idzie zwiększeniem prawdopodobieństwa przekazania energii cząsteczce emitera. W takim wypadku, może zachodzić mechanizm wymienny przeniesienia energii (dla zachowanego warunku odległości), może również prowadzić do efektu wygaszania stężeniowego stanów wzbudzonych, agregacji lub zwiększenia ilości pułapek, a w konsekwencji zmniejszenia wydajności EL. W celu lepszego zrozumienia zachodzących procesów w prezentowanych przyrządach konieczne są dalsze badania.

Odnotowano batochromowe przesunięcia λ_{EL} względem λ_{em} , o czym pisano we wcześniejszych podrozdziałach (4.1.5. i 4.2.1.6).

Porównano azometiny symetryczne **AzTh-5** – **AzTh-8** z ich niesymetrycznymi odpowiednikami (**AzTh-1** – **AzTh-4**, omawiane w podrozdziale 4.2.1.6.). Nie zarejestrowano widma EL dla diody z azometiną **AzTh-5** (dwa podstawniki fluorenowe) pełniącą rolę samodzielnej warstwy aktywnej, gdzie dla azometiny z jednym podstawnikiem fluorenowym (**AzTh-1**) otrzymano widmo EL z $\lambda_{EL} = 652$ nm. W przypadku iminy **AzTh-5**, będącej komponentem warstwy aktywnej, odnotowano hipsokromowe przesunięcie λ_{EL} dla 2 % wag. zawartości w PVK : PBD (o 10 nm), a zbliżone dla 15 % wag. zawartości (różnica 5 nm) oraz mniejszą wartość intensywności EL, względem niesymetrycznego odpowiednika **AzTh-1**. Obecność dwóch podstawników N-fenylopirolidynowych (**AzTh-8**) pozwoliła na uzyskanie widma EL dla trzech przyrządów w zakresie barwy pomarańczowej i czerwonej, natomiast w przypadku związku **AzTh-4** (jeden podstawnik N-fenylopirolidynowy), tylko jego 15 % wag. rozproszenie w matrycy pozwoliło o na uzyskanie widma EL o mniejszej intensywności i batochromowym przesunięciu (o 19 nm). Przyrządy zawierające symetryczne odpowiedniki wykazywały niższe wartości napięcia minimalnego dla widocznej elektroluminescencji.

4.2.2.6. Podsumowanie

Podsumowując, iminy **AzTh-5** – **AzTh-8**:

- charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną z $T_{5\%}$ powyżej 230 °C i temperaturami topnienia (powyżej 120 °C) z możliwością ich amorfizacji. Iminę **AzTh-9** z podstawnikami pochodnej karbazolu otrzymano jako związek amorficzny z bardzo wysoką T_g (powyżej 180 °C),
- ulegały elektrochemicznemu utlenianiu i redukcji oraz wykazywały niskie wartości przerwy energetycznej (poniżej 2,00 eV). Wyższą wartość E_g otrzymano jedynie dla iminy z podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**; $E_g = 2,39$ eV),
- posiadały absorpcję w szerokim zakresie w badanych mediach ($\lambda_{maks} = 548 - 241$ nm) oraz zdolność do emisji światła z zakresu niebieskiego. Obecność dwóch podstawników fenylo(etynylofenylowych) (**AzTh-14**) przesunęła widmo PL w stronę światła zielonego w roztworze chloroformu, a podstawników z N-fenylopirolidyną (**AzTh-8**) w stronę światła pomarańczowego i czerwonego w warstwie i blendzie z PMMA. Podstawniki pirenowe (**AzTh-11**) pozwoliły na uzyskanie najwyższej wartości wydajności kwantowej w roztworze NMP ($\Phi_{PL} = 14,3$ %),
- nie wykazały zdolności do elektroluminescencji jako samodzielne warstwy aktywne w diodach o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**AzTh**/Al. Wyjątkiem był przyrząd zawierający azometinę z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**), dla którego otrzymano λ_{EL} w zakresie barwy czerwonej. Widma elektroluminescencji diod typu gość – gospodarz otrzymano w zakresie barwy żółtej, pomarańczowej i czerwonej., za wyjątkiem diod zawierających iminy **AzTh-6**, **AzTh-7** i **AzTh-10**. Najbardziej obiecującym związkiem do dalszych badań jest imina **AzTh-8**, gdzie dla przyrządów ją zawierających odnotowano EL o najwyższej intensywności ($I_{ELmaks} = 46952$ zliczenia; $U_{ELmaks} = 25$ V).

4.3. Azometinoimidy

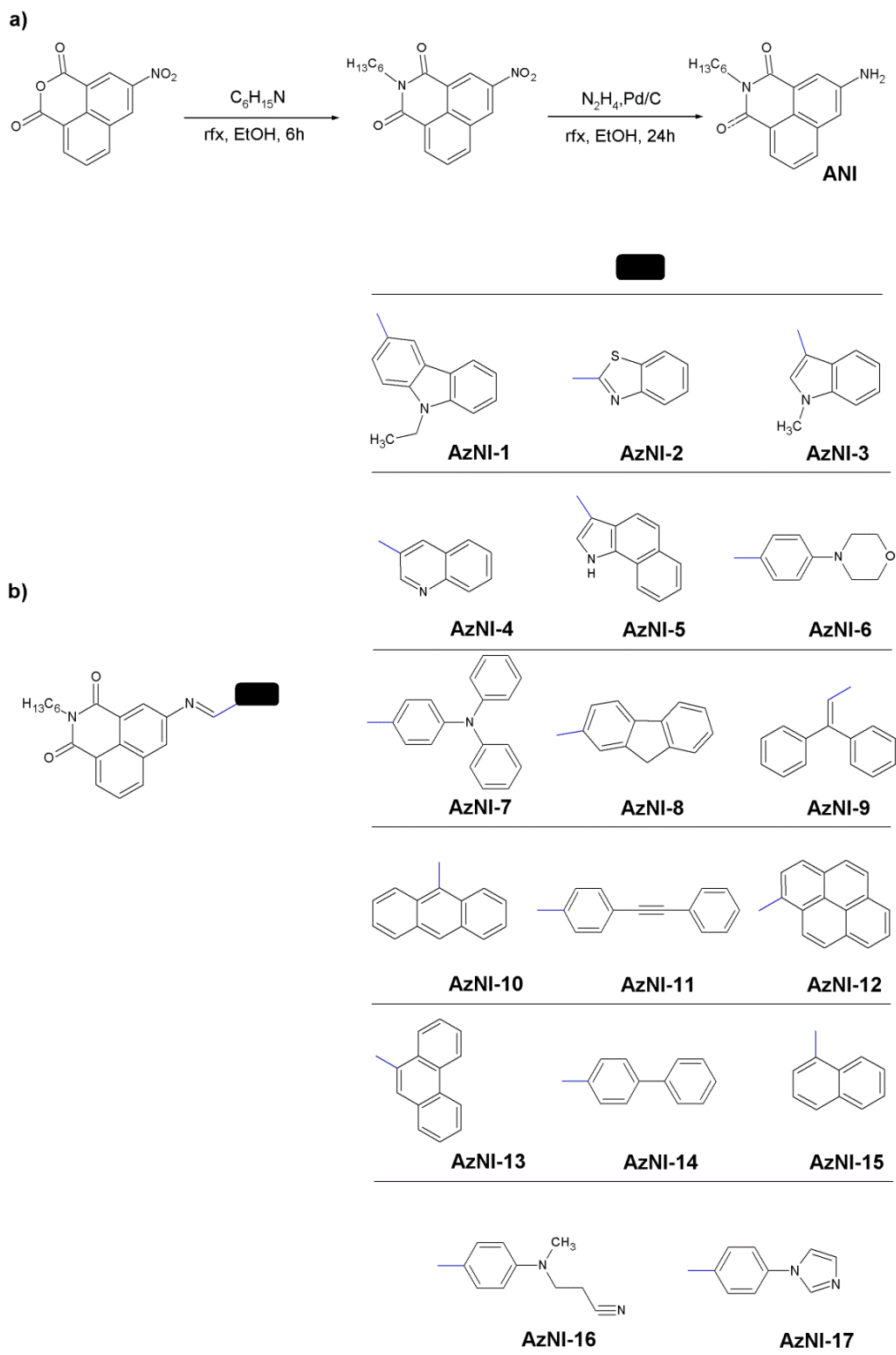
W ramach rozprawy doktorskiej otrzymano dwadzieścia związków małowcząsteczkowych zawierających jedno wiązanie iminowe i pierścień imidowy oraz dwa wiązania iminowe i dwa pierścienie imidowe (**AzNI** oraz **AzDNI**). Pierścienie imidowe stanowią półprzewodniki typu *n*, a związki je zawierające charakteryzują się wysoką odpornością termiczną, chemiczną i oksydacyjną oraz zdolnościami do samoorganizacji [201,203]. Na ich właściwości można wpływać rodzajem podstawnika przy atomie azotu lub w szerszym zakresie, poprzez modyfikację pierścienia naftalenowego imidu [207]. W niniejszej rozprawie doktorskiej modyfikowano właściwości fizykochemiczne azometinoimidów poprzez zmianę rodzaju podstawnika przy wiązaniu iminowym przyłączone do pierścienia naftalenowego w pozycji 3-C.

Syntezę azometinoimidów rozpoczęto od otrzymania 3-amino-1,8-naftalimidu wg przepisu literaturowego [224]. Substratem wyjściowym był bezwodnik 3-nitro-1,8-naftalenowy, który poddano reakcji z heksyloaminą w etanolu i temperaturze 60 °C przez 6 godzin otrzymując N-heksylo-3-nitro-1,8-naftalimid. Następnie, przeprowadzono redukcję grupy nitrowej (-NO₂) N-heksylo-3-nitro-1,8-naftalimidu do grupy aminowej (-NH₂) z wykorzystaniem hydrazyny oraz palladu na węglu (Pd/C) prowadząc reakcję w etanolu przez 24 godziny w temperaturze 60 °C (rysunek 79a).

4.3.1. Azometinoimidy z jednym wiązaniem iminowym

4.3.1.1. Synteza i charakterystyka strukturalna

Otrzymaną aminę **ANI** kondensowano z aldehydami: 9-etyl-3-karbazolokarboksyaldehydem, benzotiazolo-2-karboksaldehydem, 1-metylindolo-3-karboksyaldehydem, 3-chinolinokarboksyaldehydem, 1H-benzo-[g]indol-3-karboksyaldehydem, 4-(4-morfolinyl)benzaldehydem, 4-(bifenyloamino)benzaldehydem, fluoreno-2-karboksyaldehydem, 3,3-bifenylo-2-propenalem, 9-antracenokarboksyaldehydem, 4-[fenylo(etynylofenylo)]benzaldehydem, 1-pirenokarboksyaldehydem, 9-fenantrenokarboksyaldehydem, 4-bifenylobenzaldehydem, 1-naftaldehydem, 4-[(2-cyanoetylo)metylamino]benzaldehydem oraz 4-(1H-imidazolo-1-yl)benzaldehydem. Budowę chemiczną syntezowanych azometinoimidów przedstawiono na rysunku 79b. Związki o oznaczeniu **AzNI-1** – **AzNI-7** opublikowano w pracy [228].



Rysunek 79. (a) Schemat reakcji otrzymywania aminy **ANI** oraz (b) budowa chemiczna azometinoimidów **AzNI-1 – AzNI-17**.

Reakcję kondensacji prowadzono w stosunku równomolowym w metanolu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. W przypadku reakcji z 4-

(bifenyloamino)benzaldehydem po 2 godzinach dodano katalityczne ilości kwasu trifluorooctowego (TFA). Związki otrzymano poprzez przesączenie powstałego osadu, jako jasnożółte (**AzNI-2**, **AzNI-4**, **AzNI-8**, **AzNI-9**, **AzNI-11** – **AzNI-16**) lub żółte (**AzNI-1**, **AzNI-3**, **AzNI-5** – **AzNI-7**, **AzNI-10**, **AzNI-17**) ciała stałe.

Budowę chemiczną aminy **ANI** potwierdzono obserwując sygnał protonów grupy aminowej (-NH₂) na widmie ¹H NMR jako singlet przy 5,97 ppm oraz sygnały protonów grupy -CH₂- odpowiednio jako multiplety w zakresach 4,05 – 3,96 ppm, 1,65 – 1,56 ppm i 1,39 – 1,29 ppm oraz sygnał grupy -CH₃, jako tryplet przy 0,84 ppm. Na widmie FTIR pasma absorpcyjne od drgań rozciągających grupy aminowej obserwowano przy 3469 cm⁻¹ oraz 3367 cm⁻¹ (symetryczne i niesymetryczne N-H), natomiast pochodzące od drgań deformacyjnych N-H przy 1624 cm⁻¹. Pasma absorpcyjne pochodzące od niesymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania -C=O w pierścieniu imidowym obserwowano przy 1691 cm⁻¹ oraz 1649 cm⁻¹.

Na widmach ¹H NMR azometinoimidów nie obserwowano sygnałów protonów od grupy aldehydowej (-CHO) oraz aminowej (-NH₂). Sygnał protonu grupy iminowej (-CH=N-) obserwowano jako singlet w zakresie 10,05 – 8,09 ppm, z największym przesunięciem w stronę większych częstości dla związku **AzNI-10** (podstawnik antracenyowy). Sygnał protonu grupy iminowej dla związku **AzNI-9** zaobserwowano przy 8,09 ppm, co wynika z bliskiej obecności protonu wiązania winylowego (-C=C-) pochodzącego od podstawnika (3,3-bifenyloвого z wiązaniem winylowym). Sygnały protonów grupy -CH₃ pochodzące od podstawnika metyloindolu w związku **AzNI-3** obserwowano przy 3,93 ppm, natomiast sygnał protonów grupy metylowej związku **AzNI-1** pochodzący od podstawnika pochodnej karbazolu obserwowano jako multiplet w zakresie 1,42 – 1,26 ppm razem z sygnałem protonów grupy metylowej pochodzącym od podstawnika przy atomie azotu w pierścieniu naftalenowym. Ponadto, sygnał protonów grupy -CH₂ podstawnika pochodnej karbazolu obserwowano przy 4,53 ppm. Zarejestrowano sygnały protonów grup metylenowych występujących w strukturze N-fenylo-morfoliny w związku **AzNI-6** jako multiplet w zakresie 3,88 – 3,66 ppm oraz dla związku **AzNI-8** (podstawnik fluorenowy) również jako multiplet w zakresie 4,15 – 4,03 ppm razem z sygnałem protonów grupy metylenowej podstawnika przy atomie azotu w pierścieniu naftalenowym. Sygnały protonów grupy -CH₃ oraz -CH₂- podstawnika N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminowego (**AzNI-16**) otrzymano odpowiednio przy 2,80 ppm, 3,08 ppm oraz 3,81 ppm. W przypadku

związków z podstawnikiem antracenowym (**AzNI-10**) i naftalenowym (**AzNI-15**) sygnał protonu wiązania iminowego był słabiej ekranowany dla związku z podstawnikiem antracenowym.

Na widmach FTIR pasmo absorpcyjne wiązania iminowego znajdowało się przy niższych częstotliwościach dla azometinoimidu **AzNI-10**, co może świadczyć o lepszym stopniu koniugacji dla tego związku ^[138]. Na widmach FTIR pasmo absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grupy iminowej zaobserwowano w zakresie 1656 – 1601 cm^{-1} . Obecność drgań wiązania $\text{-C}\equiv\text{C-}$ w podstawniku fenylo(etynylofenylowym) (**AzNI-11**) odnotowano przy 2213 cm^{-1} , a pasmo absorpcyjne drgań rozciągających wiązania $\text{-C}\equiv\text{N}$ podstawnika N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminowego (**AzNI-16**) przy 2246 cm^{-1} . Pasma absorpcyjne drgań rozciągających wiązania -C=O w pierścieniu imidowym obserwowano w zakresie 1702 – 1655 cm^{-1} oraz pasma absorpcyjne grup alifatycznych w zakresie 2958 – 2831 cm^{-1} .

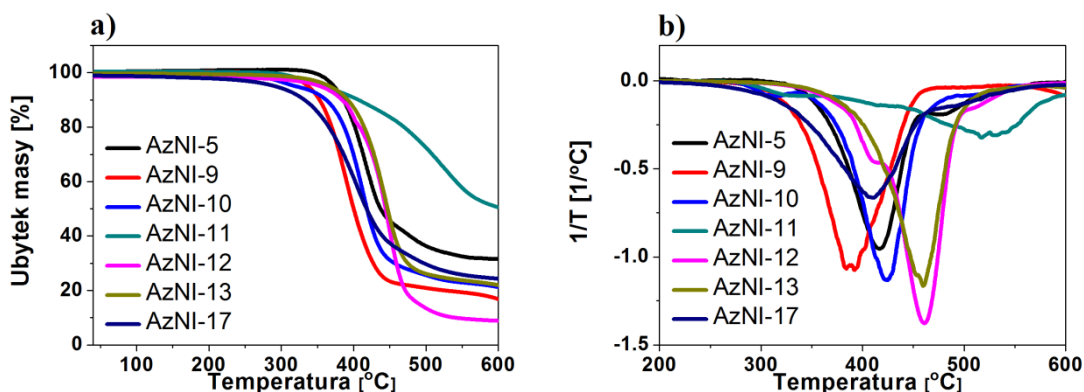
Wykazano dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi a otrzymanymi wartościami procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu dla badanych azometinoimidów **AzNI**.

Otrzymane azometinoimidy były rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w chloroformie, dichlorometanie, NMP oraz DMF. Związki zawierające pochodną karbazolu (**AzNI-1**), N-fenylo(morfolinę) (**AzNI-6**) oraz piren (**AzNI-12**) rozpuszczały się w DMF po ogrzaniu, w przypadku DMSO związek z podstawnikiem benzoindolowym (**AzNI-5**) jako jedyny nie wymagał ogrzewania w celu rozpuszczenia.

4.3.1.2. Właściwości termiczne

Krzywe termogravimetryczne oraz termogramy DSC wybranych azometinoimidów przedstawiono na rysunku 80 i rysunku 81. Wyniki z przeprowadzonych badań właściwości termicznych zebrano w tabeli 40.

Azometinoimidy z podstawnikiem N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminowym (**AzNI-16**) oraz z N-fenyloimidazolem (**AzNI-17**) wykazywały temperatury 5 % ubytku masy odpowiednio przy 283 °C i 288 °C, dla pozostałych związków $T_{5\%}$ wynosiła powyżej 310 °C (rysunek 80; tabela 40). Najwyższą temperaturę $T_{5\%}$ zarejestrowano dla azometinoimidu z podstawnikiem pirenu (**AzNI-12**; $T_{5\%} = 372$ °C).



Rysunek 80. (a) Krzywe termograwimetryczne oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym.

Azometinoimidy charakteryzowały się jednostopniowym lub dwustopniowym (AzNI-1, AzNI-2, AzNI-16) przebiegiem rozkładu termicznego z największą pozostałością w 600 °C azometinoimidu z podstawnikiem fenylo(etynylofenylowym) (AzNI-11).

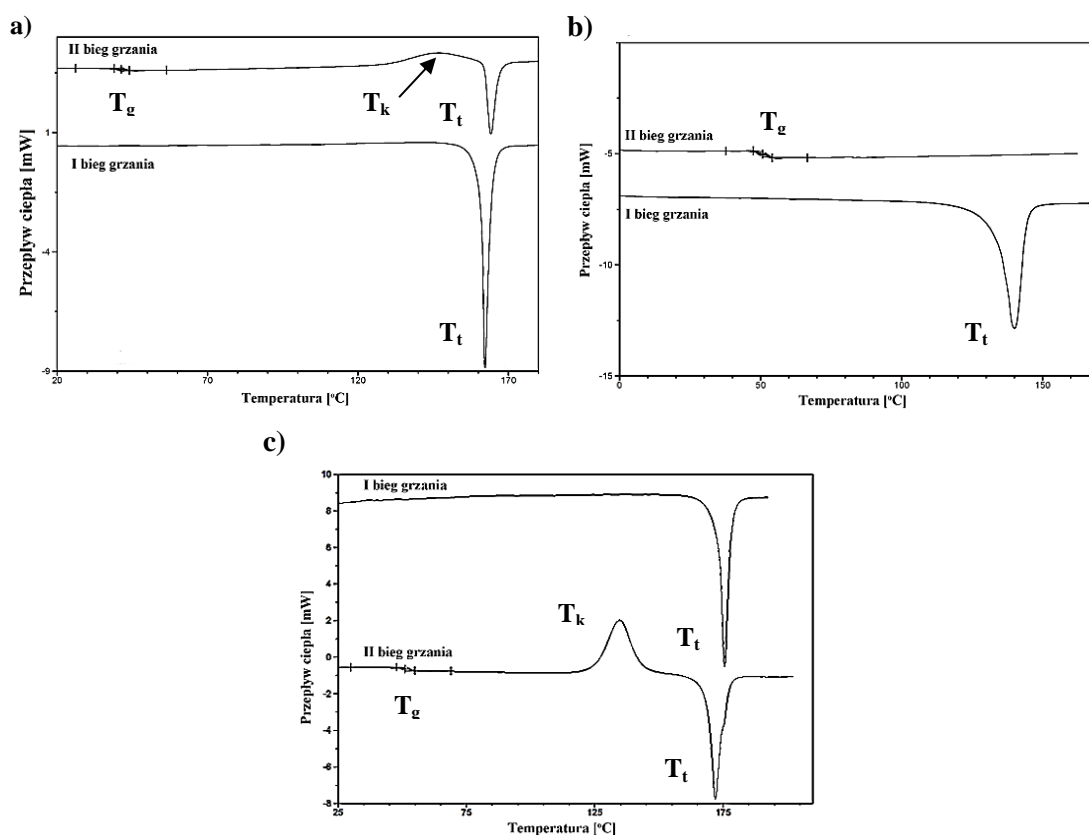
Tabela 40. Właściwości termiczne azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym.

Nazwa	TGA			DSC			
	T _{5%} ^a [°C]	T _{maks} ^b [°C]	Pozost. w 600°C [%]	T _t ^c [°C]	T _g ^d [°C]	T _k ^d [°C]	T _t ^d [°C]
AzNI-1	363	436;494	21	117	55	nw	nw
AzNI-2	366	403;480	12	173	35	110	171
AzNI-3	361	422	11	136	47	nw	nw
AzNI-4	366	435	16	138	28	nw	nw
AzNI-5	345	389	31	238	nw	nw	236
AzNI-6	362	402	17	162	41	146	164
AzNI-7	368	460	14	147	51	nw	nw
AzNI-8	338	412	12	160	41	nw	nw
AzNI-9	337	388	17	143	35	nw	nw
AzNI-10	322	411	21	175	51	135	172
AzNI-11	359	527	42	151	29	90	151
AzNI-12	372	460	10	182	58	nw	nw
AzNI-13	365	460	22	164	51	nw	nw
AzNI-14	318	387	15	132	26	120	131
AzNI-15	312	380	11	145	23	nw	nw
AzNI-16	283	301;407	10	158	24	127	160
AzNI-17	288	408	23	154	53	nw	nw

^aT_{5%} – temperatura 5% ubytku masy. ^bT_{maks} – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. ^cTemperatura topnienia z pierwszego biegu grzania. ^dTemperatury odczytane z drugiego biegu grzania: T_g - temperatura zeszklenia, T_k - temperatura zimnej krystalizacji, T_t - temperatura topnienia. Pomiary wykonano w atmosferze azotu. nw- nie wykryto.

Analizując wpływ budowy podstawnika na 5 % ubytek masy azometinoimidów **AzNI-6**, **AzNI-11**, **AzNI-14**, **AzNI-16** i **AzNI-17** zaobserwowano, iż obecność N-fenylmorfoliny pozwoliła uzyskać najwyższą $T_{5\%}$ (362 °C). Obecność dodatkowego pierścienia benzenowego lub wiązania $-C\equiv C-$, również podwyższyła $T_{5\%}$ w stosunku do **AzNI-10** (podstawnik antracenyowy) i **AzNI-11** (podstawnik fenyl(etynylofenyloowy)) z **AzNI-15** (podstawnik 1-naftalenowy) i **AzNI-14** (podstawnik bifenyloowy) odpowiednio o 10 °C i 49 °C. Ponadto, obecność podstawnika benzoindolowego (**AzNI-5**) obniżyła $T_{5\%}$ o 15 °C w porównaniu z iminą z podstawnikiem metyloindolowym (**AzNI-3**). Zaobserwowano dla azometinoimidów z podstawnikiem bifenylowym (**AzNI-14**) i podstawnikiem 1-naftalenowym (**AzNI-15**) zbliżone wartości $T_{5\%}$ oraz temperatury maksimum rozkładu (tabela 40). Wśród azometinoimidów z podstawnikami z pierścieniami skondensowanymi (**AzNI-10**, **AzNI-12**, **AzNI-13**) najkorzystniej na $T_{5\%}$ wpłynęła obecność pirenu, podwyższając ją o 50 °C względem antracenu i 7 °C względem fenantrenu.

Azometinoimidy otrzymano jako związki krystaliczne z temperaturą topnienia w zakresie 238 – 117 °C, odczytaną z termogramów DSC (rysunek 81; tabela 40).



Rysunek 81. Termogramy DSC (a) **AzNI-6**, (b) **AzNI-7** i (c) **AzNI-10** otrzymanych azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym.

Podczas drugiego cyklu grzania odnotowano temperatury zeszklenia (T_g) w zakresie 58 – 23 °C, za wyjątkiem azometinoimidu z podstawnikiem benzoindolowym (**AzNI-5**) (tabela 40). Azometinoimid **AzNI-5** podczas drugiego cyklu grzania wykazywał jedynie endotermę topnienia ($T_t = 236$ °C). Uzyskanie temperatury topnienia w pierwszym i drugim cyklu grzania wskazują, iż podstawnik benzoindolowy może ograniczać możliwość konwersji z fazy krystalicznej w fazę amorficzną, ponieważ dla pozostałych podstawników prezentowanych w dysertacji odnotowano temperatury zeszklenia ^[228]. Najwyższą wartość temperatury zeszklenia otrzymano dla azometinoimidu z podstawnikiem pirenowym (**AzNI-12**), natomiast najniższą dla **AzNI** z podstawnikiem naftalenowym (**AzNI-15**). Związki z benzotiazolem (**AzNI-2**), N-fenyломorfoliną (**AzNI-6**), antracenenem (**AzNI-10**), fenylo(etynylofenylem) (**AzNI-11**), bifenylem (**AzNI-14**) oraz N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**) podczas dalszego ogrzewania wykazywały egzotermę T_k i następnie endotermę topnienia (T_t) (rysunek 81).

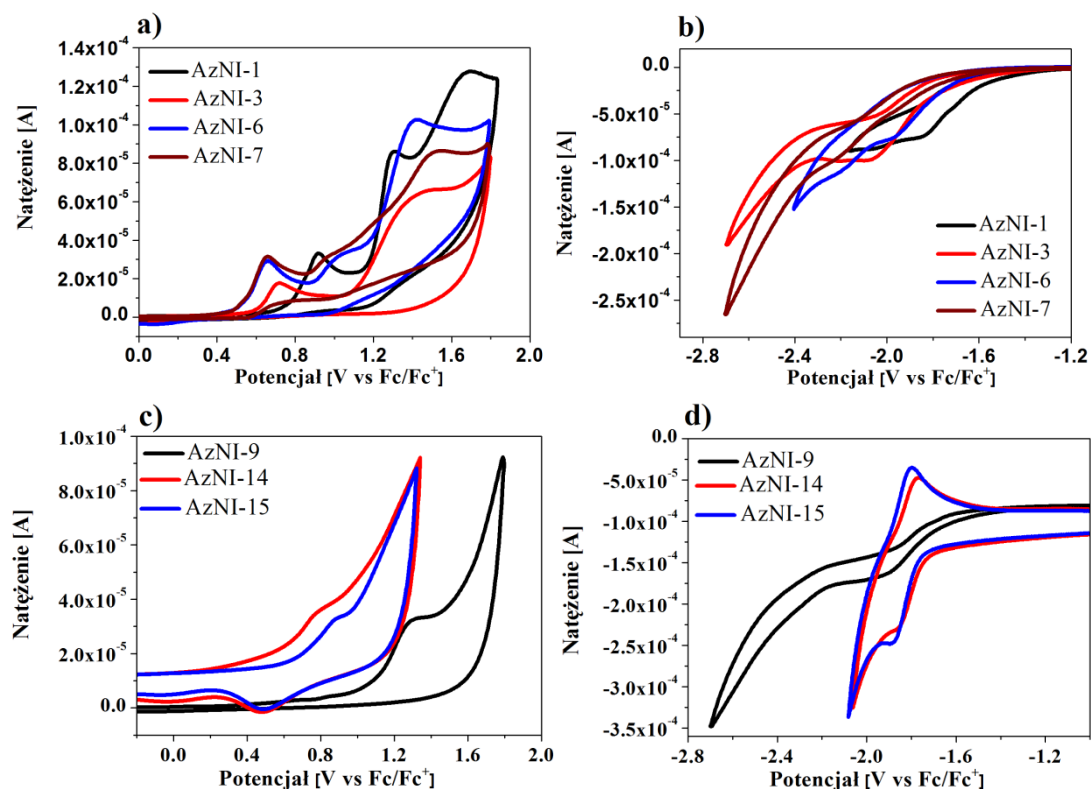
Zbliżoną wartość temperatury zeszklenia dla związku **AzNI-7** ($T_g = 51$ °C) zawierającego dwa wiązania winylowe pomiędzy 1,8-naftalimidem a trifenyloaminą, podstawioną w pozycji 4-C opisał zespół Grazulevisiusa ($T_g = 56$ °C) ^[271].

Porównując azometinoimidy **AzNI-6**, **AzNI-11**, **AzNI-14**, **AzNI-16** i **AzNI-17** zaobserwowano, iż obecność N-fenyломorfoliny (**AzNI-6**), tak jak w przypadku $T_{5\%}$, pozwoliła uzyskać najwyższą wartość T_t . Natomiast, obecność N-fenyloimidazolu (**AzNI-17**) podwyższyła wartość temperatury zeszklenia przy jednoczesnym braku tendencji do krystalizacji w badanym zakresie pomiarowym. Obecność podstawnika antracenenowego (**AzNI-10**) oraz fenylo(etynylofenyloвого) (**AzNI-11**) wpłynęła korzystnie na wartości T_t oraz T_g , podwyższając je w porównaniu z podstawnikiem naftalenowym (**AzNI-15**) i bifenylowym (**AzNI-14**), dodatkowo **AzNI-15** nie wykazywał tendencji do krystalizacji. Porównując obecność podstawnika benzoindolowego (**AzNI-5**) i metyloindolowego (**AzNI-3**), to stwierdzono, że podstawnik metyloindolowy obniżył T_t o 102 °C i umożliwił konwersję w fazę amorficzną ($T_g = 41$ °C). **AzNI** z pierścieniami skondensowanymi wykazywały zbliżone wartości T_t (różnica ok. 18 °C), a nawet identyczne wartości T_g dla podstawnika antracenenowego (**AzNI-10**) i fenantrenowego (**AzNI-13**). Obecność pirenu podwyższyła T_g o 7 °C.

Podsumowując, azometinoimidy wykazywały wysoką stabilność termiczną ($T_{5\%} > 280\text{ }^{\circ}\text{C}$). **AzNI** otrzymano jako związki krystaliczne z możliwością przekształcenia w fazę amorficzną, za wyjątkiem **AzNI** z podstawnikiem benzoindolowym. Otrzymano niskie wartości temperatury zeszklenia ($T_g < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), co sugeruje, że nie mogą być stosowane w przyrządach optoelektronicznych w formie amorficznej.

4.3.1.3. Właściwości elektrochemiczne

Otrzymane azometinoimidy były aktywne elektrochemicznie z nieodwracalnym procesem utleniania oraz nieodwracalnym lub *quasi*-odwracalnym procesem redukcji. Przykładowe woltamogramy CV przedstawiono na rysunku 82, a wyniki z przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych zebrano w tabeli 41.



Rysunek 82. Woltamogramy CV procesu (a,c) utleniania oraz (b,d) redukcji wybranych azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym (Pt; $v = 0,1\text{V/s}$; $0,1\text{ mol/dm}^3\text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ w CH_2Cl_2).

Proces redukcji badanych azometinoimidów związany jest z redukcją elektroakceptorowego ugrupowania 1,8-naftalimidu. Redukcja ugrupowania 1,8-naftalimidu (redukcja $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{C}=\text{O}^-$) w związkach **AzNI** zachodziła w zakresie $-2,04 - -1,40\text{ V}$ z utworzeniem anionorodnika (tabela 41) ^[228].

Tabela 41. Potencjały utleniania i redukcji azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.

Nazwa	$E_{\text{red(onset)}}$ [V]	$E_{\text{utl(onset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	E_g [eV]
AzNI-1	-1,64	0,71	-3,46	-5,81	2,35
AzNI-2	-1,50	0,74	-3,60	-5,84	2,24
AzNI-3	-1,79	0,59	-3,31	-5,69	2,38
AzNI-4	-1,66	0,59	-3,44	-5,69	2,25
AzNI-5	-1,40	0,61	-3,70	-5,71	2,01
AzNI-6	-1,64	0,49	-3,46	-5,59	2,13
AzNI-7	-2,04	0,48	-3,06	-5,58	2,52
AzNI-8	-1,98	0,90	-3,12	-6,00	2,88
AzNI-9	-1,61	0,99	-3,49	-6,09	2,60
AzNI-10	-1,26	0,66	-3,84	-5,76	1,92
AzNI-11	-1,61	0,64	-3,49	-5,74	2,25
AzNI-12	-1,33	0,81	-3,77	-5,91	2,14
AzNI-13	-1,58	0,76	-3,52	-5,86	2,34
AzNI-14	-1,73	0,55	-3,37	-5,65	2,28
AzNI-15	-1,75	0,66	-3,35	-5,76	2,41
AzNI-16	-1,52	0,45	-3,58	-5,55	1,97
AzNI-17	-1,26	0,69	-3,84	-5,79	1,95

IP=-5,1- $E_{\text{utl(onset)}}$, EA=-5,1- $E_{\text{red(onset)}}$, $E_g = E_{\text{utl(onset)}} - E_{\text{red(onset)}}$. Rozpuszczalnik: CH₂Cl₂, elektrolit: Bu₄NPF₆. Elektroda platynowa (Pt) jako elektroda pracująca.

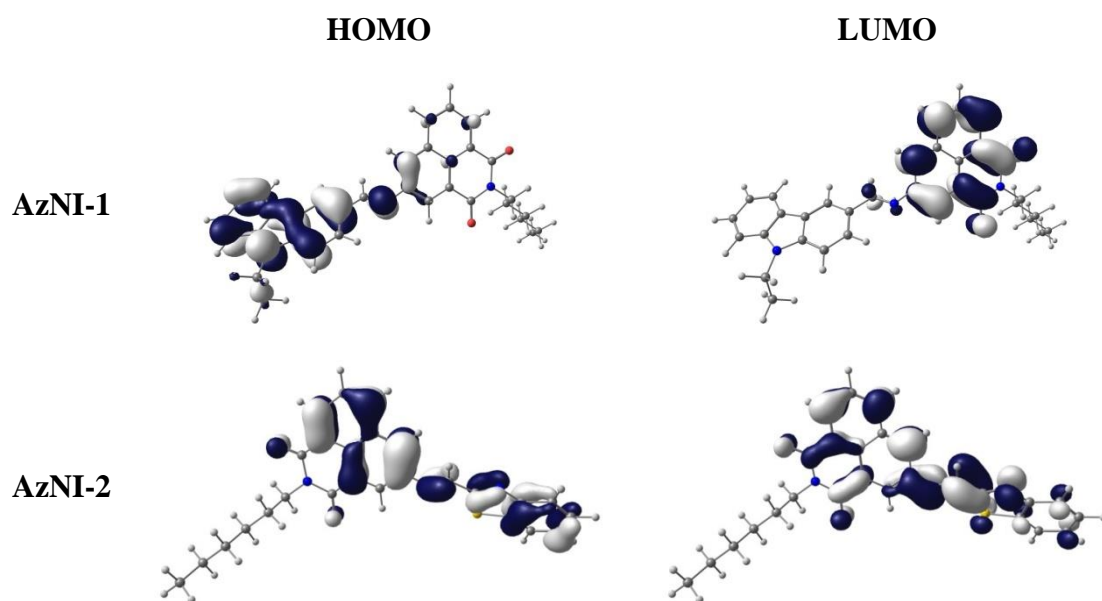
Redukcja samodzielnego ugrupowania 1,8-naftalimidu odczytana jako połowa potencjału ($E_{\text{red}}^{1/2}$) została zarejestrowana przy 1,71 V w stosunku do Fc/Fc⁺ przez zespół Weigand [272]. Przesunięcie potencjałów ($E_{\text{red(onset)}}$) świadczy o wpływie charakteru podstawnika przy wiązaniu iminowym na proces redukcji, co związane jest ze strukturą rezonansową cząsteczki. *Quasi*-odwracalny proces redukcji zarejestrowano dla AzNI z benzotiazolem (AzNI-2), chinoliną (AzNI-4), benzoindolem (AzNI-5), bifenylem (AzNI-14) i 1-naftalenem (AzNI-15). W przypadku związków zawierających podstawnik pochodnej karbazolu (AzNI-1), benzotiazolowy (AzNI-2), chinoliny (AzNI-4), N-fenylo-morfolinowy (AzNI-6) oraz N-fenylimidazolowy (AzNI-17) zarejestrowano drugi pik procesu redukcji, poniżej -1,85 V, prawdopodobnie związany z redukcją wiązania iminowego (-CH=N-). Proces redukcji najłatwiej zachodził dla związków z antracenenem (AzNI-10), fenyl(etynylofenylem) (AzNI-11) i imidazolem (AzNI-17), co świadczy o większej skłonności cząsteczki do przyjmowania elektronów (tabela 41) [272].

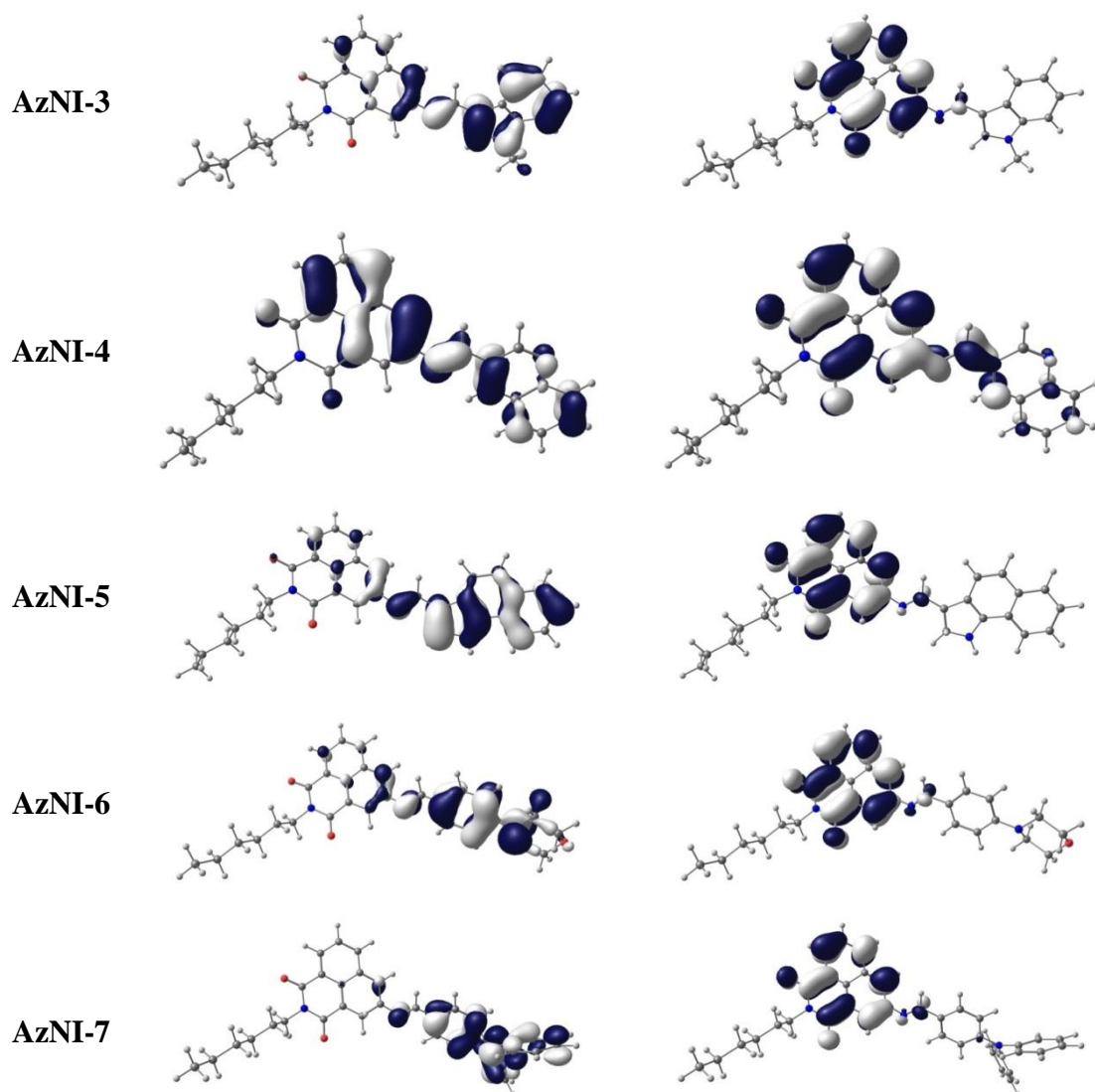
W przypadku utleniania, proces ten zachodził na elektrodonorowych fragmentach cząsteczki, na podstawniku przy wiązaniu iminowym, z utworzeniem kationorodnika. Proces utleniania zachodził najłatwiej (przy mniejszym potencjale) dla związków z N-

fenylo morfoliną (**AzNI-6**), tryfenyloaminą (**AzNI-7**) i N-fenyl(2-cyanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**), co może świadczyć o silniejszym elektrodonorowym charakterze tych podstawników. Zachodzenie procesu utleniania przy większym potencjale odnotowano dla związków z fluorenem (**AzNI-8**) i 3,3-bifenylem z wiązaniem winylowym (**AzNI-9**) (tabela 41). Zarejestrowano trzy nieodwracalne piki utleniania dla związku z pochodną karbazolu (**AzNI-1**), gdzie pik przy potencjale $E_{\text{utl}} = 1,22 \text{ V}$, można przypisać procesowi utleniania karbazolu (rysunek 82a) ^[269]. Związek z tryfenyloaminą (**AzNI-7**) podczas procesu utleniania może ulegać dimeryzacji, co skutkuje otrzymaniem złożonych woltamogramów ^[273]. Proces dimeryzacji może również zachodzić dla podstawnika metyloindolu (**AzNI-3**) ^[274].

Porównując azometinoimidy **AzNI-6**, **AzNI-11**, **AzNI-14**, **AzNI-16** i **AzNI-17**, obecność podstawnika z N-fenylimidazolem (**AzNI-17**) pozwoliła na łatwiejsze zachodzenie (przy niższym potencjale) procesu redukcji, natomiast obecność podstawnika N-fenyl(2-cyanoetylo)metyloaminowego (**AzNI-16**) na łatwiejsze zachodzenie procesu utleniania, otrzymując wartości E_g poniżej 2 eV (tabela 41). W przypadku **AzNI** z pierścieniami skondensowanymi (**AzNI-10**, **AzNI-12**, **AzNI-13**), to obecność antracenu (**AzNI-10**) pozwoliła na łatwiejsze zachodzenie reakcji redoks oraz otrzymanie najniższej E_g .

W celu określenia wpływu łańcucha alifatycznego znajdującego się przy azocie pierścienia imidowego na reakcje utleniania i redukcji, przeprowadzono obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem DFT. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO azometinoimidów **AzNI-1** – **AzNI-7** przedstawiono na rysunku 83.





Rysunek 83. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO azometinoimidów **AzNI-1 – AzNI-7**.

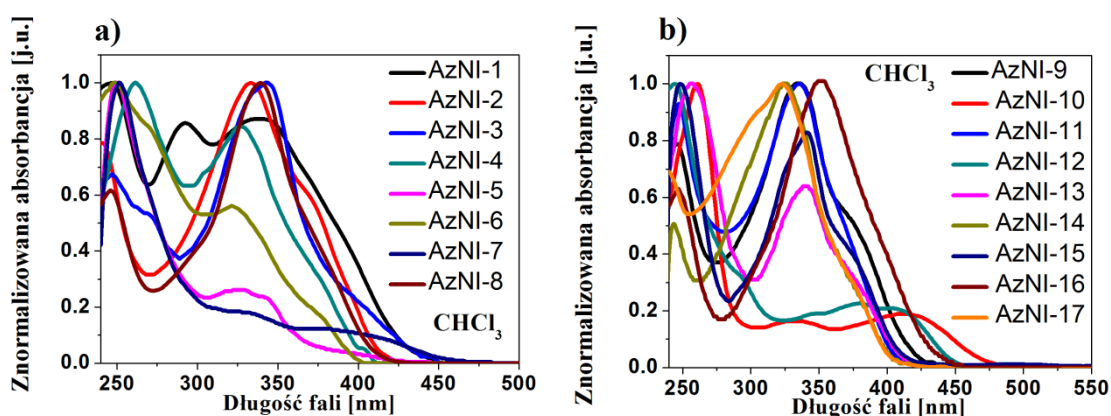
Na podstawie przeprowadzonych obliczeń, można stwierdzić, iż nie obserwuje się wpływu łańcucha alifatycznego znajdującego się przy azocie pierścienia imidowego na procesy utleniania i redukcji, ponieważ, żaden z orbitali nie znajduje się na tym fragmencie cząsteczki. W reakcjach redoks główną rolę odgrywają odpowiednio podstawniki przy wiązaniu iminowym oraz ugrupowanie 1,8-naftalimidu, na tych fragmentach cząsteczki są zlokalizowane orbitale HOMO oraz LUMO. Wyjątkiem są związki z benzotiazolem (**AzNI-2**) i chinoliną (**AzNI-4**), dla których HOMO i LUMO są zlokalizowane na podstawniku oraz na ugrupowaniu 1,8-naftalimidu, odgrywając rolę zarówno w procesie redukcji jak i utleniania. W dalszych planach badawczych jest przeprowadzenie obliczeń DFT dla pozostałych **AzNI**.

Potencjał jonizacji (IP) otrzymano w zakresie -6,09 – -5,55 eV z najniższą wartością dla związku **AzNI-9** (podstawnik 3,3-bifenylowy z wiązaniem winylowym). Powinowactwo elektronowe (EA) otrzymano w przedziale -3,84 – -3,06 eV z najwyższą wartością dla **AzNI-7** (podstawnik trifenyloaminowy).

Wartość przerwy energetycznej (E_g) mieściła się w zakresie 2,88 – 1,92 eV z najniższą E_g dla związku **AzNI-10** (podstawnik antracenyowy) oraz z najwyższą dla związku **AzNI-8** (podstawnik fluorenowy). Niskie wartości przerwy energetycznej (poniżej 3,00 eV) pozwalają na zastosowanie **AzNI** jako elementów przyrządów OLED [247,248].

4.3.1.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis

Azometinoimidy **AzNI** w roztworze CHCl_3 oraz NMP wykazywały absorpcję w dwóch zakresach (rysunek 84). Pasma absorpcji z λ_{maks} w zakresie 276 – 241 nm można przypisać przejściom elektronowym $\pi \rightarrow \pi^*$ w pierścieniu naftalenowym oraz pierścieniach aromatycznych, natomiast pasmo z λ_{maks} w zakresie 347 – 302 nm przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ w jednostce imidowej [228,275] (tabela 42,43).



Rysunek 84. Widma absorpcji azometinoimidów **AzNI** w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Azometinoimidy w roztworze chloroformu oraz NMP wykazywały bardzo zbliżone położenie pasm absorpcji (tabela 42,43). Najbardziej batochromowe przesunięcie pasma odnotowano dla **AzNI-10** (podstawnik antracenyowy) w obu rozpuszczalnikach, a hipsochromowe dla **AzNI-6** (podstawnik z N-fenylomorfoliną) w CHCl_3 i **AzNI-17** (podstawnik z N-fenylimidazolem) w NMP, względem pozostałych związków. Przesunięcie w stronę niższych energii λ_{maks} związku **AzNI-10** może świadczyć o lepszym stopniu koniugacji (co potwierdzono badaniami NMR i FTIR). Dla azometinoimidów z N-fenyl(2-cyanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**) oraz N-

fenyloimidazolem (**AzNI-17**) odnotowano hipsokromowe przesunięcie λ_{maks} (tj. ujemny solwatochromizm) w roztworze NMP względem CHCl_3 , odpowiednio z $\Delta\lambda_{\text{maks}} = 26 \text{ nm}$ i 22 nm (tabela 43). Związki zawierające podstawnik trifenyloaminowy (**AzNI-7**), antracenowy (**AzNI-10**) i pirenowy (**AzNI-12**) wykazywały dodatkowe λ_{maks} przy ok. 380 nm i 410 nm . Pasma absorpcji w CHCl_3 znajdujące się przy $\lambda_{\text{maks}} = 292 \text{ nm}$ można przypisać pochodnej karbazolu (**AzNI-1**) [276]. Odnotowano batokromowe lub zbliżone położenie pasm absorpcji znajdujących się przy większych energiach (λ_{maks} przy ok. 250 nm) w roztworze NMP względem CHCl_3 (tabela 42).

Tabela 42. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometinoimidów **AzNI-1** – **AzNI-8**.

Nazwa	CHCl_3^a		NMP ^a		Warstwa	Blenda PVK:PBD ^d
	$(\epsilon = 4.81)^b$		$(\epsilon = 33.00)^b$			
	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	λ_{maks}
	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	[nm]
AzNI-1	246	3,5	276	18,4	340	310 ^{ug}
	292	3,0	344	8,1		344 ^{ug}
	340	3,0				
AzNI-2	241	3,8	268	15,3	334	310 ^{ug}
	334	4,2	333	8,1		344 ^{ug}
	371 ^{ug}	3,0	370 ^{ug}	4,6		379 ^{ug}
AzNI-3	247	2,8	275	19,8	344	310 ^{ug}
	344	4,3	347*	4,6		344 ^{ug}
AzNI-4	262	1,8	262	2,7	358	310 ^{ug}
	328	1,5	323	2,4		344 ^{ug}
			371 ^{ug}	1,0		
AzNI-5	250	22,3	265 ^{ug}	4,2	326	310 ^{ug}
	326	5,9	330	3,2		344 ^{ug}
	342	5,2	344	3,1		
			401 ^{ug}	0,6		
AzNI-6	249	3,3	343	3,3	344	310 ^{ug}
	322	1,8				344 ^{ug}
AzNI-7	252	24,5	294	1,8	377	310 ^{ug}
	333	4,4	378	2,4		344 ^{ug}
	380	3,0				382
AzNI-8	246	3,1	339	6,6	339	310 ^{ug}
	339	5,2				344 ^{ug}

^a $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. * – wyznaczone z drugiej pochodnej. ^{ug} – ugięcie.

Porównując azometinoimidy **AzNI-6**, **AzNI-11**, **AzNI-14**, **AzNI-16** i **AzNI-17**, obecność podstawnika z N-fenylo morfoliną (**AzNI-6**) najbardziej przesunęła λ_{maks} w stronę fal dłuższych w NMP ($\lambda_{\text{maks}} = 343 \text{ nm}$), a podstawnika N-fenylo(2-

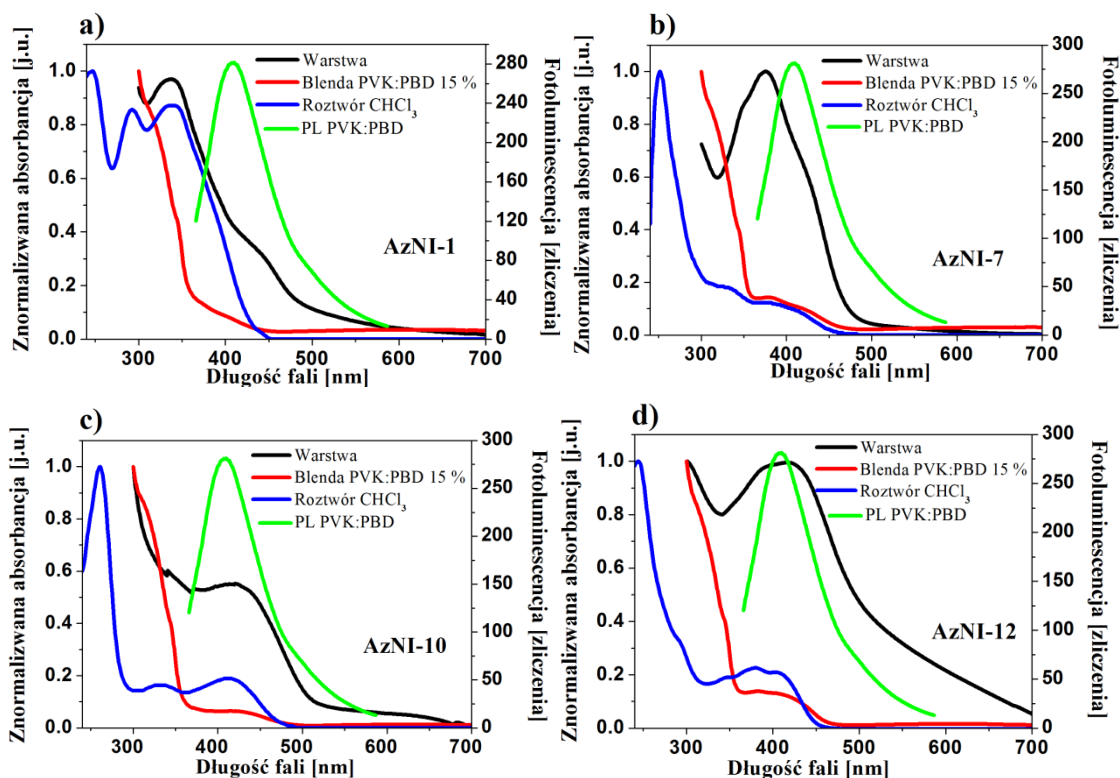
cyjanoetylo)metyloaminowego (**AzNI-16**) w CHCl_3 ($\lambda_{\text{maks}} = 351 \text{ nm}$). Przesunięcia λ_{maks} w stronę fal krótszych w CHCl_3 odnotowano dla związku **AzNI-6** ($\lambda_{\text{maks}} = 322 \text{ nm}$), a w NMP dla **AzNI-17** ($\lambda_{\text{maks}} = 302 \text{ nm}$). Najwyższą wartość molowego współczynnika absorpcji (ϵ) odnotowano dla azometinoimidu **AzNI-17**, w obu roztworach (tabela 43).

Tabela 43. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometinoimidów **AzNI-9** – **AzNI-17**.

Nazwa	CHCl_3^a		NMP ^a		Warstwa	Blenda PVK:PBD ^d
	$(\epsilon = 4.81)^b$		$(\epsilon = 33.00)^b$			
	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	$\epsilon \cdot 10^4^c$	λ_{maks}	λ_{maks}
	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	$[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	[nm]	[nm]
AzNI-9	246	4,3	335	5,2	-	310 ^{ug}
	335	5,3	378 ^{ug}	2,5		344 ^{ug}
	378 ^{ug}	2,8				
AzNI-10	261	14,7	335 ^{ug}	2,0	424	310 ^{ug}
	331	2,5	415	2,3		344 ^{ug}
	413	2,9				425
AzNI-11	247	1,7	335	5,3	356	310 ^{ug}
	335	1,9				344 ^{ug}
AzNI-12	244	7,6	266	4,9	382	310 ^{ug}
	293 ^{ug}	3,1	292	5,0		344 ^{ug}
	346 ^{ug}	1,3	381	0,5		383
	380	1,5	406	4,9		405
	403*	1,4				
AzNI-13	256	9,8	266	13,7	342	310 ^{ug}
	340	6,2	340	1,9		344 ^{ug}
	373 ^{ug}	3,3				
AzNI-14	243	3,8	260	8,4	-	310 ^{ug}
	325	7,5	326	5,4		344 ^{ug}
AzNI-15	247	3,9	261	9,9	-	310 ^{ug}
	340	3,3	339	4,5		344 ^{ug}
	374 ^{ug}	1,6	374 ^{ug}	2,1		
AzNI-16	246	6,3	325	2,5	344	310 ^{ug}
	351	9,8				344 ^{ug}
AzNI-17	324	10,0	302	10,0	328	310 ^{ug} 344 ^{ug}

^a $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. * – wyznaczone z drugiej pochodnej. ^{ug} – ugięcie. nw - nie wykryto. - -brak pomiaru.

Na widmach elektronowych warstw obserwowano jedno, wyraźnie wykształcone, pasmo absorpcji z λ_{maks} w zakresie 424 – 326 nm (rysunek 85). W warstwie największe przesunięcie λ_{maks} w stronę mniejszych energii, obserwowano dla związku z antarcenem (**AzNI-10**), w stronę większych energii dla związku z benzoindolem (**AzNI-5**) (rysunek 85c; tabela 43).



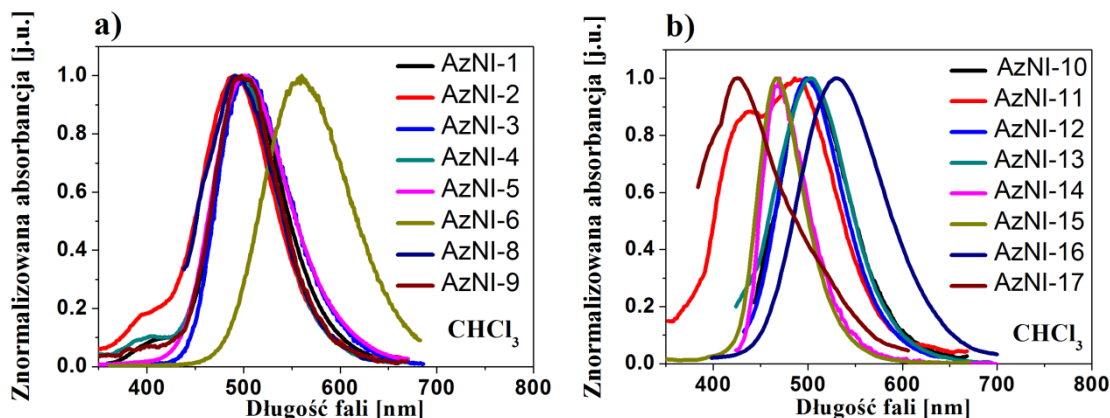
Rysunek 85. Widma absorpcji wybranych azometinoimidów warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 340$ nm).

Zaobserwowano zbliżone lub typowe batochromowe przesunięcia λ_{maks} dla warstw w odniesieniu do roztworu chloroformu ^[268]. Batochromowe przesunięcia w warstwie, względem $CHCl_3$, obserwowano w przypadku **AzNI** z chinoliną ($\Delta\lambda_{maks} = 30$ nm), N-fenylmorfoliną ($\Delta\lambda_{maks} = 22$ nm), antracenenem ($\Delta\lambda_{maks} = 11$ nm) i fenylo(etynylofenylem) (**AzNI-11**) ($\Delta\lambda_{maks} = 21$ nm). Hipsochromowe przesunięcie odnotowano dla **AzNI** z podstawnikiem benzoindolowym ($\Delta\lambda_{maks} = 16$ nm).

Kolejny etap badań obejmował zarejestrowanie widm UV-Vis związków **AzNI** rozproszonych molekularnie w matrycy PVK : PBD (o zawartości 2 % i 15 % wag. **AzNI**). W tabelach 42 oraz 43 zebrano wyniki dla blend o 15 % wag. zawartości **AzNI**, ponieważ dla blend o 2 % wag. zawartości obserwowano jedynie pochodzące od matrycy PVK : PBD pasma absorpcji (przy $\lambda_{maks} = 331$ nm oraz $\lambda_{maks} = 344$ nm ^[32]). Blendy PVK : PBD o 15 % wag. zawartości wykazywały jedno lub dwa λ_{maks} odpowiadające badanym związkom, w przypadku podstawnika trifenyloaminowego (**AzNI-7**), antracenenowego (**AzNI-10**) i pirenowego (**AzNI-12**) (rysunek 85).

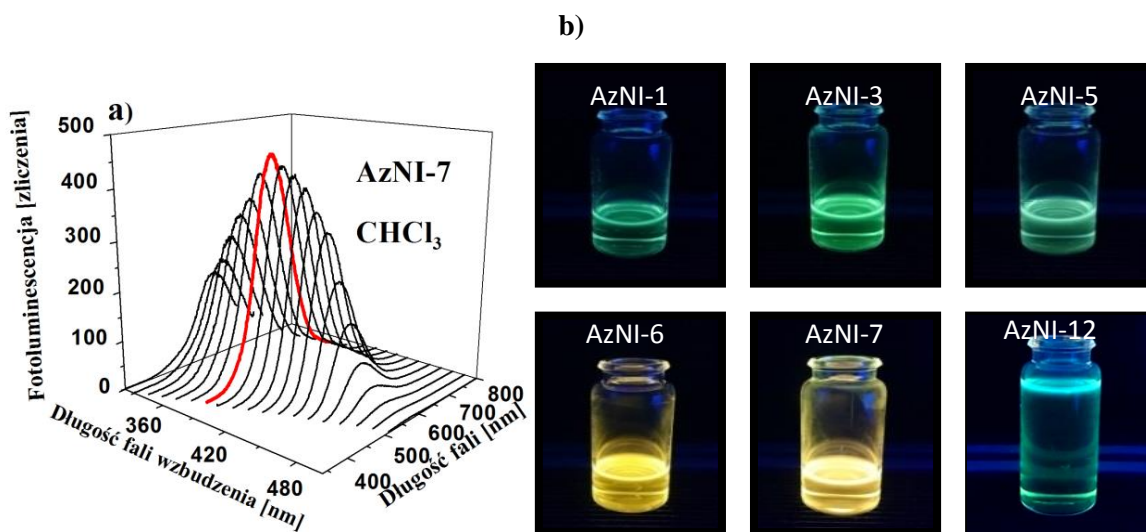
Azometinoimidy wykazały zdolność do emisji światła w roztworze chloroformu oraz NMP w zakresie barw od fioletowej do żółtej ($\lambda_{em} = 577 - 391$ nm). Na rysunku 86 przedstawiono widma emisyjne dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji

w roztworze CHCl_3 , a położenie maksimum pasm emisji (λ_{em}) podczas wzbudzenia różnymi długościami fali (λ_{wzb}) zabrano w tabelach 44 – 46.



Rysunek 86. Widma emisyjne w chloroformie związków **AzNI** dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Zarejestrowano jedno pasmo emisji oraz dwa pasma dla związku **AzNI-17** (podstawnik z N-fenylimidazolem) dla $\lambda_{\text{wzb}} = 330 \text{ nm}$, 340 nm i 370 nm oraz dla związku **AzNI-11** (podstawnik fenilo(etynylofenyloowy)) dla $\lambda_{\text{wzb}} = 310 \text{ nm}$, 330 nm i 340 nm w roztworze CHCl_3 (tabela 45,46). Podczas wzbudzenia światłem ultrafioletowym ($\lambda_{\text{wzb}} = 366 \text{ nm}$) zarejestrowano emisję światła w zakresie barwy niebieskiej związków **AzNI-1** (podstawnik pochodnej karbazolu), **AzNI-3** (podstawnik metyloindolowy), **AzNI-5** (podstawnik benzoindolowy) i **AzNI-12** (podstawnik pirenowy) oraz w zakresie barwy żółtej dla związków **AzNI-6** (podstawnik z N-fenylomorfoliną) i **AzNI-7** (podstawnik tryfenyloaminowy) w chloroformie (rysunek 87b).



Rysunek 87. (a) Trójwymiarowe widmo wzbudzeniowo – emisyjne (3D) związku **AzNI-7** ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) oraz (b) zdjęcia związków **AzNI** podczas wzbudzenia lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w chloroformie.

Tabela 44. Właściwości PL azometinoimidów AzNI-1 – AzNI-6.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]				
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])				
		310	330	340	370	400
AzNI-1	CHCl ₃ ^a	501	501	501	501 (2,1)	501
	NMP ^a	544	544	544	548	524(524) ^d
	Blenda PVK:PBD ^b	394 ;467 (8,2;7,9)	<u>391</u> ;495	<u>381</u> ;495	<u>412</u> ;437	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	381; 498 (4,1;6,9)	381; <u>498</u>	381; <u>498</u>	441; <u>495</u>	nw
	Warstwa	387; 510 (2,3)	387; <u>510</u>	387; <u>510</u>	443; <u>510</u>	443; <u>510</u>
AzNI-2	CHCl ₃ ^a	495	495	495 (0,2)	496	496
	NMP ^a	509	509	509	509	509(509) ^e
	Blenda PVK:PBD ^b	397 ;460 (6,6;4,7)	<u>397</u> ;460	<u>397</u> ;460	<u>414</u> ;436	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	374 ;514 (4,6;3,3)	<u>388</u> ;514	<u>391</u> ;514	<u>415</u> ;438	nw
	Warstwa	<u>462</u> ;492	<u>462</u> ;492	462 ;493 ^{ug} (2,7;1,9)	462	nw
AzNI-3	CHCl ₃ ^a	500	500	500 (3,0)	500	500
	NMP ^a	<u>431</u> ;560	<u>431</u> ;560	<u>431</u> ;560	447;550 (447 ;550) ^f	508
	Blenda PVK:PBD ^b	393; 478 (5,6;8,9)	<u>380</u> ;472	<u>380</u> ;472	<u>413</u> ;435	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	379; 498 (2,3;8,0)	379; <u>498</u>	379; <u>498</u>	498	498
	Warstwa	369 ;466 ^{ug} (2,1)	466 ^{ug}	409 ^{ug}	nw	nw
AzNI-4	CHCl ₃ ^a	500	500	500 (0,6)	500	500
	NMP ^a	521	521	521	521	521
	Blenda PVK:PBD ^b	397 ;465 ^{ug} (9,3)	<u>382</u> ;494 ^{ug}	382	<u>413</u> ;438	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	375; 494 (2,7;5,6)	<u>375</u> ;497	<u>375</u> ;497	<u>413</u> ;438	nw
	Warstwa	518 (3,6)	518	518	518	nw
AzNI-5	CHCl ₃ ^a	501	501	501 (7,3)	501	501
	NMP ^a	557	557	557	557	577
	Blenda PVK:PBD ^b	394 ;465 (2,8;8,9)	<u>381</u> ;465	<u>381</u> ;465	<u>413</u> ;438 ^{ug}	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	380; 492 (3,9;5,7)	<u>380</u> ;492	<u>380</u> ;492	<u>413</u> ;438	nw
	Warstwa	370 (2,7)	381	413	437	nw
AzNI-6	CHCl ₃ ^a	557	557	557(560 (8,9)) ^g	560	560
	NMP ^a	419	430	444(462) ^g	470	498
	Blenda PVK:PBD ^b	380; 502 (8,6;9,8)	<u>380</u> ;502	<u>380</u> ;502	<u>413</u> ;438	
	Blenda PVK:PBD ^c	379; 522 (2,1;10,4)	379; <u>522</u>	379; <u>522</u>	522	522
	Warstwa	371 ;555 (2,6;1,9)	<u>381</u> ;555	<u>413</u> ;555	<u>413</u> ;555	555

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d dla wzbudzenia wynoszącego 450 nm. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 430 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 380 nm. ^g dla wzbudzenia wynoszącego 350 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Tabela 45. Właściwości PL azometinoimidów AzNI-7 – AzNI-12.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]				
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])				
		310	330	340	370	400
AzNI-7	CHCl ₃ ^a	565	565	565	565(568 (14,0)) ^d	565
	NMP ^a	512	512	512	512	512
	Blenda PVK:PBD ^b	378 ;500 (3,0;2,9)	<u>378</u> ;500	<u>378</u> ;500	<u>413</u> ;438; 500	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	379; 517 (2,5;11,9)	379; <u>517</u>	379; <u>517</u>	517	517
	Warstwa	530 (2,6)	530	530	530	530
AzNI-8	CHCl ₃ ^a	504	504	504 (1,2)	504	504
	NMP ^a	520	520	520	520	520(520) ^e
	Blenda PVK:PBD ^b	377 ;478 (3,2;2,4)	<u>377</u> ;478	377	<u>411</u> ;436	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	381; 496 (2,4;4,8)	381; <u>496</u>	416; <u>496</u>	<u>416</u> ;436	nw
	Warstwa	370 ;494 ^{ug} (1,5)	<u>370</u> ;494 ^{ug}	<u>406</u> ;494 ^{ug}	<u>406</u> ;439 ^{ug}	nw
AzNI-9	CHCl ₃ ^a	505	505	505 (0,6)	505	505
	NMP ^a	nw	nw	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^b	<u>378</u> ;476 ^{ug}	378 ;476 (2,1;3,6)	379	<u>411</u> ;436	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	380 ;486 (2,9;1,4)	<u>380</u> ;486	<u>380</u> ;486 ^{ug}	<u>411</u> ;436	nw
	Warstwa	372	372 (1,8)	411	<u>411</u> ;436	nw
AzNI-10	CHCl ₃ ^a	501	501	501 (2,0)	501	501
	NMP ^a	516	516	516	516	516
	Blenda PVK:PBD ^b	380 ;501 (3,4;2,9)	<u>380</u> ;501	<u>378</u> ;494	<u>411</u> ;436	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	380 ;501 (3,2;2,4)	<u>380</u> ;501 ^{ug}	<u>380</u> ;501 ^{ug}	<u>411</u> ;436	nw
	Warstwa	369	369 (2,5)	413	<u>413</u> ;438	nw
AzNI-11	CHCl ₃ ^a	436; <u>489</u>	<u>436</u> ;489	436; 489 (-;1,0)	493	493
	NMP ^a	405; 514	425; <u>514</u>	425; <u>514</u>	457	506
	Blenda PVK:PBD ^b	395 ;468 (2,8;2,1)	<u>395</u> ;468 ^{ug}	<u>395</u> ;468 ^{ug}	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	383 ;496 (3,5;2,5)	<u>383</u> ;496	<u>383</u> ;496	496	nw
	Warstwa	373	411	411 (2,1)	nw	nw
AzNI-12	CHCl ₃ ^a	499	499	499 (1,4)	499	499
	NMP ^a	391; <u>525</u>	391; <u>525</u>	391; 525	525	525
	Blenda PVK:PBD ^b	378 ;492 (3,7;3,3)	<u>378</u> ;492	<u>378</u> ;492	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	378 ;494 ^{ug} (4,8;-)	<u>378</u> ;494 ^{ug}	<u>378</u> ;494 ^{ug}	nw	nw
	Warstwa	547 (3,5)	547	547	547	547

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d dla wzbudzenia wynoszącego 380 nm. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 450 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

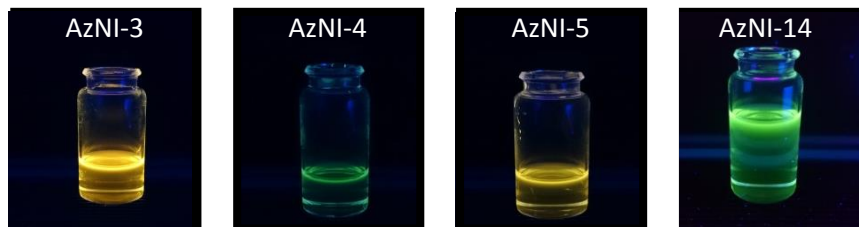
Tabela 46. Właściwości PL azometinoimidów AzNI-13 – AzNI-17.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]				
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])				
		310	330	340	370	400
AzNI-13	CHCl ₃ ^a	503	503	503	503	503(503(3,4)) ^d
	NMP ^a	517	517	517	517	517(517) ^e
	Blenda PVK:PBD ^b	381 ;480 (4,6;3,2)	<u>381</u> ;480	<u>389</u> ;480	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	381 ;496 (5,9;2,5)	381;496	<u>381</u> ;496	nw	nw
	Warstwa	381 ;525 (3,5;2,5)	<u>381</u> ;525	<u>413</u> ;525	nw	nw
AzNI-14	CHCl ₃ ^a	470	470	470	470	470 (2,6)
	NMP ^a	526	526	526	526(526) ^f	526
	Blenda PVK:PBD ^b	380 ;470 (3,5;2,1)	<u>380</u> ;470	<u>380</u> ;470	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	380 ;490 (4,5;2,2)	380;490	380;490	nw	nw
	Warstwa	373 ;500 ^{ug} (1,2)	400	417	417	nw
AzNI-15	CHCl ₃ ^a	465	465	465 (2,4)	465	465
	NMP ^a	520	520	520	520	520
	Blenda PVK:PBD ^b	395; 475 (4,0;3,4)	395; <u>475</u>	395; <u>475</u>	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	376 ;492 (3,5;2,9)	<u>376</u> ;492	<u>376</u> ;492	nw	nw
	Warstwa	370;500 ^{ug}	370 ;500 ^{ug} (1,4)	370	nw	nw
AzNI-16	CHCl ₃ ^a	552	552	552	552(552(4,4)) ^f	552
	NMP ^a	433	433	433	433	480
	Blenda PVK:PBD ^b	384 ;495 (2,4;1,7)	<u>384</u> ;495	<u>384</u> ;495	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	380; 513 (2,6;4,6)	380; <u>513</u>	409; <u>513</u>	502	502
	Warstwa	566	566	566	566 (2,7)	566
AzNI-17	CHCl ₃ ^a	427 (3,0)	<u>427</u> ;491	<u>427</u> ;491	<u>427</u> ;491	495
	NMP ^a	430	430	430	440(440) ^f	440
	Blenda PVK:PBD ^b	396 ;472 (3,6;2,8)	<u>384</u> ;493 ^{ug}	<u>384</u> ;493 ^{ug}	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	383; 494 (3,3;4,2)	<u>383</u> ;494	<u>383</u> ;490	nw	nw

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^c 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d dla wzbudzenia wynoszącego 410 nm. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 430 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 380 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} – ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Zarejestrowano jedno pasmo emisji w NMP, za wyjątkiem AzNI z metyloindolem (AzNI-3), fenylo(etynylofenylem) (AzNI-11) i pirenem (AzNI-12). Brak emisji w NMP wykazywał jedynie związek AzNI-9 (podstawnik 3,3-bifenyłowy z wiązaniem winylowym), co może być związane z dezaktywacją stanów wzbudzonych w roztworze polarnym oraz przez rotację cząsteczki wokół wiązania winylowego [51]. Podczas

wzbudzenia światłem ultrafioletowym ($\lambda_{wzb} = 366 \text{ nm}$) zarejestrowano emisję światła w zakresie barwy zielonej związków **AzNI-4** (podstawnik chinoliny) i **AzNI-14** (podstawnik bifenylowy) oraz w zakresie barwy żółtej dla związków **AzNI-3** i **AzNI-5** w NMP (rysunek 88).



Rysunek 88. Zdjęcia związków **AzNI** podczas wzbudzenia lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w NMP.

Obserwowano batochromowe przesunięcie pasm emisji w NMP względem chloroformu. W przypadku związków zawierających podstawnik z N-fenylomorfoliną (**AzNI-6**), trifenyloaminą (**AzNI-7**) i z N-fenyl(2-cyanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**) odnotowano ujemny solwatochromizm w zakresie 98 – 62 nm dla **AzNI-6**, o 53 nm dla **AzNI-7** i 89 – 72 nm dla **AzNI-16**. Odnotowano wpływ fali wzbudzenia (λ_{wzb}) na położenia pasm emisji (λ_{em}) azometinoimidów z pochodną karbazolu (**AzNI-1**), metyloindolem (**AzNI-3**), N-fenylomorfoliną (**AzNI-6**), fenyl(etynylofenylem) (**AzNI-11**), N-fenyl(2-cyanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**) i N-fenylimidazolem (**AzNI-17**). Hipsochromowe przesunięcie z $\Delta\lambda_{em} = 20 \text{ nm}$ było obserwowane dla **AzNI-1** wraz z zmniejszaniem się energii fali wzbudzenia. Dla pozostałych azometinoimidów obserwowano batochromowe przesunięcia wraz z obniżaniem energii λ_{wzb} .

Przeprowadzono pomiary wydajności kwantowej PL w chloroformie, otrzymując najwyższą wartość Φ_{PL} dla związku z podstawnikiem trifenyloaminowym (**AzNI-7**; $\Phi_{PL} = 14,0 \%$) (tabela 45). Wyższe wartości Φ_{PL} , względem pozostałych związków, odnotowano również dla **AzNI** z benzoindolem (**AzNI-5**; $\Phi_{PL} = 7,3 \%$) i N-fenylomorfoliną (**AzNI-6**; $\Phi_{PL} = 8,9 \%$). Niska Φ_{PL} w roztworze chloroformu związków **AzNI-2** (podstawnik benzotiazolowy; $\Phi_{PL} = 0,2 \%$) i **AzNI-4** (podstawnik chinoliny; $\Phi_{PL} = 0,6 \%$), może wynikać z dezaktywacji stanu wzbudzonego w wyniku wewnętrznej konwersji energii [228]. Dla azometinoimidów **AzNI** wykonano pomiary czasu zaniku fluorescencji (τ) dla najintensywniejszej emisji w roztworze chloroformu, wyniki przedstawiono w tabeli 47.

Tabela 47. Czasy zaniku fluorescencji (τ) azometinoimidów **AzNI-1** – **AzNI-17** z jednym wiązaniem iminowym wykonane w chloroformie ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Nazwa	Medium	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]	$\Sigma\tau$ [ns]	χ^2
AzNI-1	CHCl ₃	0,2	0,9	7,9	9,0	1,005
AzNI-2		0,8	6,8	12,5	20,2	1,088
AzNI-3		0,8	10,7	-	11,4	1,115
AzNI-4		2,8	11,0	-	13,7	1,014
AzNI-5		1,4	10,2		11,6	1,178
AzNI-6		0,9	2,9	-	3,8	1,003
AzNI-7		3,8	11,6	-	15,4	1,163
AzNI-8		10,7	-	-	10,7	1,045
AzNI-9		1,5	10,1	-	12,0	1,164
AzNI-10		3,0	11,0	-	14,0	0,986
AzNI-11		4,4	11,1	-	15,6	1,069
AzNI-12		0,1	9,3	-	9,4	1,259
AzNI-13		2,9	11,1	-	14,0	1,053
AzNI-14		0,6	10,3	-	10,8	1,069
AzNI-15		0,2	9,6	-	9,8	1,029
AzNI-16		0,2	1,1	6,7	8,0	1,028
AzNI-17		0,1	2,2	9,2	11,5	1,024

τ_n - składowe zaniku fluorescencji, $\Sigma\tau$ - suma składowych zaniku fluorescencji, χ^2 - współczynnik determinacji (parametr dopasowania krzywych zaniku).

Otrzymano dopasowania jednowykładnicze (**AzNI-8**), dwuwykładnicze oraz trójkładnicze. Najkrótszy czas zaniku odnotowano dla **AzNI-6** ($\tau = 3,8$ ns), natomiast najdłuższy czas dla **AzNI-2** ($\tau = 20,2$ ns).

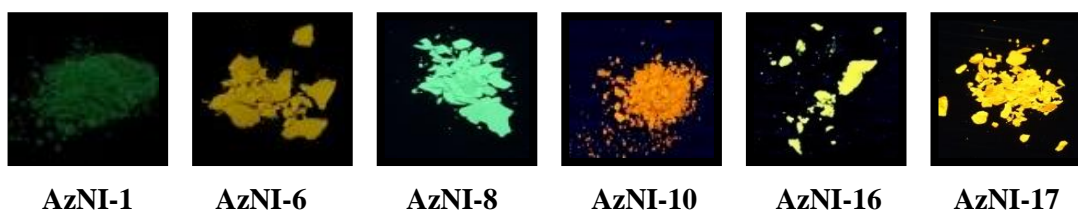
W tabeli 48 zebrano wartości przesunięć Stokesa ($\Delta\nu$) w roztworach CHCl₃ i NMP. Obliczone wartości przesunięć Stokesa mieściły się w zakresie 235 – 88 nm, z najmniejszą wartością $\Delta\nu$ dla azometinoimidu z antracenenem (**AzNI-10**, $\Delta\nu = 88$ nm), a największą dla azometinoimidu z N-fenylomorfoliną (**AzNI-6**, $\Delta\nu = 235$ nm) w CHCl₃. Azometinoimidy wykazywały większe wartości $\Delta\nu$ w roztworze NMP, za wyjątkiem **AzNI** z N-fenylomorfoliną (**AzNI-6**), trifenyloaminą (**AzNI-7**), fenylo(etynylofenylem) (**AzNI-11**) i N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**). Największą różnicę $\Delta\nu$ pomiędzy NMP a CHCl₃, wynoszącą 93 nm, zarejestrowano dla **AzNI-16**. Azometinoimidy wykazywały brak pokrywania się pasma emisji i pasma absorpcji.

Tabela 48. Przesunięcia Stokesa w roztworze CHCl₃ i NMP azometinoimidów **AzNI**.

Nazwa	CHCl ₃	NMP	CHCl ₃ ^a	NMP ^a
	Δv [nm]	Δv [nm]	Δv [cm ⁻¹]	Δv [cm ⁻¹]
AzNI-1	161	200	9452	10687
AzNI-2	161	176	9738	10384
AzNI-3	156	156	9070	13162
AzNI-4	172	198	10488	11766
AzNI-5	159	213	9280	11116
AzNI-6	235	214	13103	11201
AzNI-7	188	190	8710	8849
AzNI-8	165	181	9657	10268
AzNI-9	170	-	10049	-
AzNI-10	88	101	4253	4717
AzNI-11	158	90	9567	6321
AzNI-12	119	119	6276	5583
AzNI-13	163	177	9531	10069
AzNI-14	145	200	9493	11663
AzNI-15	125	181	7906	10268
AzNI-16	201	108	10374	7675
AzNI-17	103	128	7445	9857

^a Obliczone wg $\Delta v = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7$ [cm⁻¹].

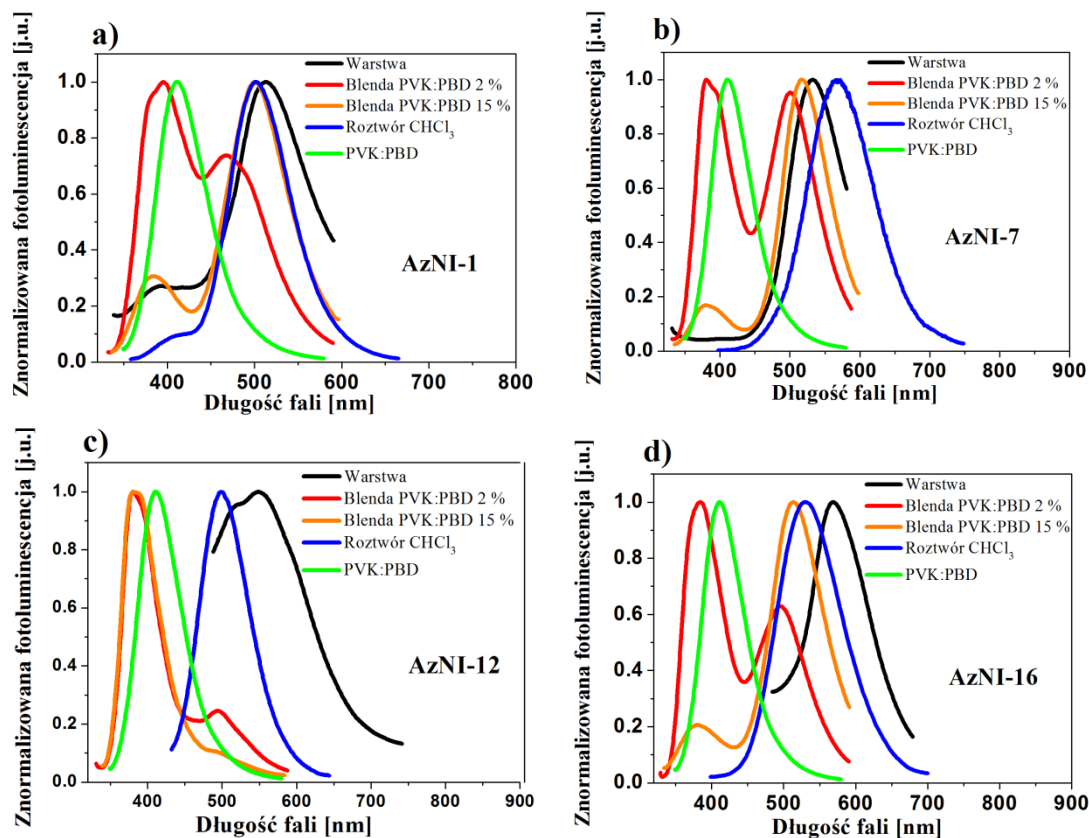
Azometinoimidy były emisyjne w postaci warstwy z jednym lub dwoma (**AzNI-1**, **AzNI-6**, **AzNI-13**) λ_{em} , w zakresie 566 – 369 nm. Dodatkowo, azometinoimidy zawierające pochodną karbazolu (**AzNI-1**), N-fenylomorfolinę (**AzNI-6**), fluoren (**AzNI-8**), antracen (**AzNI-10**), N-fenyl(2-cyjanoetylo)metyloaminę (**AzNI-16**) i N-fenylimidazol (**AzNI-17**) podczas wzbudzania lampą UV ($\lambda_{\text{wzb}} = 366$ nm) emitowały światło z zakresu długości fali odpowiadającej barwie niebieskiej, zielonej, żółtej lub pomarańczowej w postaci stałej jako proszek (rysunek 89).



Rysunek 89. Zdjęcia związków **AzTh-1**, **AzTh-6**, **AzTh-8**, **AzTh-10**, **AzTh-16** i **AzTh-17** podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm.

Obserwowano batochromowe przesunięcia λ_{em} warstw związków **AzNI** z chinoliną, pirenem i N-fenyl(2-cyjanoetylo)metyloaminą (**AzNI-4** o 18 nm, **AzNI-12** o 48 nm i **AzNI-16** o 14 nm) względem CHCl₃ (rysunek 90). Zbliżone położenie λ_{em} warstw i CHCl₃ odnotowano dla **AzNI-1** (podstawnik pochodnej karbazolu; $\Delta\lambda_{\text{em}} = 9$ nm) i **AzNI-6** (z N-fenylomorfoliną; $\Delta\lambda_{\text{em}} = 5 - 2$ nm). Dla pozostałych **AzNI** λ_{em} warstw

były hipsochromowo przesunięte względem chloroformu. Obserwowano niską intensywność PL warstw w porównaniu do roztworów, otrzymując także niskie wartości wydajności kwantowej (w przedziale 3,6 - 1,2 %), z najwyższą Φ_{PL} dla azometinoimidu z podstawnikiem chinoliny (**AzNI-4**).



Rysunek 90. Widma emisyjne wybranych **AzNI** w badanych mediach dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 310$ nm).

Kolejny etap badań obejmował zarejestrowanie widma PL blend PVK : PBD o zawartości 2 % i 15 % wag. **AzNI**. Odnotowano dwa pasma PL, λ_{em} przy wyższych energiach można przypisać matrycy, natomiast pasmo przy niższych energiach związkom **AzNI** (rysunek 90). Widma emisyjne blend o 15 % wag. zawartości były przesunięte batochromowo względem blend o 2 % wag. zawartości **AzNI**. Bardzo zbliżone wartości λ_{em} w blendach otrzymano dla związków z antracenenem (**AzNI-10**) i pirenem (**AzNI-12**) (tabela 45). W przypadku $\lambda_{wzb} = 370$ nm, odnotowano identyczne lub bardzo zbliżone położenie pasm emisji dla azometinoimidów **AzNI-1** – **AzNI-10** o 2 % lub/ oraz 15 % wag. zawartości w matrycy. Bardzo zbliżone położenie λ_{em} dla **AzNI-6** (podstawnik z N-fenylomorfoliną), **AzNI-8** (podstawnik fluorenowy), **AzNI-9** (podstawnik 3,3-bifenylowy z wiązaniem winylowym) i **AzNI-10** (podstawnik

antraceny) odnotowano również w warstwie. Powyższe zachowanie może wskazywać na pochodzenie emisji z tego samego elementu strukturalnego cząsteczki. Odnotowano pokrywanie się pasm emisji matrycy PVK : PBD ($\lambda_{em} = 410$ nm) z pasmami absorpcji dla związków zawierających antracen (**AzNI-10**) i piren (**AzNI-12**) oraz częściowe pokrywanie w przypadku związków zawierających trifenyloaminę (**AzNI-7**) i N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminę (**AzNI-16**) (rysunek 85), co pozwoliło oczekiwać efektywnego transferu energii wg mechanizmu rezonansowego. W przypadku blend o zawartości 15 % wag. **AzNI** obserwowano zmniejszenie intensywności PL matrycy i zwiększenie intensywności PL w zakresie λ_{em} odpowiadającym badanym związkom. Wyjątkami są związki **AzNI-9** (podstawnik 3,3-bifenylowy z wiązaniem winylowym), **AzNI-10** (podstawnik antracenyowy), **AzNI-11** (podstawnik fenylo(etynylofenyloowy)), **AzNI-12** (podstawnik pirenowy), **AzNI-15** (podstawnik 1-naftalenowy), które rozproszone molekularnie w ilości 2 % wag. w matrycy wykazały intensywniejszą PL w zakresie odpowiadającym badanym związkom (rysunek 90c).

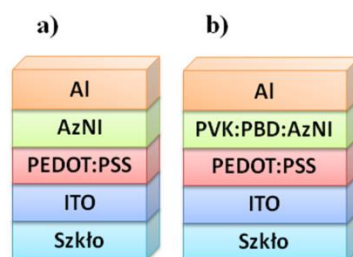
Porównując azometinoimidy **AzNI-6**, **AzNI-11**, **AzNI-14**, **AzNI-16** i **AzNI-17** zaobserwowano batochromowe przesunięcie λ_{em} dla **AzNI** z N-fenylomorfoliną (**AzNI-6**) w $CHCl_3$, natomiast w NMP dla **AzNI** z podstawnikiem bifenylowym (**AzNI-14**). Największe przesunięcie λ_{em} w stronę fal dłuższych w warstwie wykazywał związek z podstawnikiem N-fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminowym (**AzNI-16**). Obecność wiązania potrójnego w związku **AzNI-11** nie wpłynęła znacząco na położenie λ_{em} w blendach i warstwie w porównaniu ze związkiem **AzNI-14**. Obecność podstawnika z N-fenylomorfoliną (**AzNI-6**) pozwoliła na otrzymanie wyższej wartości wydajności kwantowej PL w $CHCl_3$. Najdłuższy czas zaniku (τ) otrzymano dla **AzNI** z podstawnikiem fenylo(etynylofenyloowy) (**AzNI-11**). Obecność dodatkowego pierścienia aromatycznego (**AzNI-10**) wpłynęła na położenia λ_{em} w $CHCl_3$, przesuwając je w stronę mniejszych energii.

4.3.1.5. Właściwości elektroluminescencyjne

Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano następujące związki **AzNI-1** – **AzNI-7**, **AzNI-10**, **AzNI-12**, **AzNI-13** do dalszych badań. **AzNI** charakteryzowały się wysokimi wartościami $T_{5\%}$ (powyżej 280 °C), T_t (powyżej 130 °C) oraz możliwością transferu energii za pomocą mechanizmu Förster'a lub Dexter'a. Całkowite lub częściowe pokrywanie się pasm emisji matrycy PVK : PBD z pasmem absorpcyjnym

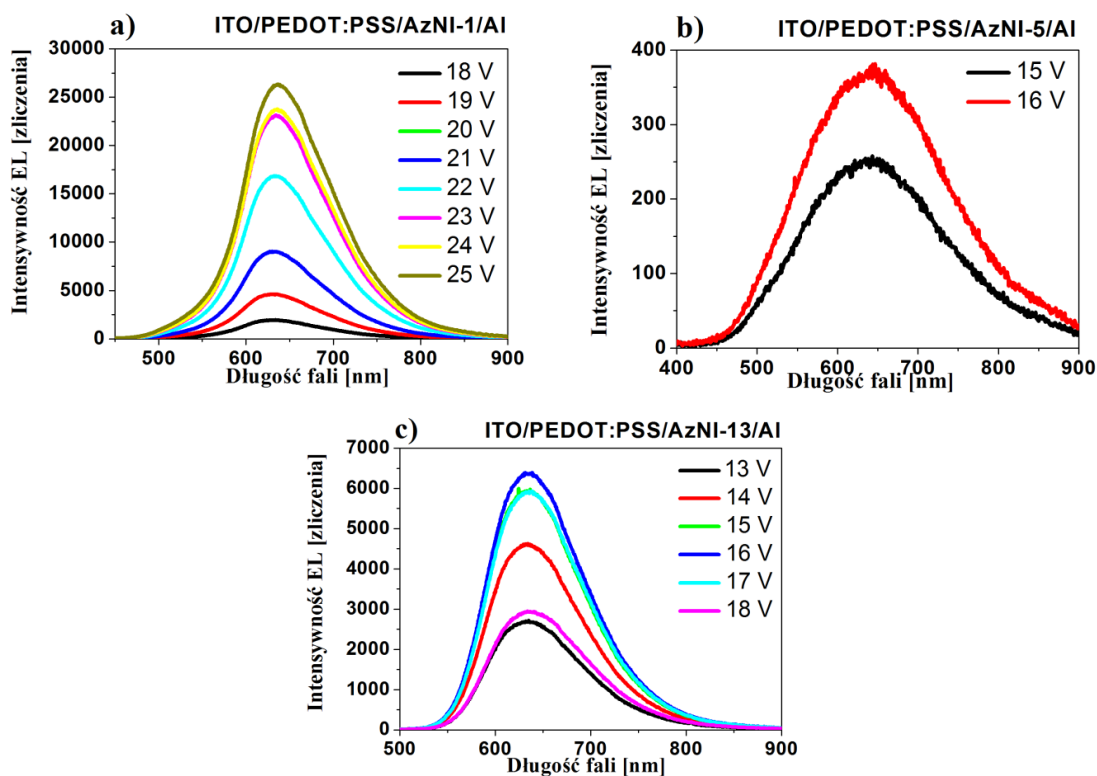
AzNI odnotowano dla związków z trifenyloaminą (**AzNI-7**), N-fenyl(2-cyanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**), antracenenem (**AzNI-10**) i pirenem (**AzNI-12**). Efektywniejszy transfer energii wg mechanizmu Förstera odnotowano dla 15 % wag. zawartości **AzNI-7** i **WCN-16** oraz dla 2 % wag. zawartości **AzNI-10** i **AzNI-12** w matrycy PVK : PBD (rysunek 85).

Skonstruowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**AzNI**/Al oraz typu gość – gospodarz ITO/PEDOT:PSS/PVK : PBD:**AzNI**/Al (rysunek 91).



Rysunek 91. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponent stanowią azometinoimidy z jednym wiązaniem iminowym.

Jedynie w przypadku diod ITO/PEDOT:PSS/**AzNI**/Al zawierających **AzNI-1** (podstawnik pochodnej karbazolu), **AzNI-5** (podstawnik benzoindolowy) i **AzNI-13** (podstawnik fenantrenowy) obserwowano emisję światła z λ_{EL} przy ok. 640 nm – barwa czerwona.



Rysunek 92. Widma elektroluminescencji diod w których związki **AzNI-1**, **AzNI-5** i **AzTh-13** stanowiły warstwę aktywną.

Światło o najintensywniejszej EL emitowała dioda z **AzNI-1**. Z kolei dioda z **AzNI-13** charakteryzowała się niską wartością napięcia minimalnego dla widocznej EL ($U_{EL} = 13$ V) (rysunek 92c; tabela 49).

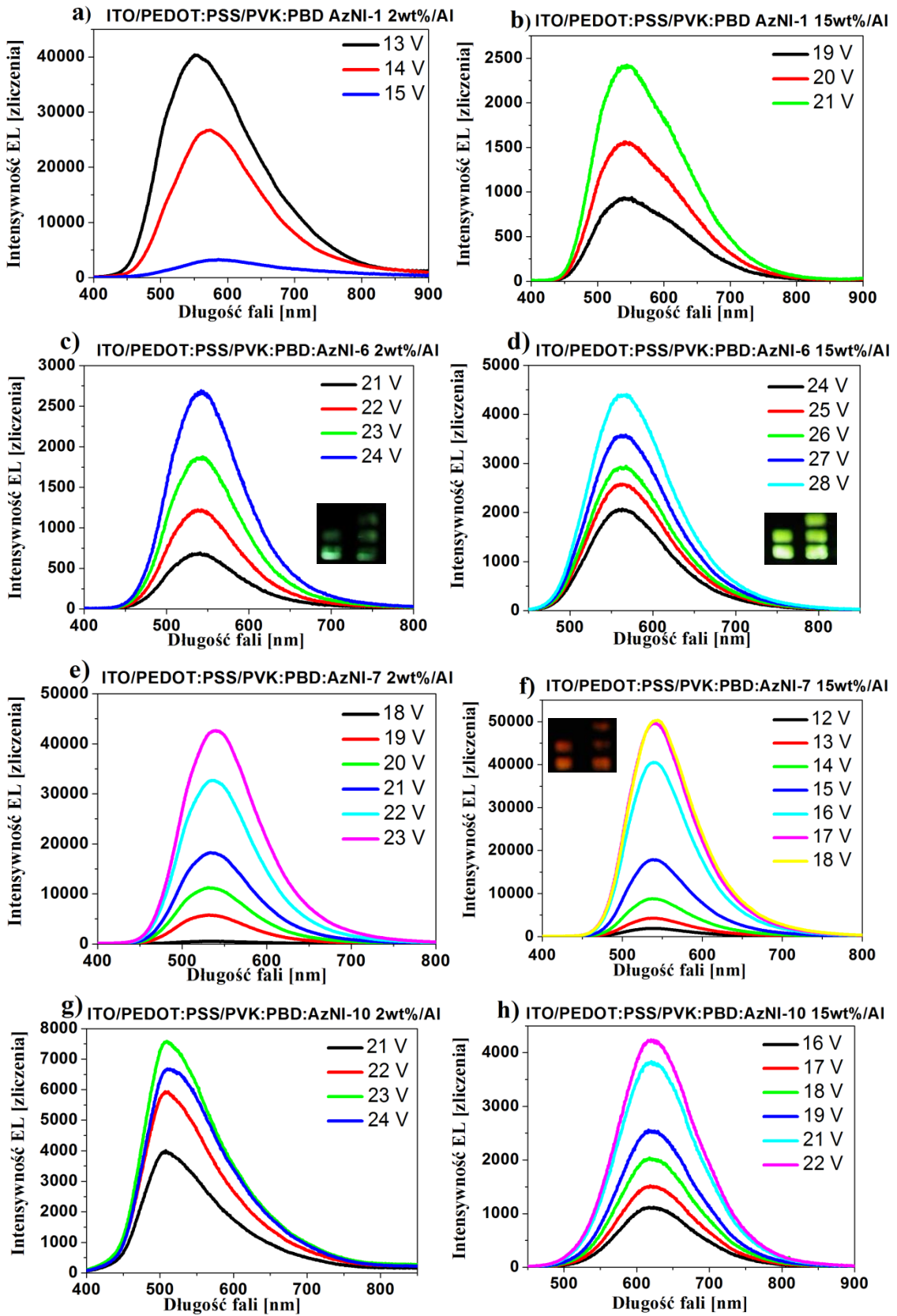
Tabela 49. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/**AzNI**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzNI**/Al.

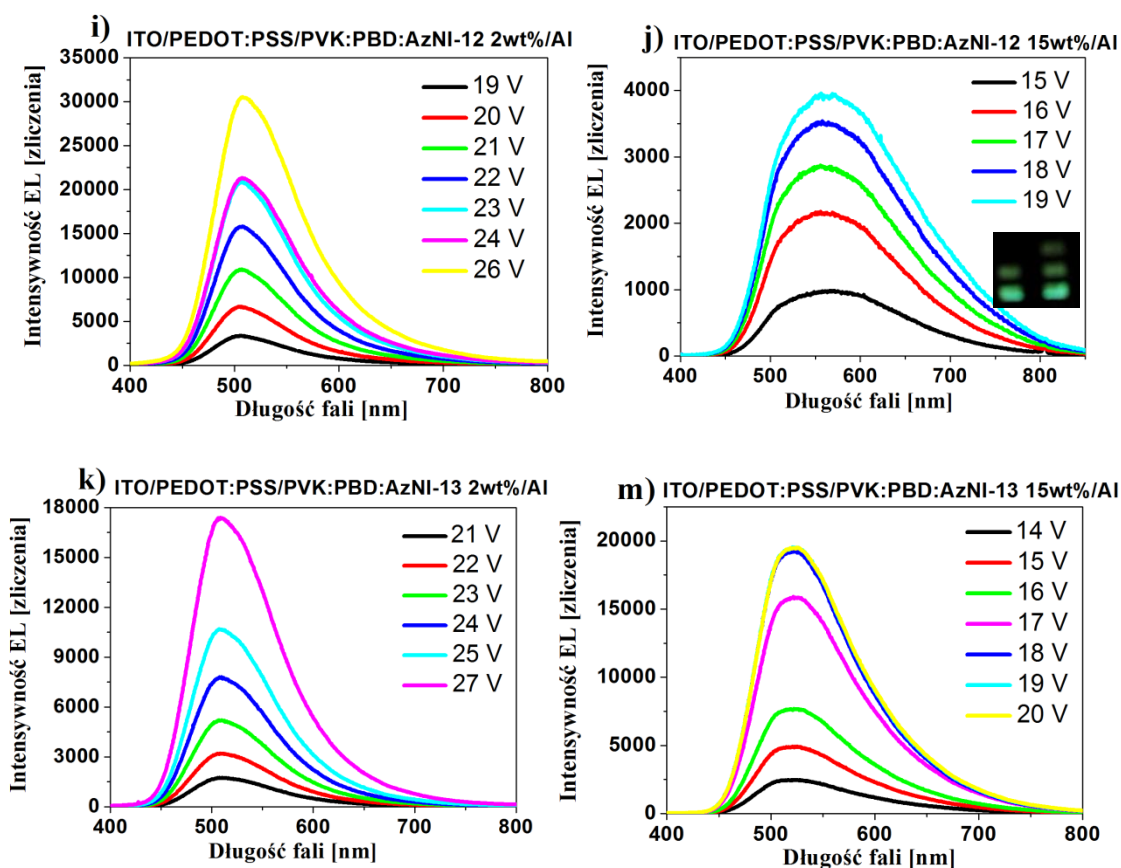
Budowa warstwy aktywnej	λ_{EL}	I_{ELmaks}^a	U_{ELmaks}^b	I_{EL}^c	U_{EL}^d
	[nm]	[zliczenia]	[V]	[zliczenia]	[V]
AzNI-1	634	27045	25	2104	18
PVK:PBD: AzNI-1 2wt%	551	40042	13	40042	13
PVK:PBD: AzNI-1 15wt%	539	2425	21	930	19
PVK:PBD: AzNI-2 15wt%	583	3986	24	1460	19
PVK:PBD: AzNI-3 2wt%	529	825	28	402	26
PVK:PBD: AzNI-3 15wt%	552	952	23	952	23
PVK:PBD: AzNI-4 2wt%	501	15890	23	670	18
AzNI-5	646	390	16	256	15
PVK:PBD: AzNI-5 2wt%	541	958	27	315	25
PVK:PBD: AzNI-5 15wt%	551	1258	23	1258	23
PVK:PBD: AzNI-6 2wt%	539	5700	24	672	21
PVK:PBD: AzNI-6 15wt%	564	4410	28	2063	24
PVK:PBD: AzNI-7 2wt%	538	42000	23	534	18
PVK:PBD: AzNI-7 15wt%	541	50557	18	2044	12
PVK:PBD: AzNI-10 2wt%	513	7580	23	4020	21
PVK:PBD: AzNI-10 15wt%	620	4233	22	1119	16
PVK:PBD: AzNI-12 2wt%	506	30430	26	3360	19
PVK:PBD: AzNI-12 15wt%	561	3929	19	962	15
AzNI-13	636	6390	16	2702	13
PVK:PBD: AzNI-13 2wt%	507	17410	27	1770	21
PVK:PBD: AzNI-13 15wt%	522	19602	20	2502	14

^a Najwyższa wartość intensywności EL. ^b Napięcie dla I_{ELmaks} . ^c Intensywność EL dla U_{EL} . ^d Najniższe napięcie dla widocznej EL. λ_{EL} – długość fali w maksimum pasma elektroluminescencji. Zaznaczenie oznacza najwyższą wartość intensywności EL wśród przedstawionych diod.

Na kolejnym etapie badań skonstruowano diody, gdzie **AzNI** stanowiły komponent warstwy aktywnej o 2 % i 15 % wag. zawartości w matrycy PVK : PBD. Elektroluminescencję z λ_{EL} w zakresie barwy niebieskiej zarejestrowano dla 2 % wag. zawartości **AzNI-4** (podstawnik chinoliny), **AzNI-10** (podstawnik antracenyowy), **AzNI-12** (podstawnik pirenowy) i **AzNI-13** (podstawnik fenantrenowy). Elektroluminescencję z λ_{EL} w zakresie barwy żółtej zarejestrowano dla diody zawierającej w warstwie aktywnej **AzNI-2** o 15 % wag. zawartości w matrycy, a w zakresie barwy pomarańczowej dla diody z **AzNI** z podstawnikiem antracenyowym (**AzNI-10**), również o 15 % wag. zawartości w matrycy. Pozostałe diody wykazywały elektroluminescencję z λ_{EL} w zakresie barwy zielonej (rysunek 93; tabela 49).

Następnie diody zawierające AzNI-8, AzNI-9, AzNI-11, AzNI-14 – AzNI-17 były nieemisyjne.





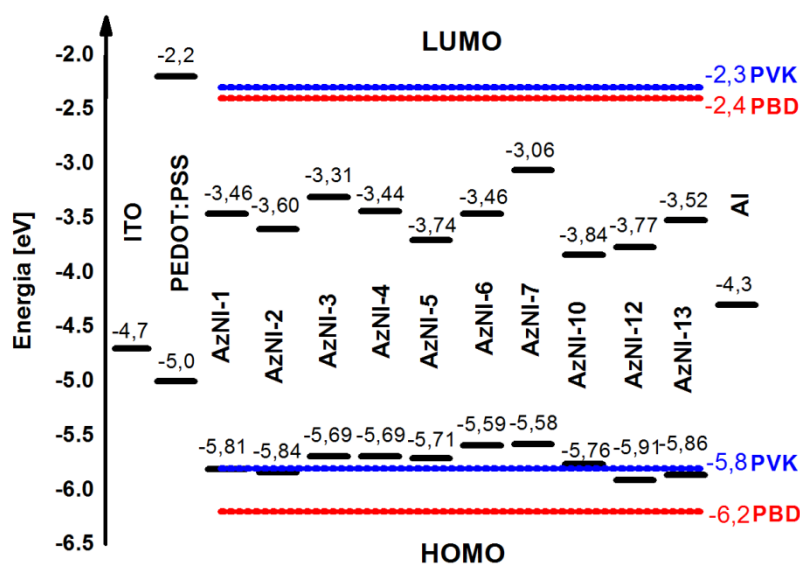
Rysunek 94. Wybrane widma EL diod w których AzNI stanowiły komponent warstwy aktywnej oraz (e,f,h,j) zdjęcia działających przyrządów.

Najwyższą wartość intensywności elektroluminescencji oraz najniższe napięcie minimalne dla widocznej EL otrzymano dla diody o 15 % wag. zawartości w matrycy PVK : PBD azometinoimidu z podstawnikiem trifenyloaminowym (**AzNI-7**). Najniższą I_{ELmaks} otrzymano dla diody z **AzNI-5** (podstawnik benzoindolowy, $I_{ELmaks} = 390$ zliczeń). Zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem zawartości związku **AzNI-13** (podstawnik fenantrenowy) i **AzNI-5** w warstwie aktywnej (PVK:PBD:**AzNI-13/5** 2wt% → PVK:PBD:**AzNI-13/5** 15wt% → **AzNI-13/5**) widoczne jest batochromowe przesunięcie maksimum pasma elektroluminescencji (barwa niebieska → barwa zielona → barwa czerwona). Powyższej zależności nie zaobserwowano dla diody zawierającej **AzNI-1** (podstawnik pochodnej karbazolu). Rozproszony molekularnie **AzNI-1** w 15 % wag. ilości w matrycy wykazywał hipsochromowe przesunięcie λ_{EL} o 12 nm względem diody z 2 % wag. jego zawartością (przesunięcia w zakresie barwy zielonej). Wykorzystanie matrycy pozwoliło na otrzymanie EL z λ_{EL} położonym w zakresie odpowiadającym różnym barwom (tabela 49).

Dla diody o budowie warstwy aktywnej PVK:PBD:**AzNI-1** 2wt % zwiększenie napięcia spowodowało spadek intensywności EL, przesunięcie się λ_{EL} i w następstwie jej degradację. Powyższe zachowanie może mieć związek ze zmianami w mechanizmie generowaniu ekscytonu ^[256,277]. Obserwowano również spadek I_{ELmax} i tym samym degradację diod dla wyższych wartości przyłożonych napięć zawierających w warstwie aktywnej **AzNI-10** (dla 24 V) o zawartości 2 % wag. w matrycy oraz **AzNI-13** (dla 17 V) (rysunek 93).

Dla diody z 15 % wag. zawartością **AzNI-6** (z N-fenylomorfoliną) i **AzNI-12** (z pirenem) zarejestrowano widma EL z λ_{EL} przy ok. 563 nm. Powyższe położenie λ_{EL} jest bardzo zbliżone do położenia λ_{EL} matrycy PVK : PBD ($\lambda_{EL} = 570$ nm), co może sugerować, iż otrzymane widmo EL pochodzi od matrycy (rysunek 38).

Poziomy energii HOMO oraz LUMO azometinoimidów **AzNI** znajdują się odpowiednio wyżej i niżej poziomów energii orbitali molekularnych PVK i PBD, tak jak w przypadku azometin opisywanych we wcześniejszym podrozdziałach (rysunek 94). Niżej położony orbital HOMO, względem poziomu HOMO PVK, zarejestrowano dla azometinoimidów z pochodną karbazolu (**AzNI-1**), benzotiazolem (**AzNI-2**), pirenem (**AzNI-12**) i fenantrenem (**AzNI-13**).



Rysunek 94. Wartości energii HOMO oraz LUMO wybranych azometin **AzNI**, PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al ^[32,232].

Takie umiejscowienie orbitali może wskazywać na dominowanie mechanizmu pułapkowania ^[34,255]. W procesie rekombinacji w przyrządach OLED procesy

przeniesienia energii oraz mechanizm pułapkowania ładunków mogą ze sobą współistnieć [256].

Odnotowano batochromowe przesunięcia λ_{EL} względem λ_{PL} , o czym pisano we wcześniejszych podrozdziałach (4.1.5. , 4.2.1.6 i 4.2.2.5).

4.3.1.6. Podsumowanie

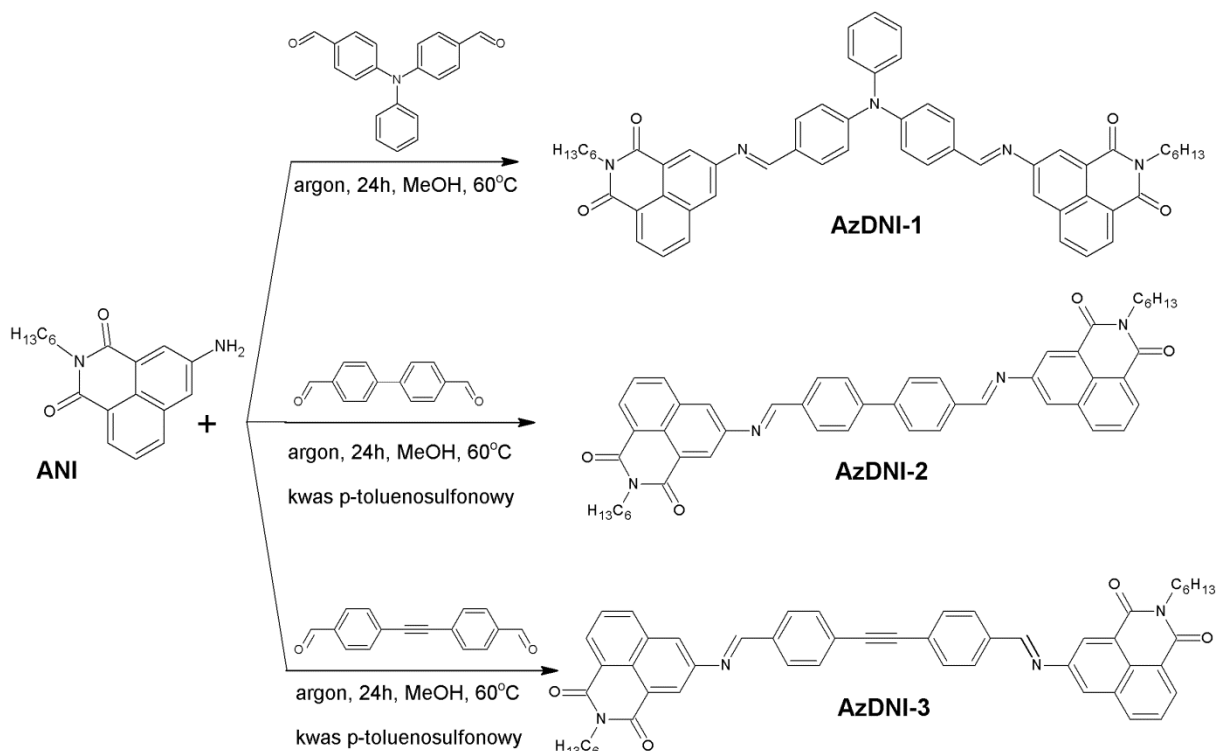
Otrzymane niesymetryczne **AzNI**:

- charakteryzowały się $T_{5\%}$ powyżej 280 °C z najwyższą $T_{5\%}$ dla azometinoimidu z pirenem (**AzNI-12**). **AzNI** topiły się w zakresie 238 – 117 °C,
- były krystaliczne ale jak wykazały badania DSC można je było zamorfizować. Niskie wartości T_g nie pozwalają na ich zastosowanie w przyrządach optoelektronicznych w postaci amorficznej. Obecność benzoindolu (**AzNI-5**) ograniczyła możliwość przekształcenia w fazę amorficzną,
- ulegały procesom redukcji i utleniania oraz wykazywały niską wartość przerwy energetycznej (poniżej 3,00 eV), pozwalającą na zastosowanie ich w przyrządach optoelektronicznych,
- absorbowały promieniowanie elektromagnetyczne z λ_{maks} od 425 do 241 nm oraz wyraźnie wykształconym pasmem przy ok. 340 nm. Związki emitowały światło we wszystkich badanych mediach w zakresie barw od niebieskiej do żółtej, a obecność trifenyloaminy (**AzNI-7**), benzoindolu (**AzNI-5**) i N-fenylo morfolin (**AzNI-6**) pozwoliła na otrzymanie wyższych wartości Φ_{PL} , a szczególnie obecność trifenyloaminy wpłynęła najkorzystniej na jej wartość ($\Phi_{PL} = 14,0 \%$),
- wytypowano do budowy diod. Diody zawierające w warstwie aktywnej azometinoimid z pochodną karbazolu (**AzNI-1**), benzoindol (**AzNI-5**) oraz fenantren (**AzNI-13**) wykazały EL w zakresie barwy czerwonej. Diody, w których warstwę aktywną pełniły **AzNI** rozproszone molekularnie w matrycy PVK : PBD, również wykazały EL z λ_{EL} w zakresie barw od niebieskiej po czerwoną. Najwyższą wartość intensywności EL otrzymano dla diody zawierającej jako komponent warstwy aktywnej azometinoimid z trifenyloaminą (**AzNI-7**) ($I_{ELmaks} = 50557$ zliczenia; $U_{ELmaks} = 18$ V).

4.3.2. Azometinoimidy z dwoma wiązaniami iminowymi

4.3.2.1. Synteza i charakterystyka strukturalna

AzDNI otrzymano w reakcji kondensacji aminy **ANI** (syntezę opisano w podrozdziale 4.3.) z aldehydami: 4,4'-diformylotrifenyloaminowym, 4,4'-bifenyłodikarboksyaldehydem oraz 4,4'-etynylo-1,2-dibenzaldehydem. Budowę chemiczną azometinoimidów przedstawiono na rysunku 95.



Rysunek 95. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometinoimidów **AzDNI**.

Syntezę **AzDNI** prowadzono w metanolu w temperaturze 60 °C przez 24 godziny. W przypadku reakcji z 4,4'-bifenyłodikarboksyaldehydem oraz 4,4'-etynylo-1,2-dibenzaldehydem po godzinie dodano katalityczne ilości kwasu p-toluenosulfonowego. Związki otrzymano poprzez przesączenie powstałego osadu, jako żółte ciała stałe. Jedynie związek **AzDNI-1** (podstawnik trifenyloaminowy) otrzymano odparowując roztwór, a otrzymany osad rozpuszczając w chloroformie i wytrącając w heksanie. Otrzymane azometinoimidy są związkami nowymi, nie opisanymi w literaturze.

Na widmach ^1H NMR azometinoimidów nie odnotowano sygnałów protonów grupy aldehydowej (-CHO) oraz aminowej (-NH₂). Sygnał pochodzący od protonu grupy iminowej (-CH=N-) obserwowano jako singlet przy 8,86 ppm, 8,74 ppm i 8,70

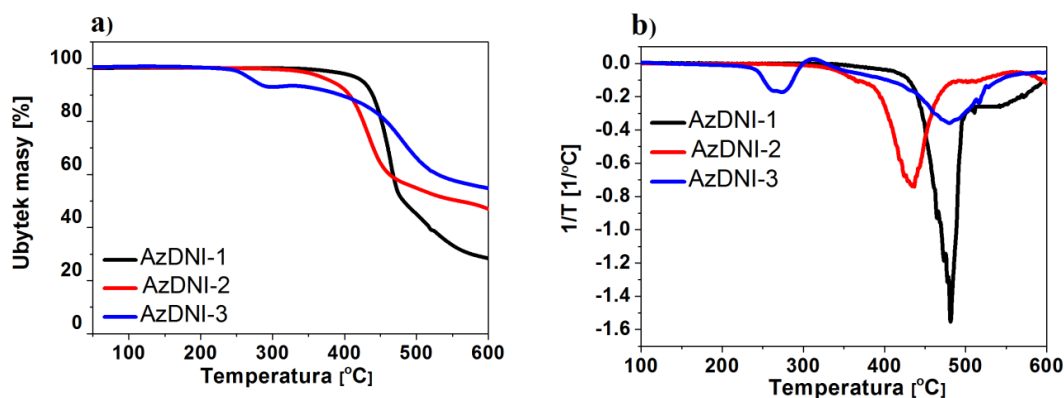
pmm odpowiednio dla **AzDNI-1** (podstawnik trifenyloaminowy), **AzDNI-2** (podstawnik bifenylowy) i **AzDNI-3** (podstawnik fenylo(etynylofenylowy)). Na widmach FTIR pasmo absorpcyjne wiązania iminowego odnotowano przy 1612 cm^{-1} dla **AzDNI-1** i **AzDNI-3** oraz przy 1614 cm^{-1} dla **AzDNI-2**. Drgania wiązania $\text{-C}\equiv\text{C-}$, w podstawniku fenylo(etynylofenylowym) (**AzDNI-3**) obserwowano przy 2209 cm^{-1} , tak jak dla azometinoimidu z jednym wiązaniem iminowym (**AzNI-11**, różnica 4 cm^{-1}). Pasma absorpcyjne drgań rozciągających wiązania -C=O w pierścieniu imidowym obserwowano w zakresie $1700 - 1655\text{ cm}^{-1}$ oraz pasma absorpcyjne grup alifatycznych w zakresie $2958 - 2825\text{ cm}^{-1}$. Azometinoimidy **AzDNI** charakteryzowały się słabiej ekranowanym protonem oraz niższymi częstotliwościami pasma absorpcyjnego wiązania iminowego w porównaniu z niesymetrycznymi odpowiednikami **AzNI-7** (podstawnik trifenyloaminowy), **AzNI-11** (podstawnik fenylo(etynylofenylowy)) i **AzNI-14** (podstawnik bifenylowy) (opisanymi w podrozdziale 4.3.1.1.), co świadczy o lepszym stopniu koniugacji tych związków ^[131]. Obecność dodatkowego wiązania iminowego nie wpłynęła jedynie na położenie sygnału protonu tego wiązania w związku z podstawnikiem fenylo(etynylofenylowym) (**AzDNI-3**; $\delta = 8,70\text{ ppm}$).

Wykazano dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi a otrzymanymi wartościami procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu badanych azometinoimidów **AzDNI**.

Otrzymane azometinoimidy były rozpuszczalne w temperaturze pokojowej w chloroformie, dichlorometanie, NMP oraz DMF, natomiast po ogrzaniu rozpuszczały się w DMSO.

4.3.2.2. Właściwości termiczne

Krzywe termograwimetryczne oraz termogramy DSC przedstawiono na rysunku 96. W tabeli 50 zebrano wyniki z przeprowadzonych badań właściwości termicznych.



Rysunek 96. (a) Krzywe termograwimetryczne oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azometinoimidów **AzDNI**.

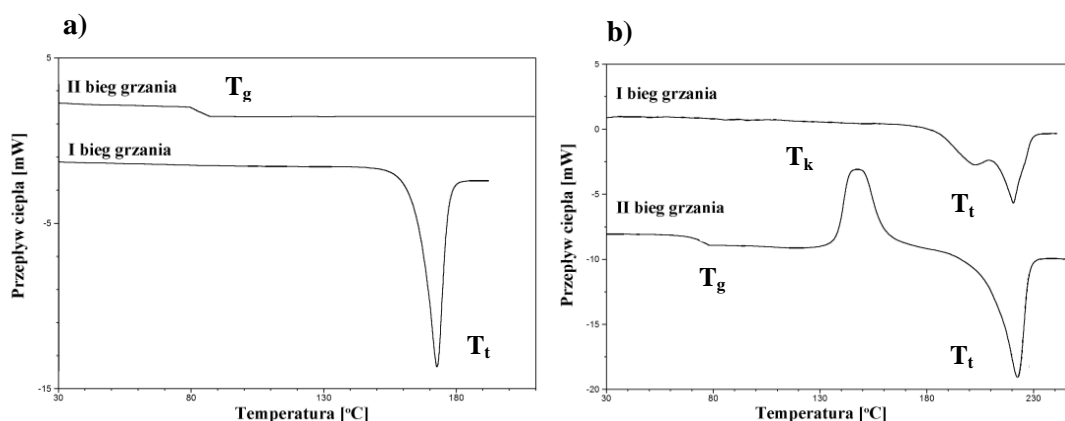
Otrzymane azometinoimidy **AzDNI** wykazywały temperaturę 5 % ubytku masy w zakresie 426 – 258 °C oraz jednostopniowy (**AzDNI-1**, **AzDNI-2**) lub dwustopniowy (**AzDNI-3**) przebieg rozkładu termicznego z największą pozostałością w 600 °C azometinoimidu z podstawnikiem fenylo(etynylofenylowym) (**AzDNI-3**). Analizując wpływ budowy podstawnika na $T_{5\%}$ azometinoimidów zaobserwowano, że obecność trifenyloaminy pozwoliła na otrzymanie najwyższej wartości $T_{5\%}$ (**AzDNI-1**) oraz, że obecność wiązania potrójnego ($-C\equiv C-$) w **AzDNI-3** spowodowała obniżenie temperatury 5 % ubytku masy w porównaniu z podstawnikiem bifenylowym (**AzDNI-2**).

Tabela 50. Właściwości termiczne **AzDNI** z dwoma wiązaniami iminowymi.

Nazwa	TGA			DSC			
	$T_{5\%}$ ^a	T_{maks} ^b	Pozost. w 600°C	T_t ^c	T_g ^d	T_k ^d	T_t ^d
	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
AzDNI-1	426	464	28	173	86	nw	nw
AzDNI-2	387	432	47	220	74	148	225
AzDNI-3	258	266;479	54	251	127	nw	nw

^a $T_{5\%}$ – temperatura 5% ubytku masy. ^b T_{maks} – temperatura maksimum rozkładu wyznaczona z krzywej DTG. ^c Temperatura topnienia z pierwszego biegu grzania. ^d Temperatury odczytane z drugiego biegu grzania: T_g - temperatura zeszklenia, T_k - temperatura krystalizacji, T_t - temperatura topnienia. Pomiar wykonano w atmosferze azotu. nw- nie wykryto.

Azometinoimidy **AzDNI** wykazywały temperaturę topnienia w pierwszym cyklu grzania w zakresie 251 – 173 °C (tabela 50). Podczas drugiego cyklu grzania odnotowano temperatury zeszklenia (T_g) w zakresie 127 – 74 °C (rysunek 97).



Rysunek 97. Termogramy DSC (a) **AzDNI-1** i (b) **AzDNI-2**.

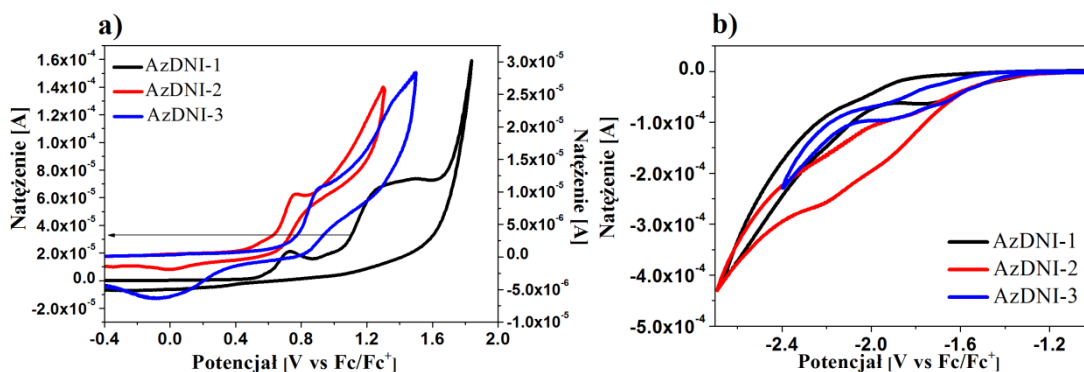
Azometinoimidy **AzDNI** wykazywały temperaturę topnienia w pierwszym cyklu grzania w zakresie 251 – 173 °C (tabela 50). Podczas drugiego cyklu grzania odnotowano temperatury zeszklenia w zakresie 127 – 74 °C (rysunek 97). Obecność

wiązania potrójnego ($-C\equiv C-$) (**AzDNI-3**) pozwoliła na otrzymanie wyższej wartości temperatury zeszklenia w porównaniu z podstawnikiem bifenylowym (**AzDNI-2**). Azometinoimid **AzDNI-2** podczas dalszego ogrzewania w drugim cyklu grzania wykazywał temperaturę krystalizacji (T_k) i następnie endotermę topnienia (T_t) (rysunek 97). Brak tendencji do krystalizacji wykazywały pozostałe azometinoimidy **AzDNI** (tabela 50).

Porównując azometinoimidy symetryczne (**AzDNI-1** - **AzDNI-3**) z ich niesymetrycznymi odpowiednikami **AzNI-7**, **AzNI-14**, **AzNI-11** (opisanymi w podrozdziale 4.3.1.2) zaobserwowano, iż obecność dwóch wiązań iminowych i dodatkowego ugrupowania 1,8-naftalimidowego pozwoliła na uzyskanie wyższych wartości temperatury 5 % ubytku masy, pozostałości w 600 °C, temperatur zeszklenia, temperatur topnienia oraz w przypadku związku **AzDNI-3**, braku tendencji do krystalizacji.

4.3.2.3. Właściwości elektrochemiczne

Badane azometinoimidy **AzDNI** wykazywały nieodwracalny proces utleniania oraz redukcji. Woltamogramy CV reakcji redoks przedstawiono na rysunku 98. Potencjały redukcji oraz utleniania zebrano w tabeli 51.



Rysunek 98. Woltamogramy CV procesu (a) utleniania oraz (b) redukcji azometinoimidów z dwoma wiązaniami iminowymi (Pt; $v = 0,1V/s$; $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ w CH_2Cl_2).

Proces redukcji badanych **AzDNI** związany jest z redukcją ugrupowania 1,8-naftalimidu (redukcja $C=O \rightarrow C=O^-$), jako elementu elektronoakceptorowego, tak jak w przypadku azometinoimidów **AzNI** (opisanych w podrozdziale 4.3.1.3) [271]. Nie zarejestrowano dodatkowych pików redukcji. Jak wspomniano w podrozdziale 4.3.1.3, redukcja 1,8-naftalimidu odczytana jako połowa potencjału ($E_{\text{red}}^{1/2}$) została zarejestrowana przy 1,71V [272]. Przesunięcie $E_{\text{red(onset)}}$ może wynikać z obecności

dwóch ugrupowań 1,8-naftalimidu, co prowadzi do łatwiejszego procesu redukcji azometinoimidów **AzDNI** w porównaniu z ich niesymetrycznymi odpowiednikami. Proces redukcji najłatwiej zachodził (przy niższym potencjale) dla azometinoimidu zawierającego podstawnik trifenyloaminowy (**AzDNI-1**), natomiast najtrudniej dla azometinoimidu zawierającego podstawnik bifenyloowy (**AzDNI-2**) (tabela 51).

Tabela 51. Potencjały utleniania i redukcji azometinoimidów **AzDNI** i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.

Nazwa	$E_{\text{red(onsset)}}$ [V]	$E_{\text{utl(onsset)}}$ [V]	EA [eV]	IP [eV]	E_g [eV]
AzDNI-1	-1,23	0,53	-3,87	-5,63	1,76
AzDNI-2	-1,38	0,41	-3,72	-5,51	1,79
AzDNI-3	-1,27	0,70	-3,83	-5,80	1,97

IP = $-5,1 - E_{\text{utl(onsset)}}$, EA = $-5,1 - E_{\text{red(onsset)}}$, $E_g = E_{\text{utl(onsset)}} - E_{\text{red(onsset)}}$. Rozpuszczalnik: CH₂Cl₂, elektrolit: Bu₄NPF₆. Elektroda platynowa (Pt) jako elektroda pracująca.

W przypadku procesu utleniania, proces ten zachodził na elektrodonorowych fragmentach cząsteczki, z utworzeniem kationorodnika ^[226]. Proces utleniania zachodził najłatwiej dla azometinoimidu **AzDNI-2**, natomiast najtrudniej dla azometinoimidu zawierającego podstawnik fenylo(etynylofenylowy) (**AzDNI-3**) (tabela 51). Dwa nieodwracalne piki utleniania zarejestrowano dla **AzDNI-1**, co może być związane z dimeryzacją podstawnika trifenyloaminowego (jak wspomniano w podrozdziale 4.3.1.3) ^[273]. Proces utleniania **AzDNI-1** i **AzDNI-3** zachodził trudniej, przy większym potencjale, niż dla niesymetrycznych odpowiedników (**AzNI-7** i **AzNI-11**). Odwrotne zachowanie można zauważyć dla **AzDNI-2**, gdzie proces utleniania zachodził przy niższym potencjale ($\Delta E_{\text{utl(onsset)}} = 0,14$ V), względem niesymetrycznego odpowiednika **AzNI-14**.

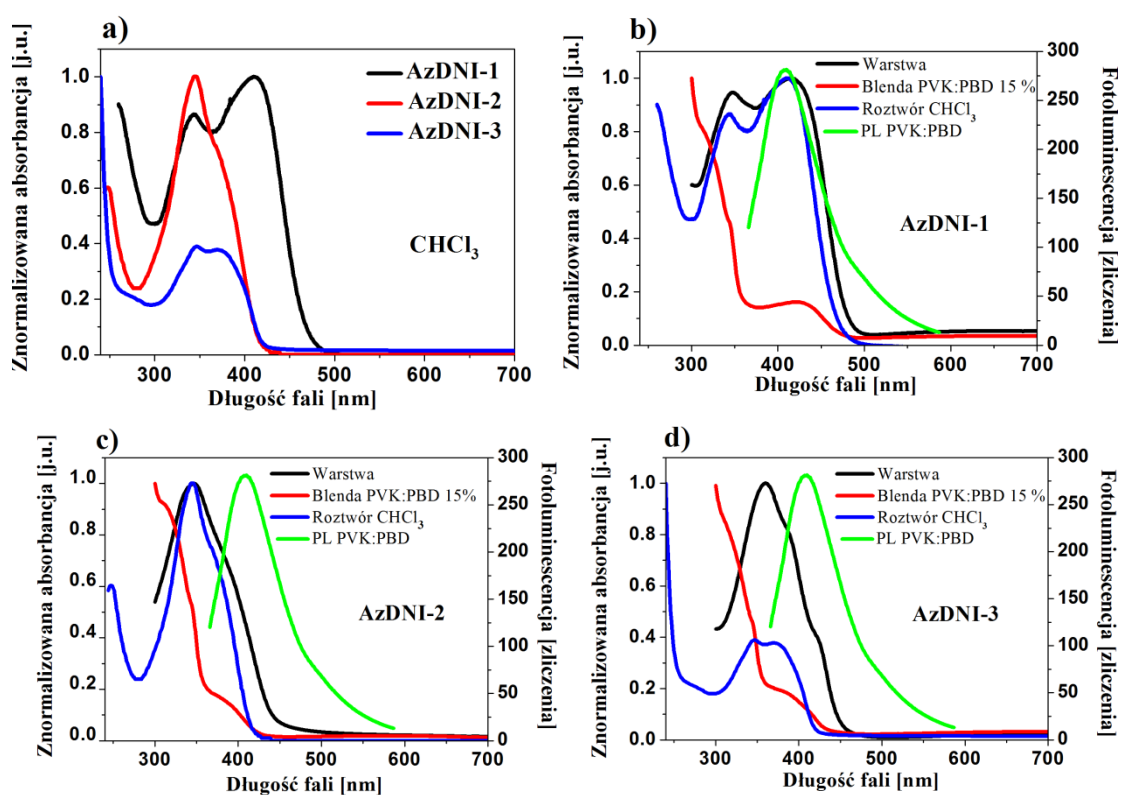
Potencjał jonizacji (IP) otrzymano w zakresie -5,80 – -5,51 eV, z najniższą wartością dla związku **AzDNI-3** (podstawnik fenylo(etynylofenylowy)). Pomimo obecności dwóch wiązań iminowych i dodatkowego ugrupowania 1,8-naftalimidowego, azometinoimid z podstawnikiem bifenylowym (**AzDNI-2**) wykazywał charakter półprzewodnika typu *p*, ze względu na wysoko położony orbital HOMO (IP = -5,51 eV) ^[248]. Powinowactwo elektronowe (EA) otrzymano w zakresie -3,87 – -3,72 eV, z najwyższą wartością dla związku **AzDNI-2** (podstawnik bifenylowy).

Wartość przerwy energetycznej (E_g) mieściła się w zakresie 1,97 – 1,76 eV z najniższą wartością E_g dla związku z trifenyloaminą (**AzDNI-1**) oraz z najwyższą wartością dla związku z fenylo(etynylofenylem) (**AzDNI-3**). Niskie wartości przerwy

energetycznej (poniżej 3,00 eV) pozwalają na zastosowanie badanych związków jako elementów przyrządów OLED [247,248].

4.3.2.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne w zakresie UV-Vis

Azometinoimidy **AzDNI** w roztworze chloroformu oraz NMP absorbowały promieniowanie elektromagnetyczne z λ_{maks} w zakresie 413 – 243 nm (rysunek 99a; tabela 52). Pasma absorpcji o λ_{maks} w zakresie 267 – 243 nm można przypisać przejściom elektronowym $\pi \rightarrow \pi^*$ w pierścieniu naftalenowym oraz pierścieniu aromatycznym, natomiast pasmo o λ_{maks} w zakresie 345 – 328 nm przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ w jednostce imidowej [228,275].



Rysunek 99. Widma absorpcji azometinoimidów **AzDNI** w (a) roztworze chloroformu ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) oraz (b-d) warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 340 \text{ nm}$).

Największe przesunięcie λ_{maks} w CHCl_3 oraz NMP w stronę niższych energii zarejestrowano dla azometinoimidu z podstawnikiem trifenylaminowym (**AzDNI-1**) względem pozostałych azometinoimidów (rysunek 99a; tabela 52).

Tabela 52. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometinoimidów **AzDNI**.

Nazwa	CHCl ₃ ^a		NMP ^a		Warstwa	Blenda PMMA ^d	Blenda PVK:PBD ^e
	(ε = 4.81) ^b		(ε = 33.00) ^b				
	λ _{maks}	ε · 10 ⁴ ^c	λ _{maks}	ε · 10 ⁴ ^c			
	[nm]	[dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	[nm]	[dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]			
AzDNI-1	328	2,5	342	2,5	345	380	310 ^{ug f}
	380	2,8	413	2,8	413	431 ^{ug}	344 ^{ug f} 424(424) ^f
AzDNI-2	243	3,6	267	21,2	345	340	310 ^{ug}
	341	9,1	340	4,6		418	344 ^{ug} 380 ^{ug}
AzDNI-3	345	9,8	345	17,8	360	312	310 ^{ug}
	376	8,8	376	8,8		335 360 419	344 ^{ug} 381 ^{ug}

^a c = 10⁻⁵ mol/dm³. ^b Stała dielektryczna. ^c Molowy współczynnik absorpcji. ^d 1 % wag. zawartość związku w matrycy PMMA. ^e 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^f 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^{ug} – ugięcie.

Przesunięcie λ_{maks} w stronę niższych energii świadczy o lepszym stopniu koniugacji związku **AzDNI-1**, co potwierdzono badaniami NMR i FTIR (podrozdział 4.3.2.1) oraz większej sile donora TPA. Zaobserwowano identyczne położenie maksimum pasm absorpcji w chloroformie oraz NMP związku z podstawnikiem fenylo(etynylofenylovym) (**AzDNI-3**), co sugeruje, że różnica momentów dipolowych, między stanem zbudowanym a podstawowym jest bardzo mała [252]. Batochromowe przesunięcie pasm absorpcji w roztworze NMP względem roztworu chloroformu zaobserwowano dla związku **AzDNI-1** (Δλ_{maks} odpowiednio 14 nm i 33 nm) oraz **AzDNI-2** z Δλ_{maks} = 24 nm (tabela 52). Wyższe wartości molowego współczynnika absorpcji odnotowano dla roztworu NMP. Jedynie dla **AzDNI-1** otrzymano identyczne wartości ε dla obu roztworów. Obecność wiązania potrójnego (-C≡C-) w podstawniku związku **AzDNI-3** spowodowała przesunięcie batochromowe λ_{maks} w porównaniu z podstawnikiem bifenylovym (**AzDNI-2**), o 35 nm.

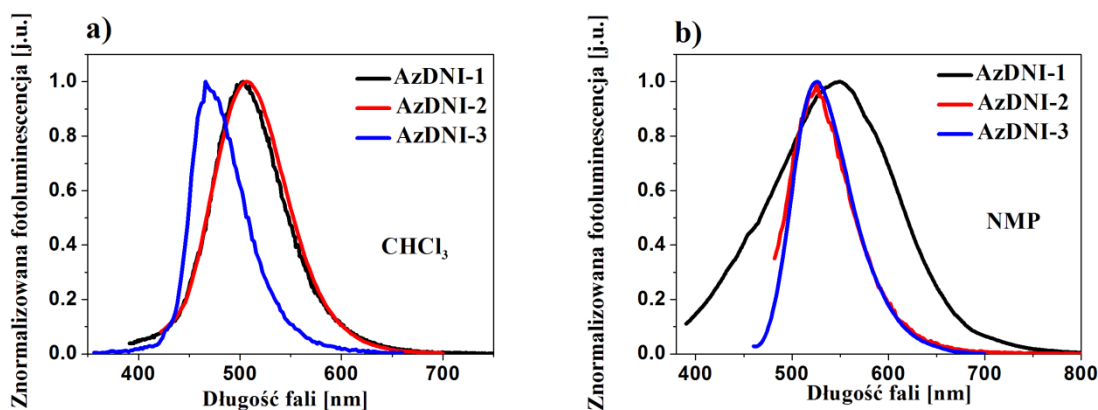
Na widmach elektronowych warstw obserwowano jedno (**AzDNI-2**, **AzDNI-3**) lub dwa (**AzDNI-1**) pasma absorpcji (tabela 52). Dla związków z trifenyloaminą i bifenyłem obserwowano pasmo z λ_{maks} przy 345 nm, gdzie dla związku z fenylo(etynylofenylem) było one przesunięte batochromowo o 15 nm. Odnotowano batochromowe przesunięcie λ_{maks} warstwy związku **AzDNI-1**, o 33 nm i hipsochromowe związku **AzDNI-3** o 16 nm względem chloroformu (tyle samo w NMP). Zbliżone położenie λ_{maks} zarejestrowano dla związku **AzDNI-2**, względem obu roztworów (Δλ_{maks} = 4 nm i 5 nm), a identyczne λ_{maks} dla **AzDNI-1** (z λ_{maks} = 413

nm) względem NMP. Na widmach elektronowych blend z PMMA odnotowano λ_{maks} przy takich samych wartościach jak dla roztworów i warstw. Obserwowano dodatkowe pasmo, przy ok. $\lambda_{\text{maks}} = 420$ nm w przypadku **AzDNI** z bifenylem (**AzDNI-2**) i fenylo(etynylofenylem) (**AzDNI-3**). Obecność dodatkowego pasma zaobserwowano również dla azometinoimidów niesymetrycznych podstawionych w pozycji 3-C, rozproszonych molekularnie w PMMA opisanych w pracy [224].

Kolejny etap badań obejmował zarejestrowanie widm UV-Vis związków rozproszonych molekularnie w matrycy PVK : PBD (o 2 % i 15 % ich wag. zawartości). W tabeli 52 zebrano wyniki dla blend o zawartości 15 % wag. **AzDNI** w matrycy, odnotowując pochodzące od PVK : PBD pasma absorpcji (przy $\lambda_{\text{maks}} = 331$ nm oraz $\lambda_{\text{maks}} = 344$ nm [32]) oraz jako ugięcie (**AzDNI-2**, **AzDNI-3**) lub wyraźne (**AzDNI-1**) λ_{maks} odpowiadające badanym związkom. Dla blend o 2 % wag. zawartości **AzDNI** w matrycy, zaobserwowano pochodzące od matrycy PVK : PBD pasma absorpcji i jedynie dla blendy z trifenyloaminą pasmo przy $\lambda_{\text{maks}} = 424$ nm (tabela 52).

Porównując azometinoimidy symetryczne (**AzDNI-1** - **AzDNI-3**) z ich niesymetrycznymi odpowiednikami **AzNI-7**, **AzNI-14**, **AzNI-11** (opisanymi w podrozdziale 4.3.1.4) zaobserwowano batochromowe przesunięcie pasm absorpcji w roztworach, za wyjątkiem azometinoimidu z trifenyloaminą (**AzDNI-1**), dla którego zarejestrowano λ_{maks} w CHCl_3 przy 380 nm, tak jak dla **AzNI-7**. Batochromowe przesunięcie λ_{maks} zaobserwowano także w przypadku roztworu NMP, warstwy i blendy z PVK : PBD o 15 % wag. zawartości **AzDNI-1**, względem **AzNI-7**. Zbliżone położenie λ_{maks} odnotowano dla warstw związków z fenylo(etynylofenylem) ($\Delta\lambda_{\text{maks}} = 4$ nm).

Azometinoimidy **AzDNI** wykazały zdolność do emisji światła w roztworach o λ_{em} w zakresie 544 – 439 nm (zakres barw od niebieskiej do zielonej). Położenie λ_{em} podczas wzbudzania różnymi długościami fali zabrano w tabeli 53. Na rysunku 100 przedstawiono widma emisyjne dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji w roztworach. Zarejestrowano jedno, szerokie pasmo emisji w roztworach o zbliżonym położeniu λ_{em} w CHCl_3 związków z trifenyloaminą (**AzDNI-1**) i bifenylem (**AzDNI-2**) ($\Delta\lambda_{\text{em}} = 7 - 2$ nm). Hipsochromowe przesunięcie pasma emisji w CHCl_3 względem **AzDNI-1** i **AzDNI-2** odnotowano dla związku z fenylo(etynylofenylem) o ok. 38 – 31 nm. W roztworze NMP λ_{em} były przesunięte batochromowo względem chloroformu, czyli **AzDNI** wykazywały dodatni solwatochromizm.



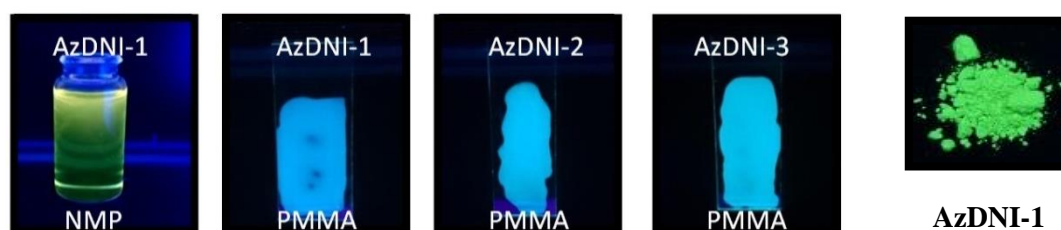
Rysunek 100. Widma emisyjne w (a) chloroformie i (b) NMP związków **AzDNI** dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Tabela 53. Właściwości fotoluminescencyjne azometinoimidów **AzDNI**.

Nazwa	Medium	PL λ_{wzb} [nm]				
		λ_{em} [nm] (Φ_{PL} [%])				
		310	340	410	420	450
AzDNI-1	CHCl ₃ ^a	501	501 (25,2)	501	501	501
	NMP ^a	544	544	544	544	544
	Blenda PMMA ^b	469	469	469	469	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	388; 504 (4,2;3,1)	383; <u>501</u>	500	500	500
	Blenda PVK:PBD ^d	376; 517 (3,7;15,8)	380 ^{ug} ; <u>517</u>	517	517	517
	Warstwa	537	<u>537</u> (537 (3,8)) ^e	537	537	537
AzDNI-2	CHCl ₃ ^a	503	503	508 (7,3)	508	508
	NMP ^a	439	517	519	525	525
	Blenda PMMA ^b	470	470	470	470	nw
	Blenda PVK:PBD ^c	394 (2,0)	394	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^d	380; 496 (1,8;3,5)	380;496	nw	nw	nw
	Warstwa	464 ;490 (2,7;2,1)	<u>456</u> ;490 ^{ug}	nw	nw	nw
AzDNI-3	CHCl ₃ ^a	470	470 (2,8)	470	470	470
	NMP ^a	525	525	525	525	525
	Blenda PMMA ^b	471	471	471	471	471
	Blenda PVK:PBD ^c	385; 482 (3,3;4,9)	<u>385</u> ;482	nw	nw	nw
	Blenda PVK:PBD ^d	<u>368</u> ;498 (386; 498 (2,9;5,5)) ^f	386; <u>498</u>	465	465	nw
	Warstwa	471 ^{ug} ; 509 (-;4,6)	471 ^{ug} ; <u>509</u>	<u>465</u> ;509	<u>465</u> ;509	nw

^a $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. ^b 1 % wag. zawartość związku w matrycy PMMA. ^c 2 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^d 15 % wag. zawartość związku w matrycy PVK : PBD. ^e dla wzbudzenia wynoszącego 350 nm. ^f dla wzbudzenia wynoszącego 330 nm. nw - nie wykryto. ^{ug} - ugięcie. Pogrubione wartości oznaczają najintensywniejszą emisję. Podkreślenie oznacza pasmo dominujące (intensywniejsze).

Wyjątkiem był azometinoimid **AzDNI-2**, dla którego przy wzbudzeniu 310 nm odnotowano λ_{em} hipsochromowo przesunięte względem CHCl_3 , o 64 nm. Dla tego związku w roztworze NMP obserwowano batochromowe przesunięcie λ_{em} wraz z zmniejszaniem się energii fali wzbudzenia do $\lambda_{wzb} = 420$ nm (tabela 53). Dla wszystkich **AzDNI** najintensywniejszą emisję otrzymano dla wzbudzenia $\lambda_{wzb} = 450$ nm w NMP. Podczas wzbudzania światłem ultrafioletowym ($\lambda_{wzb} = 366$ nm) zarejestrowano emisję światła w zakresie barwy zielonej w NMP związku z tryfenyloaminą (**AzDNI-1**) (rysunek 101).



Rysunek 101. Zdjęcia związku **AzDNI-1** w NMP oraz w postaci proszku, jak również zdjęcia **AzDNI** w postaci blend PMMA podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm.

Przeprowadzono pomiary wydajności kwantowej PL w roztworze chloroformu otrzymując najwyższą wartość dla **AzDNI** z tryfenyloaminą ($\Phi_{PL} = 25,2$ %). Najniższą wartość uzyskano dla **AzDNI** z fenylo(etynylofenylem) ($\Phi_{PL} = 2,8$ %). Wykonano pomiary τ dla najintensywniejszej emisji. W tabeli 54 przedstawiono otrzymane wyniki.

Tabela 54. Czasy zaniku fluorescencji (τ) **AzDNI** wykonane w CHCl_3 ($c = 10^{-5}$ mol/dm³).

Nazwa	Medium	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]	$\Sigma\tau$ [ns]	χ^2
AzDNI-1	CHCl_3	0,1	4,6	12,2	16,9	1,045
AzDNI-2		0,1	5,5	11,1	16,7	1,123
AzDNI-3		1,2	10,0	-	11,2	1,012

τ_n - składowe zaniku fluorescencji, $\Sigma\tau$ - suma składowych zaniku fluorescencji, χ^2 - współczynnik determinacji (parametr dopasowania krzywych zaniku).

Otrzymano dopasowania trójwykładnicze i dwuwykładnicze dla **AzDNI** z fenylo(etynylofenylem). Najdłuższy czas zaniku zarejestrowano dla azometinoimidu z tryfenyloaminą (**AzDNI-1**) ($\tau = 16,9$ ns). Otrzymane wartości czasu zaniku fluorescencji są typowe dla wzbudzonego stanu singletowego [259].

Wartości przesunięć Stokesa ($\Delta\nu$) w roztworach CHCl_3 i NMP zebrano w tabeli 55. Otrzymano duże wartości $\Delta\nu$ w obu roztworach, powyżej 90 nm. Największą wartość $\Delta\nu$ uzyskano dla azometinoimidu z bifenylem (**AzDNI-2**, $\Delta\nu = 179$ nm) w roztworze NMP, a najmniejszą w roztworze CHCl_3 azometinoimidu z podstawnikiem fenylo(etynylofenylowym) (**AzDNI-3**, $\Delta\nu = 94$ nm).

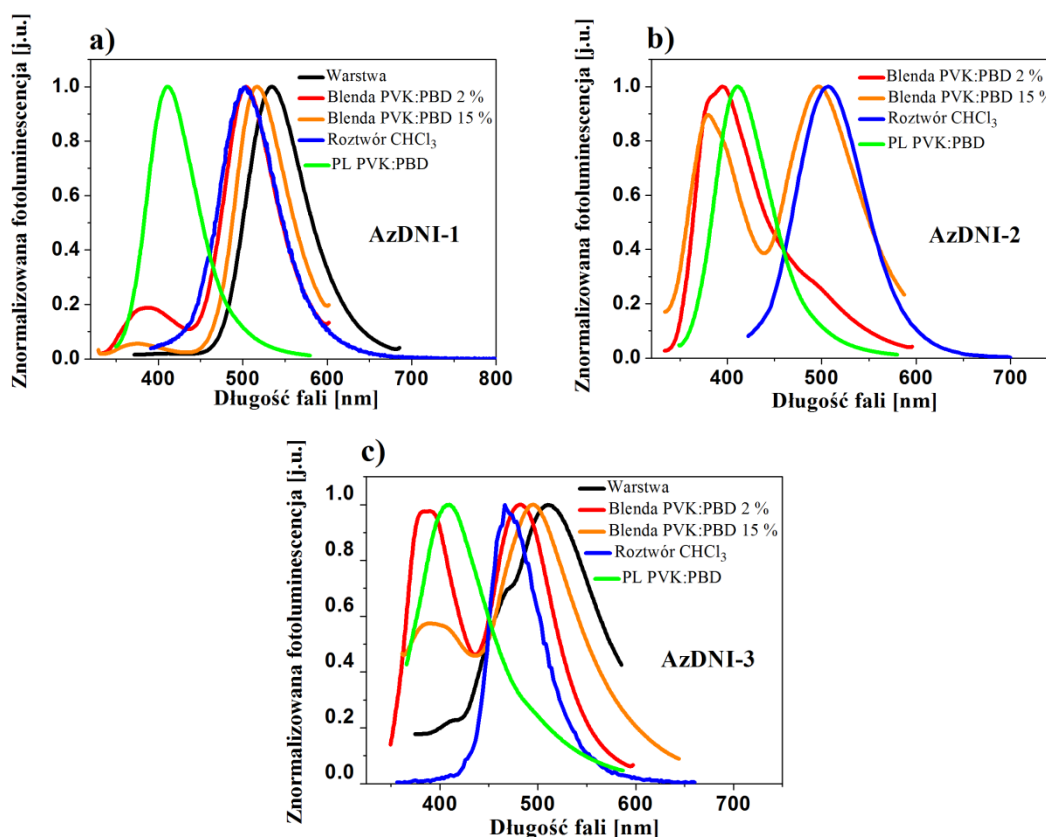
Tabela 55. Przesunięcia Stokesa w CHCl_3 i NMP azometinoimidów **AzDNI**.

Nazwa	CHCl_3	NMP	CHCl_3^a	NMP ^a
	$\Delta v[\text{nm}]$	$\Delta v[\text{nm}]$	$\Delta v[\text{cm}^{-1}]$	$\Delta v[\text{cm}^{-1}]$
AzDNI-1	121	131	6356	5831
AzDNI-2	167	179	9445	10069
AzDNI-3	94	149	5319	7548

^a Obliczone wg $\Delta v = (1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}) \cdot 10^7 [\text{cm}^{-1}]$.

W roztworze NMP otrzymano większe wartości Δv względem chloroformu. Największą różnicę Δv pomiędzy NMP a CHCl_3 , wynoszącą 55 nm, zarejestrowano dla **AzDNI-3**. Nie odnotowano nachodzenia pasma emisji na pasmo absorpcji.

AzDNI w postaci warstwy emitowały światło z λ_{em} w zakresie 537 – 464 nm (barwa od niebieskiej do zielonej) (rysunek 102).



Rysunek 102. Widma emisyjne **AzDNI** w badanych mediach dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{\text{wzb}} =$ (a,b) 310 nm lub (c) 340 nm).

Zarejestrowano emisję światła zielonego podczas wzbudzania lampą UV ($\lambda_{\text{wzb}} = 366$ nm) azometinoimidu z tryfenyloaminą (**AzDNI-1**) w postaci proszku (rysunek 102). **AzDNI** z bifenylem (**AzDNI-2**) wykazywał słabą intensywność emisji w warstwie oraz brak emisji powyżej $\lambda_{\text{wzb}} = 400$ nm. Obserwowano typowe batochromowe przesunięcie λ_{em} warstw względem roztworu chloroformu, za wyjątkiem

AzDNI z bifenylem, dla którego odnotowano hipsokromowe przesunięcie. Bardzo zbliżone położenie λ_{em} w warstwie oraz roztworze $CHCl_3$ obserwowano dla **AzDNI** z fenylo(etynylofenylem) ($\Delta\lambda_{em} = 5 - 1$ nm) dla λ_{em} w zakresie 470 – 465 nm (tabela 53). W przypadku warstw, większą wydajność kwantową zarejestrowano dla **AzDNI** z fenylo(etynylofenylem) ($\Phi_{PL} = 4,6$ %), względem pozostałych **AzDNI**. Azometinoimidy w postaci blendy z PMMA emitowały światło niebieskie, które również zaobserwowano podczas wzbudzenia światłem ultrafioletowym ($\lambda_{wzb} = 366$ nm) (rysunek 102), o bardzo zbliżonym położeniu λ_{em} ($\Delta\lambda_{em} = 2 - 1$ nm). Obserwowano hipsokromowe przesunięcia pasm emisji w blendzie PMMA względem roztworu chloroformu, za wyjątkiem **AzDNI-3**, dla którego nie zarejestrowano przesunięć ($\Delta\lambda_{em} = 1$ nm).

Widma PL blend PVK : PBD o 2 % i 15 % wag. zawartości **AzDNI** wykazywały dwa pasma emisji dla wzbudzeń wynoszących 310 nm (wzbudzenie PBD) i 340 nm (wzbudzenie PVK) ^[32] (oraz 330 nm dla **AzDNI-3**). Wyjątkiem był azometinoimid z bifenylem o 2 % jego wag. zawartości w matrycy, dla którego obserwowano jedno pasmo emisji (przy wyższych energiach). Pasma przy wyższych energiach ($\lambda_{em} =$ ok. 380 nm) można przypisać matrycy, natomiast pasmo przy niższych energiach ($\lambda_{em} = 517 - 482$ nm) związkom **AzDNI**, co przedstawiono na rysunku 101. W przypadku blendy PVK : PBD o 15 % wag. zawartości **AzDNI-2** pasmo przypisywane matrycy posiadało mniejszą intensywność PL względem blendy o zawartości 2 % wag.. Zaobserwowano niecałkowite pokrywanie się pasm absorpcji związków z bifenylem (**AzDNI-2**) i fenylo(etynylofenylem) (**AzDNI-3**) z pasmem emisji matrycy ($\lambda_{em} = 410$ nm). Jedynie dla związku z trifenyloaminą (**AzDNI-1**) obserwowano całkowite pokrywanie się pasma emisji PVK : PBD i absorpcji **AzDNI-1** (rysunek 99a), co pozwoliło oczekiwać efektywnego transferu energii wg mechanizmu rezonansowego. Efektywniejszy transfer odnotowano dla blend o 15 % wag. zawartości **AzDNI**. W przypadku blendy PVK : PBD o 15 % wag. zawartości **AzDNI-1** obserwowano bardzo niską intensywność PL matrycy, co sugeruje najefektywniejszy transfer energii w przypadku tej blendy.

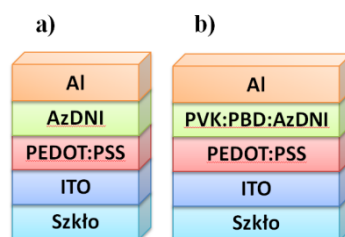
Porównując azometinoimidy symetryczne (**AzDNI-1** - **AzDNI-3**) z ich niesymetrycznymi odpowiednikami **AzNI-7**, **AzNI-14** i **AzNI-11** (opisanymi w podrozdziale 4.3.1.4) zaobserwowano, iż obecność dodatkowego ugrupowania 1,8-naftalimidu oraz wiązania iminowego przesunęła hipsokromowo pasmo emisji w $CHCl_3$ związków z trifenyloaminą (o 64 nm) i fenylo(etynylofenylem) (o 19 nm) oraz

batochromowo w NMP (odpowiednio o 32 nm i 11 nm). Odwrotne zachowanie wykazywał związek z bifenylem, gdzie w chloroformie odnotowano batochromowe przesunięcie, o 33 nm, a w NMP hipsokromowe, o 18 nm. Dla związków symetrycznych otrzymano wyższe wartości wydajności kwantowej oraz dłuższe czasy zaniku PL. Odnotowano batochromowe przesunięcia λ_{em} warstw azometinoimidów symetrycznych względem niesymetrycznych, odpowiednio o 7 nm (**AzDNI-1** względem **AzNI-7**), 91 nm (**AzDNI-2** względem **AzNI-14**) i 98 nm (**AzDNI-3** względem **AzNI-11**). Otrzymano wyższe wartości Φ_{PL} warstw, również dla azometinoimidów symetrycznych. Różnicę odnotowano w przypadku intensywności emisji, gdzie pasmo przy niższych energiach ($\lambda_{em} = 517 - 482$ nm) było intensywniejsze dla **AzDNI** w stosunku do **AzNI**.

4.3.2.5. Właściwości elektroluminescencyjne

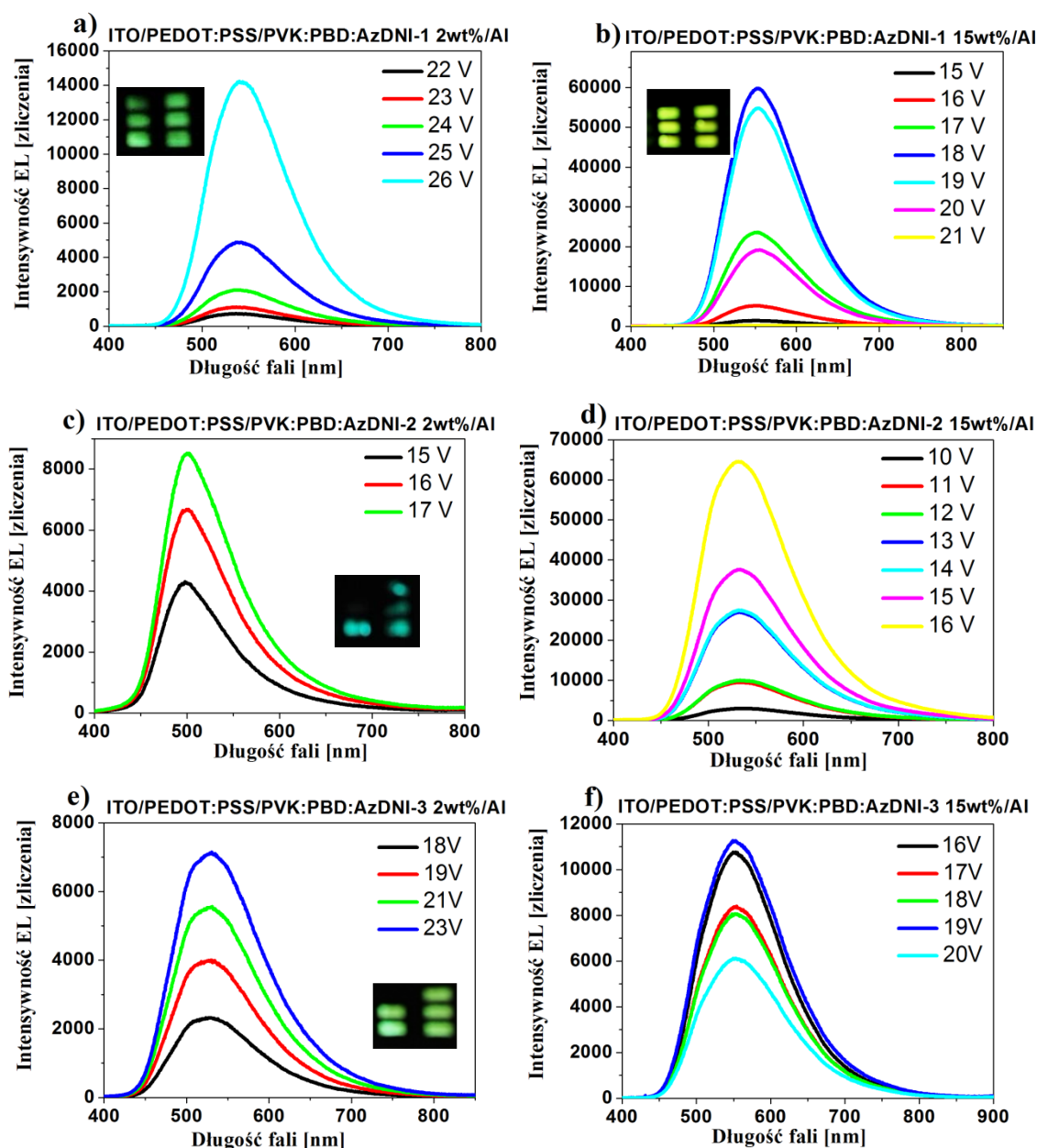
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość wykorzystania symetrycznych **AzDNI** jako warstwy aktywnej lub jako jej komponent w OLED. Azometinomidy charakteryzowały się wysokimi wartościami 5 % ubytku masy (powyżej 250 °C) i T_t (powyżej 170 °C). Zaobserwowano niecałkowite (dla związków z bifenylem i fenylo(etynylofenylem)) oraz całkowite (dla związku z trifenyloaminą) pokrywanie się pasm absorpcji związków z pasmem emisji matrycy PVK : PBD. Aczkolwiek dla wszystkich **AzDNI** zaobserwowano niekompletny transfer energii wg mechanizmu Förstera. Najefektywniejszy transfer energii zaobserwowano dla związku **AzDNI-1** (podstawnik trifenyloaminowy) o 15 % wag. zawartości w matrycy (rysunek 102a).

Skonstruowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/**AzDNI**/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzDNI**/Al (rysunek 103).



Rysunek 103. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponent stanowią azometinoimidy z dwoma wiązaniami iminowymi.

Diody w których rolę warstwy aktywnej pełniły związki **AzDNI** nie wykazywały elektroluminescencji. Zarejestrowano natomiast widma EL przyrządów, gdzie **AzDNI** pełniły rolę gościa warstwy aktywnej (rysunek 104).



Rysunek 104. Widma EL diod w których związki **AzDNI** stanowią komponent warstwy aktywnej oraz zdjęcia działających przyrządów.

Obecność związków w ilości 2 % wag. w matrycy PVK : PBD powodowała otrzymanie widma EL z $\lambda_{EL} = 540$ nm (barwa zielona), $\lambda_{EL} = 498$ nm (barwa niebieska) oraz $\lambda_{EL} = 529$ nm (barwa zielona) odpowiednio dla **AzDNI-1**, **AzDNI-2** i **AzDNI-3** (tabela 56). W przypadku diod zawierających 15 % wag. zawartość **AzDNI** w matrycy PVK : PBD, zaobserwowano EL z λ_{EL} w zakresie barwy zielonej. Najwyższą wartość

intensywności elektroluminescencji otrzymano dla diody, gdzie związek **AzDNI-2** (podstawnik bifenylowy), pełnił rolę gościa warstwy aktywnej.

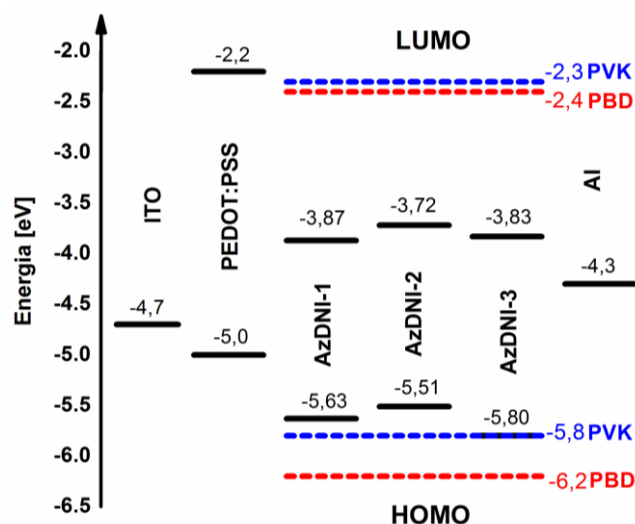
Tabela 56. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzDNI**/Al.

Budowa warstwy aktywnej	λ_{EL} [nm]	I_{ELmaks}^a [zliczenia]	U_{ELmaks}^b [V]	I_{EL}^c [zliczenia]	U_{EL}^d [V]
PVK:PBD: AzDNI-1 2wt%	540	14228	26	669	22
PVK:PBD: AzDNI-1 15wt%	553	59953	18	1386	15
PVK:PBD: AzDNI-2 2wt%	498	8536	17	4258	15
PVK:PBD: AzDNI-2 15wt%	532	64796	16	3052	10
PVK:PBD: AzDNI-3 2wt%	529	7091	23	2355	18
PVK:PBD: AzDNI-3 15wt%	549	11318	20	6156	16

^aNajwyższa wartość intensywności EL. ^bNapięcie dla I_{ELmaks} . ^cIntensywność EL dla U_{EL} . ^dNajniższe napięcie dla widocznej EL. λ_{EL} – długość fali w maksimum pasma elektroluminescencji. Zaznaczenie oznacza najwyższą wartość intensywności EL wśród przedstawionych diod.

Ponadto, dla tego przyrządu zarejestrowano najniższe napięcie minimalne, wynoszące $U_{EL} = 10$ V dla widocznej elektroluminescencji. Najniższą wartość intensywności EL otrzymano dla diody o budowie ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:**AzDNI-3** 2 % wag. /Al. Dla diody o budowie warstwy aktywnej PVK:PBD:**AzDNI-1** 15 % wag. zaobserwowano spadek intensywności EL powyżej napięcia zewnętrznego 18 V, co oznaczało jej degradację.

Poziomy energii HOMO oraz LUMO azometinoimidów **AzDNI**, znajdowały się odpowiednio wyżej i niżej poziomów energii orbitali molekularnych PVK i PBD, tak jak w przypadku azometin opisywanych we wcześniejszych podrozdziałach. Jedynie poziom HOMO związku **AzDNI** z podstawnikiem fenylo(etynylofenylowym) (**AzDNI-3**) i PVK pokrywały się (rysunek 105). Takie umiejscowienie orbitali może wskazywać na dominowanie mechanizmu pułapkowania ^[34,255]. Aczkolwiek, jak wspomniano w poprzednich rozdziałach w procesie rekombinacji w przyrządach OLED procesy przeniesienia energii oraz mechanizm pułapkowania ładunków mogą ze sobą współistnieć ^[256].



Rysunek 105. Wartości energii HOMO oraz LUMO azometin **AzDNI**, PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al [32,232].

Obecność dodatkowego ugrupowania 1,8-naftalimidu oraz wiązania iminowego nie wpłynęła na położenie λ_{EL} diody o 2 % wag. zawartości związku z trifenyloaminą (**AzDNI-1**; $\lambda_{EL} = 540$ nm) w matrycy, względem niesymetrycznego odpowiednika (**AzNI-7**; $\lambda_{EL} = 538$ nm). Batochromowe przesunięcie λ_{EL} odnotowano natomiast dla diody o 15 % wag. zawartości związku z trifenyloaminą **AzDNI-1**, o 12 nm. Dla diody o zawartości 2 % wag. **AzDNI-1** zaobserwowano niższą intensywność EL oraz wyższe napięcie minimalne dla widocznej EL względem diody z niesymetrycznym odpowiednikiem tego związku, czyli **AzNI-7** (**AzDNI-1**, $U_{EL} = 22$ V; **AzNI-7**, $U_{EL} = 18$ V). Natomiast, wyższą wartość intensywności EL uzyskano dla diody o 15 % wag. zawartości **AzDNI-1** ($I_{ELmaks} = 59953$ zliczenia, $U_{EL} = 18$ V), względem **AzNI-7** ($I_{ELmaks} = 50557$ zliczenia, $U_{EL} = 18$ V).

Odnotowano batochromowe przesunięcia λ_{EL} względem λ_{em} , o czym pisano we wcześniejszych podrozdziałach (obszerniej w 4.1.5.)

4.3.2.6. Podsumowanie

Podsumowując, azometinoimidy symetryczne **AzDNI**:

- topiły się w zakresie 251 – 173 °C z 5 % ubytkiem masy powyżej 250 °C oraz możliwością amorfizacji z temperaturą zeszklenia powyżej 74 °C. Najwyższą wartość T_g (127 °C) otrzymano dla **AzDNI** z podstawnikiem fenyl(etynylofenylowym) (**AzDNI-3**),

- ulegały nieodwracalnym reakcjom utleniania i redukcji z wartością przerwy energetycznej poniżej 2 eV,
- charakteryzowały się zakresem absorpcji z λ_{maks} w przedziale od 424 do 243 nm, z największym batochromowym przesunięciem λ_{maks} azometinoimidu z trifenyloaminą (**AzDNI-1**) w badanych mediach, względem pozostałych dwóch związków. **AzDNI** emitowały światło we wszystkich badanych mediach w zakresie barw od niebieskiej do zielonej z najwyższą wartością wydajności kwantowej dla **AzDNI-1** w chloroformie ($\Phi_{\text{PL}} = 25,2 \%$),
- wytypowane do budowy diod, gdzie pełniły rolę gościa warstwy aktywnej dla których otrzymano λ_{EL} w zakresie barwy niebieskiej i zielonej. Najniższe napięcie minimalne dla widocznej elektroluminescencji ($U_{\text{EL}} = 10 \text{ V}$) oraz najwyższą wartość intensywności EL otrzymano dla diody o 15 % wag. zawartości w matrycy azometinoimidu z podstawnikiem bifenylowym (**AzDNI-2**) ($I_{\text{ELmaks}} = 64796$ zliczeń). Drugą wysoką wartość intensywności EL ($I_{\text{ELmaks}} = 59953$ zliczeń) otrzymano dla przyrządu o budowie warstwy aktywnej PVK : PBD : **AzDNI-1** 15 %, co pozwala stwierdzić, iż **AzDNI-1** i **AzDNI-2** są najbardziej obiecującymi związkami do dalszych badań.

5. Część eksperymentalna

5.1. Metody eksperymentalne

Analiza spektralna magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H , ^{13}C NMR). Widma protonowe (^1H NMR) oraz węglowe (^{13}C NMR) zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker AC 400 MHz lub Advance II Ultra Shield Plus Bruker 600 MHz wykorzystując rozpuszczalnik deuterowany DMSO- d_6 lub CDCl_3 w obecności tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca. Widma zarejestrowano w temperaturze pokojowej lub w $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Analiza spektralna w zakresie podczerwieni (FT-IR). Widma absorpcyjne zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru Thermo Scientific Nicolet iS5 w postaci pastylek z KBr w zakresie $450 - 4000\text{ cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej. Widma badanych związków otrzymano odejmując widmo tła, którym było widmo czystej pastylki KBr.

Analiza elementarna. Wykonano przy użyciu aparatu Vario EL III apparatus (Elementar, Germany) w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Pomiary wykonano w atmosferze tlenu w zakresie $25 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Pomiary DSC wykonano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego TA-DSC 2010 firmy TA Instruments, Newcastle, DE, USA w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Wyznaczono temperatury zeszklenia (T_g) oraz temperatury topnienia (T_i) stosując szybkość ogrzewania $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, wyznaczając T_g z drugiego biegu ogrzewania. Pomiary wykonano w atmosferze azotu.

Analiza termograwimetryczna (TGA). Analizę wykonano za pomocą Perkin Elmer Pyris 1 TGA z szybkością ogrzewania $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ w atmosferze azotu w zakresie temperatur $30 - 600\text{ }^\circ\text{C}$. Przepływ gazu wynosił $20\text{ cm}^3/\text{min}$.

Analiza spektralna w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu (UV-Vis). Zarejestrowano widma absorpcyjne za pomocą dwuwiązkowego aparatu Perkin Elmer Lambda Bio 40 w przypadku roztworów o określonym stężeniu ($c = 10^{-5}\text{ mol}/\text{dm}^3$) w kuwetach o długości 1 cm oraz blend z poli(metakrylanem metylu). Widma absorpcyjne warstw i blend z PVK oraz PVK : PBD zarejestrowano za pomocą dwuwiązkowego aparatu Jasco V-570 UV-Vis-NIR.

Pomiary fotoluminescencji (PL) w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu (UV-Vis).

Widma emisyjne roztworów i warstw oraz blend zarejestrowano za pomocą spektrofotometru Varian Cary Eclipse oraz spektrofotometru Hitachi F-2500. Widma zarejestrowano w zakresie 240 – 700 nm dla roztworu chloroformu, 260 – 700 nm dla roztworu NMP oraz 300-700 nm dla warstw oraz blend na szkle.

Pomiary wydajności kwantowej (Φ_{PL}) i czasów zaniku fluorescencji (τ). Wydajność kwantową i czasy zaniku fluorescencji zarejestrowano za pomocą spektrofotometru Edinburgh Instruments FLS 980. Wydajność kwantową wyznaczono za pomocą sfery całkującej Avantes AvaSphere-80 wykorzystując jako wzorzec czysty rozpuszczalnik w przypadku roztworów lub wzorzec odbiciowy Spectralon[®] dla warstw i blend. Sfera całkująca pozwala na wykonanie pomiarów na podstawie porównania intensywności zakresu rozpraszania i emisji próbki oraz ślepej próby. Czasy zaniku fluorescencji wyznaczono wykorzystując metodę czasowo-skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu (TCSPC). Pomiary wykonano za pomocą pikosekundowej diody pulsowej o fali wzbudzenia EPL-340 nm oraz pikosekundowego lasera pulsowego o fali wzbudzenia EPL-375 nm i/lub EPL-405 nm przy częstotliwości wyzwalania impulsów wynoszącej 20 MHz (50 ns) lub 10 MHz (100 ns) oraz z wykorzystaniem fotopowielacza PMT (Hamamatsu, R928P) jako detektora. Krzywe zaniku fluorescencji otrzymano jako splot funkcji odpowiedzi na impuls wzbudzający (IRF). Wyniki otrzymano jako średnie wartości po dopasowaniu wykładniczym odnosząc się do koloidalnego roztworu krzemionki (LUDOX[®]). Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej. Krzywe zaniku otrzymano jako średnie wartości po dopasowaniu wykładniczym w metodzie z dekonwolucją.

Pomiary elektrochemiczne. Pomiary woltamperometrii cyklicznej (CV) wykonano w standardowym układzie elektrochemicznym za pomocą Eco Chemie Autolab PGSTAT128n (dokładność potencjału 0,02 %, rozdzielczość potencjału 0,3 μ V) w roztworze dichlorometanu (CH_2Cl_2), używając elektrody platynowej (Pt; \varnothing 1 mm) lub elektrody węglowej (GC; \varnothing 2 mm) jako elektrody pracującej, cewki platynowej jako przeciwelektrody oraz elektrody srebrnej jako elektrody referencyjnej. Pomiary wykonano dla stężenia $c = 10^{-4}$ mol/dm³ z dodatkiem elektrolitu pomocniczego, tj. heksafluorofosforanu tetrabutylamonu (Bu_4NPF_6 , Sigma Aldrich, 99%) o stężeniu 0,1 lub 0,2 mol/dm³. Otrzymane potencjały odniesiono względem

ferrocenu (Fc/Fc⁺) stosowanego jako standard wewnętrzny. Pomiaru wykonano przy szybkości skanowania 0,1 V/s. Roztwory przed każdym pomiarem nasycono argonem przez 10 min.

Pomiary elektroluminescencyjne (EL). Widma elektroluminescencyjne zostały zarejestrowane za pomocą układu składającego się z stolika o precyzyjnym ustawieniu osi X, Y, Z, zasilacza Gw Instek PSP-405, monochromatora Shamrock SR-303i-B oraz kamery CCD (Andor iDus). Wiązkę światła generowanego przed diodę prowadzono przez soczewkę \varnothing 30 mm, następnie kierowano przez szczelinę 50 μm do monochromatora. Czas akwizycji wynosił 10 s. Wstępne ustawienie stolika wykonano przy użyciu lasera o długości fali 405 nm. Pomiaru wykonano w atmosferze tlenu w temperaturze pokojowej w CMPW PAN na aparaturze udostępnionej przez Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.

5.2. Przygotowanie warstw i blend

Warstwy i blendy z poli(N-winylokarbazolem) (PVK) oraz 2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazolem) (PBD). Warstwy i blendy przygotowano na podłożu szklanym z roztworu chloroformu metodą rozwirowania przy 1000 obrotach na minutę (17 Hz) w czasie 60 s, następnie wygrzewano w temperaturze 50 °C przez 24 godziny w piecu próżniowym. Stosunek wagowy PVK : PBD wynosił 50 : 50. Stężenie jednorodnego roztworu wynosiło $c = 10 \text{ mg/cm}^3$. Zawartość wag. związków w blendzie PVK oraz PVK : PBD wynosiła 2 % oraz/lub 15 %.

Blendy z poli(metakrylanem metylu) (PMMA). Blendy przygotowano na podłożu szklanym z roztworu chloroformu metodą wylewania na szkło, następnie wygrzewano w temperaturze 50 °C przez 24 godziny w piecu próżniowym. Zawartość wag. związków w blendzie PMMA wynosiła 1 %.

5.3. Przygotowanie organicznych diod elektroluminescencyjnych

Diody przygotowano na podłożach firmy Ossila z naporowaną powłoką ITO o oporności $20 \Omega/\text{m}^2$ i rozmiarze 20 x 15 mm. Podłoża oczyszczono w 10 % roztworze NaOH, umieszczono w myjce ultradźwiękowej z izopropanolem na czas 10 min, następnie przemywano w dejonizowanej wodzie. Przygotowano diody o budowie warstwowej ITO/PEDOT:PSS/związek/Al, ITO/PEDOT:PSS/PVK:związek/Al lub/oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK : PBD:związek/Al. Podłoża z warstwą ITO zostały pokryte

warstwą PEDOT:PSS metodą rozwirowania przy 5000 obrotach na minutę (83 Hz) w czasie 60 s, następnie wygrzewano w temperaturze 120 °C przez 10 minut w piecu próżniowym. Warstwę aktywną z roztworu chloroformu ($c = 10 \text{ mg/cm}^3$) rozwirowano na warstwie PEDOT:PSS przy 1000 obrotach na minutę (17 Hz) w czasie 60 s, następnie wygrzewano w temperaturze 100 °C przez 15 minut w piecu próżniowym. Na otrzymaną warstwę aktywną naporowano próżniowo aluminium przy ciśnieniu $5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$ z wykorzystaniem pompy turbomolekularnej. Zawartość wag. związków w warstwie aktywnej z PVK oraz PVK : PBD wynosiła 2 % lub/ oraz 15 %. Diody przygotowano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk.

5.4. Obliczenia teoretyczne

Obliczenia teoretyczne przeprowadzono z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT). Obliczenia zostały przeprowadzone przez prof. UŚ dr hab. Jana Małeckiego z Zakładu Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Obliczenia wykonano w programie Gaussian09 z wykorzystaniem funkcjonału korelacyjno-wymiennego B3LYP oraz bazy 6-31g++^[268], uwzględniając efekt rozpuszczalnika (dichlorometan w modelu PCM^[268]). Momenty dipolowe oraz optymalizację geometrii przedstawione w podrozdziale 4.1.4. przeprowadzono dla chloroformu oraz NMP^[236].

5.5. Odczynniki i rozpuszczalniki

Rozpuszczalniki: etanol, metanol, N,N-dimetyloacetamid (DMA), chloroform, toluen, heksan, octan etylu, izopropanol, N-N-dimetyloformamid (DMF) zakupiono w firmie Avantor S.A. Dichlorometan (99 %) zakupiono w firmie Witko. Deuterowany DMSO- d_6 oraz CDCl_3 zakupiono w firmie Sigma Aldrich.

Odczynniki: 2,2'-bitiofeno-5-karboksyaldehyd, 9-etyl-3-karbazolokarboksyaldehyd, 9-fenantrenokarboksyaldehyd, fluoreno-2-karboksyaldehyd, benzotiazolo-2-karboksyaldehyd, 1-metylindolo-3-karboksyaldehyd, 4-(1-pirolidyno)benzaldehyd, 4-[(trimetylosililo)etynylo]benzaldehyd, 4-[fenylo(etynylofenylo)]benzaldehyd, 9-antracenokarboksyaldehyd, 1-pirenokarboksyaldehyd, 3-fenoksybenzaldehyd, 3-chinolinokarboksyaldehyd, 1H-benzo-[g]indol-3-karboksyaldehyd, 4-(4-morfolinylo)benzaldehyd, 4-(bifenyloamino)benzaldehyd, 3,3-bifenylo-2-propenal, 4-

bifenylobenzaldehyd, naftaleno-1-dikarboaldehyd, naftaleno-2-dikarboaldehyd 4-(1H-imidazolo-1-yl)benzaldehyd, 4-[(2-cyanoetylo)metylamino]benzaldehyd, 4,4'-diformylotrifenyloamina, 4-(9H-karbazolo-9-yl)benzaldehyd, 4-(4-metylopiperazyno)benzaldehyd, 4-(1-piperydino)benzaldehyd, tris(4-formylfenylo)amina, aldehyd benzoesowy, kwas trifluorooctowy (TFA), cyjanooctan etylu, trietyloamina, pallad na węglu (Pd/C), KBr, bezwodnik 3-nitro-1,8-naftalenowy, hydrazyna (64 - 65 % o czystości 98 %), heksyloamina, wodorotlenek sodu (NaOH), elektrolit heksafluorofosforan tetrabutylamonu (Bu₄NPF₆, 99 %), malononitryl (≥99 %), PVK (poli(N-winyłkarbazol, M_n = 25 000 – 50 000), PMMA (poli(metakrylan metylu, M_n = 54 000), PBD (2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazol) zakupiono w firmie Sigma Aldrich. Związek 4,4'-bifenyłodikarboksyaldehyd zakupiono w firmie Acros Organics. Żel krzemionkowy, płytki chromatograficzne pokryte żelem krzemionkowym (TLC Silica Gel 60 F254) oraz kwas p-toluenosulfonowy zakupiono w firmie Merck. PEDOT:PSS (Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen: polistyren sulfonowany), 0,1 – 1,0 S/cm) oraz podłoża z naporowaną powłoką ITO (o składzie In₂O₃ 90 % i SnO₂ 10 %) zakupiono w firmie Ossila. Gas do nasycania roztworów dla pomiarów elektrochemicznych zakupiono w firmie Linde o czystości 5.0.

6-Amino-2-(2,2'-bitiofeno)-4-fenylochinolinę (**ABTC**) otrzymała Pani dr Aneta Słodek z Zakładu Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Syntezę opisano w publikacji ^[252].

ABTC: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,96 (d, J=8,8 Hz, 1H, -CH); 7,60 (s, 1H, -CH); 7,58–7,44 (m, 6H, -CH); 7,29 (dd, J₁=3,6 Hz, J₂=1,2 Hz, 1H, -CH); 7,25 –7,22 (dd, J₁=5,2 Hz, J₂=1,2 Hz, 1H, -CH); 7,19 (d, J=4,0 Hz, 1H, -CH); 7,15 (dd, J₁=8,8 Hz, J₂=2,4 Hz, 1H, -CH); 7,05 (dd, J₁=5,2 Hz, J₂= 3,6 Hz, 1H, -CH); 6,92 (d, J=2,4 Hz, 1H, -CH), 3,88 (s, 2H, -NH₂). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 148,33; 146,52; 144,61; 144,44; 143,61; 139,16; 138,70; 137,73; 130,88; 129,40; 128,58; 128,22; 127,96; 127,37; 125,24; 124,6; 124,42; 123,96; 121,51; 117,89; 106,06. **FTIR** (KBr, ν, cm⁻¹): 3451, 3349 (-NH₂ rozciągające); 3063 (C-H aromatyczne); 1622 (-NH₂ deformacyjne).

4,4'-Etynylo-1,2-dibenzaldehyd syntezował Pan dr inż. Mateusz Korzec z Zakładu Chemii Polimerów Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 10,05 (s, 2H, -CHO); 7,91 (t, J=8,5 Hz, 4H,

-CH); 7,72 (t, $J=7,1$ Hz, 4H, -CH). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 191,30 (-CHO); 135,93; 132,33 129,58; 128,69; 92,11 (-C \equiv C-). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3079 (-CH aromatyczne); 2209 (-C \equiv C-); 1684 (-C=O).

Pochodne malononitrylu (1-fenylotetylideno)propandinitrylu (**WCN-11**), [1-(naftaleno)etylideno]propandinitrylu (**WCN-13**), [1-(tiofeno)etylideno]propandinitrylu (**WCN-19**) oraz [1-(1benzotiofeno)etylideno]propandinitrylu (**WCN-20**) otrzymał Pan dr Sławomir Kula z Zakładu Chemii Polimerów Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Syntezę opisano w publikacji ^[235].

WCN-11: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,57 – 7,48 (m, 5H, -CH); 2,65 (s, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 175,56; 135,94; 132,29; 129,14; 127,37; 112,84; 112,77; 99,99; 84,72; 24,29. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 2214 (-C \equiv N).

WCN-13: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,11 (d, $J=1,8$ Hz, 1H, -CH); 7,96 (dd, $J_1=13,1$ Hz, $J_2=7,2$ Hz, 2H, -CH); 7,91 (d, $J=7,9$ Hz, 1H, -CH); 7,66 – 7,55 (m, 3H, -CH); 2,75 (s, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 175,28; 134,75; 133,17; 132,49; 129,13; 129,09; 128,70; 128,41; 127,88; 127,47; 123,48; 113,07; 112,94; 84,64; 24,31. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 2225 (-C \equiv N).

WCN-19: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,08 (d, $J=3,9$ Hz, 1H, -CH); 7,81 (d, $J=5,0$ Hz, 1H, -CH); 7,28 (d, $J=4,0$ Hz, 1H, -CH); 2,73 (s, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 162,68; 138,27; 134,51; 133,68; 129,21; 114,09; 113,60; 78,71; 23,67. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 2224 (-C \equiv N).

WCN-20: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,24 (s, 1H, -CH); 7,94 (d, $J=7,9$ Hz, 1H, -CH); 7,90 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, -CH); 7,53 (tt, $J_1=8,1$ Hz, $J_2=4,0$ Hz, 1H, -CH); 7,51 – 7,46 (m, 1H, -CH); 2,79 (d, $J=7,3$ Hz, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 163,58; 142,07; 138,60; 137,33; 130,94; 128,29; 125,96; 125,81; 122,41; 113,74; 113,35; 81,02; 23,75. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 2223 (-C \equiv N).

5.6. Synteza amin

2,5-Diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego (**DAT**) otrzymano zgodnie z przepisem literaturowym ^[166]. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , δ , ppm): 6,46 (s, 4H, -NH₂); 4,09 (q, $J=7,1$ Hz, 4H, -CH₂-); 1,20 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6 , δ , ppm): 164,81; 149,93; 100,34; 59,38; 14,53. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 5,28 (s, 4H, -NH₂); 4,25 (q, $J=7,1$ Hz, 4H, -CH₂-); 1,32 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 165,17; 148,51; 104,14; 60,03;

14,35. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3310, 3346 (-NH₂ rozciągające); 2978 (C-H alifatyczne); 1674 (-C=O); 1644 (-NH₂ deformacyjne).

(N-Heksylo-3-amino-1,8-naftalimid) (**ANI**) otrzymano zgodnie z przepisem literaturowym ^[224]. **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-d₆, δ , ppm): 8,05 (dd, $J_1=7,2$ Hz, $J_2=0,7$ Hz, 1H, -CH); 8,00 (d, $J=8,0$ Hz, 1H, -CH); 7,95 (d, $J=2,3$ Hz, 1H, -CH); 7,59 (dd, $J_1=8,1$ Hz, $J_2=7,5$ Hz, 1H, -CH); 7,27 (d, $J=2,2$ Hz, 1H, -CH); 5,97 (s, 2H, -NH₂); 4,05 – 3,96 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,65 – 1,56 (m, 2H, -CH₂-); 1,39 – 1,29 (m, 6H, -CH₂-); 0,84 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH₃). **¹³C NMR** (101 MHz, DMSO-d₆, δ , ppm): 164,15; 163,98; 148,30; 133,96; 131,84; 127,32; 125,81; 122,98; 122,16; 121,01; 112,17; 31,41; 27,92; 26,64; 22,43; 14,31. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 8,34 (dd, $J_1=7,2$ Hz, $J_2=1,0$ Hz, 1H, -CH); 8,05 (d, $J=2,4$ Hz, 1H, -CH); 7,94 (d, $J=2,3$ Hz, 1H, -CH); 7,62 (t, $J_1=8,1$ Hz, 1H, -CH); 7,32 (d, $J=2,3$ Hz, 1H, -CH); 4,19 – 4,14 (m, 4H, -NH₂, -N-CH₂-); 1,79 – 1,66 (m, 2H, -CH₂-); 1,48 – 1,29 (m, 6H, -CH₂-); 0,97 – 0,86 (m, 3H, -CH₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 164,41; 164,18; 145,36; 133,38; 131,55; 127,22; 123,61; 122,47; 121,97; 113,83; 40,46; 31,57; 28,09; 26,82; 22,57; 14,05. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3469, 3367 (-NH₂ rozciągające); 3062 (CH aromatyczne); 2849 (C-H alifatyczne); 1691, 1649 (-C=O w pierścieniu imidowym); 1624 (-NH₂ deformacyjne).

5.7. Synteza pochodnych malononitrylu

Pochodne malononitrylu otrzymano w oparciu o procedurę opisaną w ^[51]. Proporcje zastosowanych reagentów oraz wydajność reakcji otrzymanych związków zebrano w tabeli 57.

Do kolby stożkowej o pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono (osuszoną w 100 °C, pod próżnią) odważkę tlenku glinu (III) (Al₂O₃). Następnie wprowadzono 4 mmole wybranego aldehydu (4-(9H-karbazolo)benzaldehyd, 4-(4-morfolinilo)benzaldehyd, 4-(1-pirolidyno)benzaldehyd, 4-(4-metylpiperazyno)benzaldehyd, 4-[(2-cyjanoetylo)metylamino]benzaldehyd, 4-(1-piperidyno)benzaldehyd, 4-(bifenyloamino)benzaldehyd, 4,4'-diformylotrifenyłaminę, tris(4-formylfenylo)aminę, aldehyd benzoesowy, 1-naftalenoaldehyd, 2-naftalenoaldehyd, 9-antracenokarboksyaldehyd, 9-fenantrenokarboksyaldehyd, 1-pirenokarboksyaldehyd lub 4-bifenylobenzaldehyd), a także przygotowany oddzielnie roztwór malononitrylu (CH₂(CN)₂) w 20 cm³ dichlorometanu. Reakcję prowadzono w atmosferze argonu, do momentu zaniku substratów, kontrolując przebieg reakcji za

pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Mieszaninę poreakcyjną bezpośrednio po zakończeniu reakcji przeniesiono na kolumnę chromatograficzną z żelom krzemionkowym (faza stała, SiO₂) wykorzystując jako eluent dichlorometan. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 60 °C w piecu próżniowym przez 24 godziny.

Tabela 57. Warunki syntezy związków **WCN-1 – WCN-10, WCN-12, WCN-14 – WCN-18.**

Nazwa	Al ₂ O ₃	CH ₂ (CN) ₂	Wydajność reakcji
	[g]	[mmol]	[%]
WCN-1	0,80	8	57
WCN-2	0,80	8	61
WCN-3	0,80	8	47
WCN-4	0,80	8	49
WCN-5	0,80	8	55
WCN-6	0,80	8	53
WCN-7	0,80	8	84
WCN-8	1,60	16	72
WCN-9	2,40	24	67
WCN-10	0,80	8	89
WCN-12	0,80	8	84
WCN-14	0,80	8	87
WCN-15	0,80	8	71
WCN-16	0,80	8	75
WCN-17	0,80	8	61
WCN-18	0,80	8	73

WCN-1: Wydajność reakcji: 57 %. Żółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,18 (dt, *J*₁=7,7 Hz, *J*₂=2,4 Hz, 4H, -CH); 7,88 – 7,79 (m, 3H, -CH); 7,57 (d, *J*=8,2 Hz, 2H, -CH); 7,48 (ddd, *J*₁=8,3 Hz, *J*₂=7,2 Hz, *J*₃=1,2 Hz, 2H, -CH); 7,41 – 7,34 (m, 2H, -CH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 109,95; 82,62; 158,25; 143,62; 139,72; 132,54; 128,90; 126,84; 126,49; 124,30; 121,33; 120,65; 113,78; 112,72; 109,83; 82,50. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8,68 (s, 1H, -HC=C-); 8,28 (dd, *J*₁=8,0 Hz, *J*₂=5,6 Hz, 4H, -CH); 7,99 (d, *J*=8,6 Hz, 2H, -CH); 7,58 (d, *J*=8,3 Hz, 2H, -CH); 7,53 - 7,43 (m, 2H, -CH); 7,36 (t, *J*=7,4 Hz, 2H, -CH). **FTIR** (KBr, ν, cm⁻¹): 3024 (C-H aromatyczne); 2225 (-C≡N); 1604 (C=C); 1596 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1194 (C-N rozciągające); 743 (-C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla C₂₂H₁₃N₃ (319,36 g/mol), obliczono: C, 82,74; H, 4,10; N, 13,16; otrzymano: C, 82,41; H, 4,51; N, 12,78.

WCN-2: Wydajność reakcji: 61 %. Jasnobrazowe ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,85 (d, *J*=9,1 Hz, 2H, -CH); 7,52 (d, *J*=4,2 Hz, 1H, -CH); 6,90 (m,

2H, -CH); 3,88 – 3,84 (m, 4H, -CH₂); 3,44 – 3,40 (m, 4H, -CH₂). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 158,09; 154,61; 133,60; 121,29; 115,32; 114,27; 113,33; 74,77; 66,30; 46,72. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8,03 (s, 1H, -HC=C-); 7,85 (d, *J*=8,6 Hz, 2H, -CH); 6,73 (d, *J*=8,6 Hz, 2H, -CH); 3,48 - 3,38 (m, 4H, -CH₂); 2,02 – 1,94 (m, 4H, -CH₂). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3064 (C-H aromatyczne); 2964 (C-H alifatyczne); 2220 (-C≡N); 1610 (C=C); 1592 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1193 (C-N rozciągające); 701 (-C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla C₁₄H₁₃N₃O (239,27 g/mol), obliczono: C, 70,28; H, 5,48; N, 17,56; otrzymano: C, 70,25; H, 5,34; N, 17,51.

WCN-3: Wydajność reakcji: 47 %. Brunatne ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,82 (d, *J*=8,9 Hz, 2H, -CH); 7,46 (s, 1H, -HC=C-); 6,59 (d, *J*=9,1 Hz, 2H, -CH); 3,46 (dd, *J*₁=7,8 Hz, *J*₂=5,6 Hz, 4H, -CH₂); 2,19 – 2,03 (m, 4H, -CH₂)^[64]. ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 158,02; 151,96; 134,00; 119,11; 116,27; 115,21; 112,11; 70,74; 47,91; 25,34^[64]. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3082 (C-H aromatyczne); 2913 (C-H alifatyczne); 2214 (-C≡N); 1611 (C=C); 1559 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1193 (C-N rozciągające); 793 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla C₁₄H₁₃N₃ (223,27 g/mol), obliczono: C, 75,31; H, 5,87; N, 18,82; otrzymano: C, 75,34; H, 5,84; N, 18,52.

WCN-4: Wydajność reakcji: 49 %. Żółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,82 (d, *J*=9,1 Hz, 2H, -CH); 7,49 (s, 1H, -HC=C-); 6,89 (t, *J*=10,0 Hz, 2H, -CH); 3,57 – 3,46 (m, 4H, -CH₂); 2,61 – 2,50 (m, 4H, -CH₂); 2,37 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 157,97; 154,47; 133,71; 120,57; 115,58; 114,51; 113,27; 73,59; 54,48; 46,51; 46,04. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3080 (C-H aromatyczne); 2930 (C-H alifatyczne), 2225 (-C≡N); 1609 (C=C); 1524 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1200 (C-N rozciągające); 792 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla C₁₅H₁₆N₄ (252,31 g/mol), obliczono: C, 71,40; H, 6,39; N, 22,21; otrzymano: C, 71,18; H, 6,32; N, 21,95.

WCN-5: Wydajność reakcji: 55 %. Żółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,88 (d, *J*=8,9 Hz, 2H, -CH); 7,53 (s, 1H, -HC=C-); 6,76 (d, *J*=8,8 Hz, 2H, -CH); 3,86 (t, *J*=6,5 Hz, 2H, -CH₂-); 3,24 (t, *J*=2,8 Hz, 3H, -CH₃); 2,70 (dd, *J*₁=6,6 Hz, *J*₂=6,1 Hz, 2H, -CH₂-). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 158,14; 152,22; 133,87; 120,59; 117,40; 115,35; 114,3; 111,89; 74,46; 48,33; 39,213; 15,92. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3109 (C-H aromatyczne); 2923 (C-H alifatyczne); 2223 (-C≡N); 1605 (-C=C-);

1563 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1190 (C-N rozciągające); 745 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{14}H_{12}N_4$ (236,27 g/mol), obliczono: C, 71,17; H, 5,12; N, 23,71; otrzymano: C, 70,93; H, 5,20; N, 23,32.

WCN-6: Wydajność reakcji: 53 %. Ciemnobrązowe ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 7,81 (d, $J=9,2$ Hz, 2H, -CH); 7,47 (s, 1H, -HC=C-); 6,86 (d, $J=9,2$ Hz, 2H, -CH); 3,52 (d, $J=5,7$ Hz, 4H, -CH₂); 1,71 (d, $J=7,0$ Hz, 6H, -CH₂)^[65]. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 157,77; 154,45; 133,96; 119,75; 115,91; 114,82; 112,99; 72,36; 48,03; 25,39; 24,29. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3086 (C-H aromatyczne); 2963 (C-H alifatyczne), 2201 (-C \equiv N); 1605 (C=C); 1511 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1200 (C-N rozciągające); 799 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{15}H_{15}N_3$ (237,29 g/mol), obliczono: C, 75,93; H, 6,37; N, 17,71; otrzymano: C, 75,53; H, 6,40; N, 17,56.

WCN-7: Wydajność reakcji: 84 %. Pomarańczowe ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 7,74 (d, $J=9,0$ Hz, 2H, -CH, H^{A6}); 7,52 (s, 1H, -HC=C-, H^{A4}); 7,39 (t, $J=7,8$ Hz, 4H, -CH, H^{B3}); 7,27 – 7,18 (m, 6H, -CH, H^{B4+B2}); 6,95 (d, $J=9,0$ Hz, 2H, -CH, H^{A7})^[74]. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 157,97 (C^{A4}); 153,53 (C^{A5}); 145,16 (C^{B1}); 133,08 (C^{A6}); 130,04 (C^{B3}); 126,80 (C^{B2}); 126,23 (C^{B4}); 122,80 (C^{A8}); 118,47(C^{A7}); 115,30 ($C^{A1/A2}$); 114,21 ($C^{A1/A2}$); 75,37 (C^{A3})^[74]. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3062 (C-H aromatyczne); 2220 (-C \equiv N); 1610 (C=C); 1591 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1190 (C-N rozciągające); 706 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{22}H_{15}N_3$ (321,37 g/mol), obliczono: C, 82,22; H, 4,70; N, 13,08; otrzymano: C,82,42; H, 4,85; N, 12,87.

WCN-8: Wydajność reakcji: 72 %. Czerwone ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 7,84 (d, $J=8,8$ Hz, 4H, -CH, H^{A6}); 7,63 (s, 2H, -HC=C, H^{A4}); 7,45 (t, $J=7,7$ Hz, 2H, H^{B3}); 7,34 (t, $J=7,4$ Hz, 1H, H^{B4}), 7,18 (d, $J=8,9$ Hz, 6H, -CH, H^{A7+B2})^[79]. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 157,81 (C^{A4}); 151,51 (C^{A5}); 144,57 (C^{B1}); 132,80 (C^{A6}); 130,69 (C^{B3}); 127,61 (C^{B4+B2}); 126,17 (C^{A8}); 123,03 (C^{A7}); 114,37 ($C^{A1/A2}$); 113,33 ($C^{A1/A2}$); 79,93 (C^{A3}). **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3027 (C-H aromatyczne)^[79]; 2220 (-C \equiv N)^[79]; 1600 (C=C); 1575 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1183 (C-N rozciągające); 696 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{26}H_{15}N_5$ (397,43 g/mol), obliczono: C, 78,57; H, 3,80; N, 17,62; otrzymano: C, 78,27; H, 3,64; N, 17,48.

WCN-9: Wydajność reakcji: 67 %. Pomarańczowe ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,92 (d, $J=8,8$ Hz, 6H, -CH, H^{A6}); 7,70(s, 3H, -HC=C-, H^{A4}); 7,25 (d, $J=8,8$ Hz, 6H, -CH, H^{A7})^[78]. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 157,61 (C^{A4}); 150,20 (C^{A5}); 132,95 (C^{A6}); 127,86 (C^{A8}); 125,06 (C^{A7}); 113,93 ($\text{C}^{\text{A1/A2}}$); 112,86 ($\text{C}^{\text{A1/A2}}$); 81,85 (C^{A3})^[78]. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3069 (C-H aromatyczne); 2217 (-C \equiv N); 1612 (C=C); 1571 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1193 (C-N rozciągające); 705 (C-N deformacyjne)^[78]. **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_7$ (473,48 g/mol), obliczono: C, 76,10; H, 3,19; N, 20,71; otrzymano: C, 75,94; H, 3,47; N, 20,60.

WCN-10: Wydajność reakcji: 89 %. Białe ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,91 (d, $J=7,5$ Hz, 2H, -CH); 7,78 (s, 1H, -HC=C-); 7,66 – 7,61 (m, 1H, -CH); 7,55 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, -CH). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 159,91; 134,63; 131,16; 130,78; 129,73; 113,76; 112,62; 83,20. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3031 (C-H aromatyczne); 2223 (-C \equiv N), 1591 (C=C); 1567 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1186 (C-N rozciągające); 677 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2$ (154,16 g/mol), obliczono: C, 77,91; H, 3,92; N, 18,17; otrzymano: C, 77,90; H, 4,12; N, 17,99.

WCN-12: Wydajność reakcji: 84 %. Jasnożółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,29 (s, 1H, -HC=C-); 8,08 (dd, $J_1=8,7$, $J_2=1,8$ Hz, 1H, -CH); 7,96 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, -CH); 7,92 – 7,86 (m, 2H, -CH); 7,71 – 7,66 (m, 1H, -CH); 7,64 – 7,59 (m, 1H, -CH). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 159,69; 136,07; 134,34; 132,86; 130,07; 129,79; 129,78; 128,77; 128,16; 127,86; 124,45; 114,07; 112,95; 82,66. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3031 (C-H aromatyczne); 2226 (-C \equiv N), 1623 (C=C); 1585 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1183 (C-N rozciągające); 743 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2$ (204,27 g/mol), obliczono: C, 82,33; H, 3,95; N, 13,72; otrzymano: C, 82,60; H, 4,12; N, 13,69.

WCN-14: Wydajność reakcji: 87 %. Żółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,66 (s, 1H, -HC=C-); 8,28 (d, $J=7,3$ Hz, 1H, -CH); 8,12 (d, $J=8,2$ Hz, 1H, -CH); 7,96 (d, $J=8,3$ Hz, 2H, -CH); 7,72 – 7,60 (m, 3H, -CH). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 157,65; 134,97; 133,81; 131,31; 129,59; 128,69; 128,62; 127,78; 127,43; 125,52; 122,48; 113,81; 112,59; 85,59. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3028 (C-H aromatyczne); 2227 (-C \equiv N), 1590 (C=C); 1566 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1244 (C-N rozciągające); 778 (C-N deformacyjne). **Analiza**

elementarna (%) dla $C_{14}H_8N_2$ (204,27 g/mol), obliczono: C, 82,33; H, 3,95; N, 13,72; otrzymano: C, 82,48; H, 4,16; N, 13,90.

WCN-15: Wydajność reakcji: 71 %. Czerwone ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8,95 (s, 1H, -HC=C-); 8,66 (s, 1H, -CH); 8,10 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, -CH); 7,93 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, -CH); 7,71 – 7,65 (m, 2H, -CH); 7,62 – 7,56 (m, 2H, -CH) ^[89]. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 160,70; 132,60; 131,02; 129,65; 129,21; 128,45; 126,17; 124,00; 123,51; 113,12; 111,51; 92,45. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3056 (C-H aromatyczne); 2229 (-C \equiv N), 1621 (C=C); 1575 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1211 (C-N rozciągające); 722 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{18}H_{10}N_2$ (254,29 g/mol), obliczono: C, 85,02; H, 3,96; N, 11,02; otrzymano: C, 85,08; H, 4,18; N, 11,00.

WCN-16: Wydajność reakcji: 75 %. Żółte ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8,77 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, -CH); 8,70 (d, $J=8,3$ Hz, 1H, -CH); 8,64 (s, 1H, -HC=C-); 8,48 (s, 1H, -CH); 8,02 (d, $J=7,9$ Hz, 1H, -CH); 7,94 (d, $J=8,2$ Hz, 1H, -CH); 7,85 – 7,77 (m, 2H, -CH); 7,75 – 7,67 (m, 2H, -CH). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 158,65; 132,66; 131,37; 130,67; 130,26; 130,14; 128,84; 128,14; 128,08; 127,90; 126,76; 123,84; 123,53; 122,95; 113,72; 112,50; 85,97. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3029 (C-H aromatyczne); 2226 (-C \equiv N), 1613 (C=C); 1569 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1197 (C-N rozciągające); 689 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{18}H_{10}N_2$ (254,29 g/mol), obliczono: C, 85,02; H, 3,96; N, 11,02; otrzymano: C, 85,08; H, 4,20; N, 11,03.

WCN-17: Wydajność reakcji: 61 %. Czerwone ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8,91 (s, 1H, -HC=C-); 8,82 (d, $J=8,3$ Hz, 1H, -CH); 8,38 – 8,32 (m, 3H, -CH); 8,31 – 8,24 (m, 3H, -CH), 8,16 – 8,11 (m, 2H, -CH). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 156,46; 135,98; 131,58; 131,33; 131,30; 130,92; 130,58; 127,96; 127,66; 127,52; 127,20; 126,04; 125,35; 124,89; 124,35; 124,08; 121,31; 114,59; 113,44; 83,40. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3039 (C-H aromatyczne); 2220 (-C \equiv N), 1582 (C=C); 1560 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1198 (C-N rozciągające); 711 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{20}H_{12}N_2$ (280,32 g/mol), obliczono: C, 85,69; H, 4,31; N, 9,99; otrzymano: C, 85,60; H, 4,03; N, 9,61.

WCN-18: Wydajność reakcji: 73 %. Jasnożółte ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8,00 (d, $J=8,3$ Hz, 2H, -CH); 7,81 – 7,73 (m, 3H, -CH; -HC=C-); 7,68

– 7,61 (m, 2H, -CH); 7,53 – 7,41 (m, 3H, -CH). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 159,33; 147,46; 139,00; 131,51; 129,91; 129,30; 129,13; 128,14; 127,36; 114,03; 112,93; 82,12. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3063 (C-H aromatyczne); 2225 (-C \equiv N), 1604 (C=C); 1573 (C-C rozciągające w pierścieniu aromatycznym); 1197 (C-N rozciągające); 689 (C-N deformacyjne). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (230,26 g/mol), obliczono: C, 83,46; H, 4,38; N, 12,91; otrzymano: C, 83,86; H, 4,68, N, 12,81.

5.8. Synteza azometin

5.8.1. Synteza azometiny AzTc -1

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm^3 zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnice zwrotną wprowadzono aminę **ABTC** (0,55 mmol), 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehyd (0,5 mmol) oraz 6 cm^3 etanolu, następnie ogrzewano mieszaninę w 70 $^\circ\text{C}$ w atmosferze argonu z trzema kroplami kwasu trifluorooctowego (TFA) przez 7 godzin. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono a powstały osad przesączono i przemywano metanolem. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 60 $^\circ\text{C}$ w piecu próżniowym przez 24 godziny.

AzTc-1: Wydajność reakcji: 65 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,56 (s, 1H, -CH=N-); 8,15 (d, $J=8,9$ Hz, 1H, -CH); 7,70 (s, 1H, -CH); 7,66 (dd, $J_1=8,9$ Hz, $J_2=2,3$ Hz, 1H, -CH); 7,62 (t, $J=2,8$ Hz, 2H, -CH); 7,58 (s, 2H, -CH); 7,57 (d, $J=2,7$ Hz, 2H, -CH); 7,38 (d, $J=3,8$ Hz, 1H, -CH); 7,32 (d, $J=3,6$ Hz, 1H, -CH); 7,31-7,28 (m, 3H, -CH); 7,23 (d, $J=3,8$ Hz, 1H, -CH); 7,19 (d, $J=3,8$ Hz, 1H, -CH); 7,08-7,04 (m, 3H, -CH). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 152,93; 151,04; 149,00; 148,88; 147,67; 144,01; 142,59; 141,21; 140,42; 138,25; 137,65; 137,02; 133,58; 130,74; 129,60; 128,90; 128,67; 128,30; 128,15; 126,63; 126,52; 126,00; 125,22; 125,05; 124,64; 124,37; 124,23; 124,15; 118,10; 117,23. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3063 (C-H aromatyczne); 1623 (-CH=N-); 1366 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ (560,77 g/mol), obliczono: C, 68,54; H, 3,59; N, 5,00; otrzymano: C, 68,80; H, 3,90; N, 4,96.

5.8.2. Synteza azometin AzTc -2 i AzTc -3

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm^3 zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnice zwrotną wprowadzono aminę **ABTC** (0,2 mmol lub 0,22 mmol), 9-etyl-3-

karbazolokarboksyaldehyd (0,18 mmol) lub 9-fenantrenokarboksyaldehyd (0,2 mmol) oraz 4 cm³ N,N-dimetyloacetamidu (DMA), następnie ogrzewano mieszaninę w 140 °C w atmosferze argonu z czterema kroplami kwasu trifluorooctowego (TFA) przez 24 godziny. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano a otrzymany osad rozpuszczono w 2 cm³ chloroformu i następnie wytrącono w metanolu. Powstały produkt przesączono i przemywano metanolem a następnie suszono w temperaturze 60 °C w piecu próżniowym przez 24 godziny.

AzTc-2: Wydajność reakcji: 51 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,95 (s, 1H, -CH=N-); 8,63 (d, *J*₁=1,3 Hz, 1H, -CH); 8,17 (d, *J*₁=7,8 Hz, 1H, -CH); 8,02 (dd, *J*₁=8,5 Hz, *J*₂=1,5 Hz, 1H, -CH); 7,62-7,59 (m, 4H, -CH); 7,54-7,51 (m, 3H, -CH); 7,49-7,44 (m, 3H, -CH); 7,33 - 7,29 (m, 5H, -CH); 7,09-7,03 (m, 2H, -CH); 6,92 (d, *J*₁=2,4 Hz, 1H, -CH); 4,42 (q, *J*₁=7,3 Hz, 2H, -CH₂-); 1,48 (t, *J*₁=7,3 Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 162,21; 148,33; 146,51; 144,61; 144,49; 143,59; 140,71; 139,16; 138,78; 137,61; 130,89; 129,4; 128,75; 128,57; 128,20; 128,01; 127,35; 127,23; 126,74; 125,44; 124,61; 124,40; 123,95; 123,19; 123,06; 120,81; 121,40; 120,33; 117,89; 109,15; 108,70; 106,01; 37,82; 13,82. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3064 (C-H aromatyczne); 2973, 2926 (C-H alifatyczne); 1689 (-CH=N-); 1348 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₈H₂₇N₃S₂ (589,77 g/mol), obliczono: C, 77,39; H, 4,61; N, 7,12; otrzymano: C, 76,91; H, 4,36; N, 7,04.

AzTc-3: Wydajność reakcji: 57 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 9,21 (dd, *J*₁=7,9 Hz, *J*₂=1,5 Hz, 1H, -CH); 9,13 (s, 1H, -CH=N-); 8,81-8,74 (m, 1H, -CH); 8,70 (d, *J*₁=8,3 Hz, 1H, -CH); 8,33 (s, 1H, -CH); 8,22 (d, *J*₁=8,8 Hz, 1H, -CH); 7,98 (d, *J*₁=7,5 Hz, 1H, -CH); 7,77 (dd, *J*₁=8,8 Hz, *J*₂=2,3 Hz, 1H, -CH); 7,74-7,71 (m, 3H, -CH); 7,70 (d, *J*₁=7,4 Hz, 1H, -CH); 7,65-7,60 (m, 4H, -CH); 7,58 (dd, *J*₁=13,6 Hz, *J*₂=6,4 Hz, 2H, -CH); 7,33 (dd, *J*₁=3,5 Hz, *J*₂=1,1 Hz, 1H, -CH); 7,27 (dd, *J*₁=5,1 Hz, *J*₂=1,0 Hz, 1H, -CH); 7,23 (d, *J*₁=3,8 Hz, 1H, -CH); 7,07 (dd, *J*₁=5,1 Hz, *J*₂=3,6 Hz, 3H, -CH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 160,05; 117,86; 121,51; 122,76; 122,94; 123,95; 124,46; 124,61; 125,23; 126,00; 127,43; 127,30; 127,95; 127,65; 128,22; 128,25; 128,32; 128,80; 129,40; 130,17; 130,87; 130,24; 130,40; 130,54; 130,71; 133,05; 137,54; 138,69; 139,15; 141,24; 143,60; 144,43; 144,62; 146,50; 148,31; 161,11. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3068 (C-H aromatyczne); 1691 (-CH=N-); 1364 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₈H₂₄N₂S₂

(572,74 g/mol), obliczono: C, 79,69; H, 4,42; N, 4,89; otrzymano: C, 79,99; H, 4,47; N, 4,49.

5.8.3. Synteza azometin *AzTh*

Syntezy azometin *AzTh* prowadzono w temperaturze topnienia aldehydu (reakcja w stopie). Proporcje zastosowanych reagentów oraz wydajność reakcji otrzymanych związków zebrano w tabeli 58.

Tabela 58. Warunki syntezy związków *AzTh*.

Nazwa	Aldehyd	Amina DAT	Temperatura	Czas	Wydajność reakcji
	[mmol]	[mmol]	[°C]	[godziny]	[%]
AzTh-1	0,5	0,25	84	24	35
AzTh-2	0,5	0,25	77	26	29
AzTh-3	0,5	0,25	68	24	32
AzTh-4	0,5	0,25	85	26	79
AzTh-5	0,5	0,25	84	35	22
AzTh-6	1,1	0,25	77	35	50
AzTh-7	0,5	0,25	68	35	39
AzTh-8	1,1	0,25	85	35	55
AzTh-9	0,5	0,25	85	24	21
AzTh-10	0,5	0,25	105	24	27
AzTh-11	0,5	0,25	126	24	15
AzTh-12	5,8	0,50	77	24	12
AzTh-13	0,5	0,25	70	24	17
AzTh-14	0,5	0,25	98	24	20

5.8.3.1. Synteza azometin *AzTh-1* – *AzTh-8*

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono fluoreno-2-karboksyaldehyd (0,5 mmol), benzotiazolo-2-karboksyaldehyd (0,5 mmol i 1,1 mmol), 1-metylindolo-3-karboksyaldehyd, (0,5 mmol) lub 4-(1-pirolidyl)benzaldehyd (0,5 mmol i 1,1 mmol) oraz diaminę **DAT** (0,25 mmol). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze topnienia aldehydu przez 10 godzin, po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano 0,2 cm³ N,N-dimetyloacetamidu (DMA) i prowadzono dalej reakcję przez 14, 16 lub 25 godzin, kontrolując przebieg reakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Wystudzoną mieszaninę poreakcyjną rozpuszczono w 4 cm³ chloroformu, następnie wytrącano w 150 cm³ heksanu. Powstały produkt przesączono i przemywano heksanem a następnie suszono w temperaturze 60 °C w piecu próżniowym przez 24 godziny.

AzTh-1: Wydajność reakcji: 35 %. Ciemnożółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,17 (s, 1H, -HC=N-); 7,98 (t, $J=8,5$ Hz, 2H, -CH); 7,95 (s, 1H, -CH); 7,92 (s, 2H, -NH $_2$); 7,81 (d, $J=7,9$ Hz, 1H, -CH); 7,62 (d, $J=7,0$ Hz, 1H, -CH); 7,46-7,33 (m, 2H, -CH); 4,31 (q, $J=6,9$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 4,16 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 4,00 (s, 2H, -CH $_2$); 1,35 (t, $J=7,0$ Hz, 3H, -CH $_3$); 1,21 (t, $J=7,0$ Hz, 3H, -CH $_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): Niewystarczające stężenie na otrzymanie widma. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl $_3$, δ , ppm): 8,05 (s, 1H, -HC=N-); 7,97 (s, 1H, -CH); 7,81 (dd, $J_1=7,2$ Hz, $J_2=6,2$ Hz, 2H, -CH); 7,75 (d, $J=7,9$ Hz, 1H, -CH); 7,58 (d, $J=7,3$ Hz, 1H, -CH); 7,44 – 7,33 (m, 2H, -CH); 6,36 (s, 2H, -NH $_2$); 4,48 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 4,28 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 3,94 (s, 2H, -CH $_2$); 1,48 (t, $J=7,2$ Hz, 3H, -CH $_3$); 1,35 (t, $J=7,0$ Hz, 3H, -CH $_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl $_3$, δ , ppm): 165,63; 164,48; 159,52; 153,31; 144,66; 144,15; 143,57; 140,99; 134,82; 134,45; 129,20; 128,16; 127,52; 126,97; 125,17; 124,64; 120,50; 109,95; 103,16; 61,51; 60,27; 36,79; 14,38; 14,23. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3443, 3335 (-NH $_2$ rozciągające); 3052 (CH aromatyczne); 2982, 2907 (CH alifatyczne); 1729 (C=O); 1674 (-CH=N-); 1254 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C $_{24}$ H $_{22}$ N $_2$ O $_4$ S (434,51 g/mol), obliczono: C, 66,34; H, 5,10; N, 6,45; otrzymano: C, 65,94; H, 5,01; N, 6,13.

AzTh-2: Wydajność reakcji: 29 %. Ciemnopomarańczowe (miedziane) ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,26 (s, 1H, -HC=N-); 8,24 (s, 2H, -NH $_2$); 8,14 (d, $J=7,3$ Hz, 1H, CH); 8,05 (d, $J=7,7$ Hz, 1H, CH); 7,60-7,46 (m, 2H, CH); 4,33 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 4,17 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 1,37 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH $_3$); 1,23 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH $_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): Niewystarczające stężenie na otrzymanie widma. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl $_3$, δ , ppm): 8,72 (s, 1H, -HC=N); 8,11 (d, $J=7,9$ Hz, 1H, -CH); 8,04 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, -CH); 7,56 – 7,45 (m, 2H, -CH); 6,65 (s, 2H, -NH $_2$); 4,54 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 4,28 (q, $J=7,0$ Hz, 2H, -O-CH $_2$ -); 1,54 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH $_3$); 1,34 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH $_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl $_3$, δ , ppm): Niewystarczające stężenie na otrzymanie widma. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3394, 3238 (-NH $_2$ rozciągające); 3059 (CH aromatyczne); 2978, 2932 (C-H alifatyczne); 1735 (C=O); 1676 (-CH=N-); 1243 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C $_{18}$ H $_{17}$ N $_3$ O $_4$ S $_2$ (403,47 g/mol), obliczono: C, 53,58; H, 4,25; N, 10,41; otrzymano: C, 53,22; H, 4,17; N, 10,01.

AzTh-3: Wydajność reakcji: 32 %. Ciemnoczerwone ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,23 (d, $J=6,7$ Hz, 2H, -CH, -HC=N-); 7,92 (s, 1H, -CH);

7,69 (s, 2H, -NH₂); 7,52 (d, $J=8,2$ Hz, 1H, -CH); 7,29 (t, $J=7,3$ Hz, 1H, -CH); 7,17 (t, $J=7,3$ Hz, 1H, -CH); 4,31 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, -O-CH₂-); 4,14 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH₂-); 3,86 (s, 3H, -N-CH₃); 1,35 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH₃); 1,21 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 165,80; 163,88; 159,67; 148,66; 138,05; 136,61; 134,83; 126,14; 125,44; 123,53; 122,40; 121,56; 114,01; 110,94; 100,16; 61,19; 59,80; 33,50; 14,61; 14,58. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3428, 3316 (-NH₂ rozciągające); 3052 (CH aromatyczne); 2974, 2836 (C-H alifatyczne); 1713 (C=O); 1675 (-CH=N-); 1257 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C₂₀H₂₁N₃O₄S (399,46 g/mol), obliczono: C, 60,13; H, 5,30; N, 10,52; otrzymano: C, 60,52; H, 5,41; N, 10,32.

AzTh-4: Wydajność reakcji: 79 %. Ciemnobrązowe ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 7,90 (s, 1H, -HC=N-); 7,72 (s, 2H, -NH₂); 7,58 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, -CH); 6,59 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, -CH); 4,25 (q, $J=7,4$ Hz, 2H, -O-CH₂-); 4,13 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, -O-CH₂-); 1,97 (s, 4H, -CH₂); 1,30 (t, $J=7,0$ Hz, 3H, -CH₃); 1,20 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 165,60; 163,91; 160,24; 153,40; 149,98; 134,25; 130,33; 126,81; 123,19; 112,06; 100,22; 60,99; 59,79; 47,79; 25,41; 14,65; 14,59. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,90 (s, 1H, -HC=N-); 7,64 (d, $J=8,6$ Hz, 2H, -CH); 7,28 (s, 1H, -CH); 6,57 (d, $J=8,6$ Hz, 2H, -CH); 6,21 (s, 2H, -NH₂); 4,42 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH₂-); 4,26 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH₂-); 3,38 (s, 4H, -CH₂); 2,05 (s, 4H, -CH₂); 1,45 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH₃); 1,33 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): Niewystarczające stężenie na otrzymanie widma. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3388, 3305 (-NH₂ rozciągające); 3071 (CH aromatyczne); 2980, 2856 (C-H alifatyczne); 1727 (C=O); 1709 (-CH=N-); 1251 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C₂₁H₂₅N₃O₄S (415,51 g/mol), obliczono: C, 60,70; H, 6,06; N, 10,11; otrzymano: C, 60,32; H, 6,19; N, 10,08.

AzTh-5: Wydajność reakcji: 22 %. Ciemnoczerwone ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8,70 (s, 2H, -HC=N-); 8,17 (s, 2H, -CH); 8,07 (d, $J=7,8$ Hz, 2H, -CH); 8,00 (t, $J=7,0$ Hz, 2H, -CH); 7,66 (d, $J=7,0$ Hz, 2H, -CH); 7,52 – 7,33 (m, 4H, -CH); 4,33 (q, $J=7,1$ Hz, 4H, -O-CH₂-); 4,03 (s, 4H, -CH₂); 1,34 (t, $J=7,0$ Hz, 6H, -CH₃)^[174]. ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 163,01; 161,33; 149,94; 145,94; 144,78; 144,16; 140,66; 134,20; 129,45; 128,47; 127,52; 126,62; 125,97; 125,79; 121,43; 120,91; 61,38; 36,85; 14,53. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3050 (CH aromatyczne); 2976, 2899 (CH alifatyczne); 1732 (C=O); 1687 (-CH=N-); 1249 (-C-N- rozciągające).

Analiza elementarna (%) dla $C_{38}H_{30}N_2O_4S$ (610,72 g/mol), obliczono: C, 73,73; H, 4,95; N, 4,59; otrzymano: C, 73,87; H, 4,52; N, 4,57.

AzTh-6: Wydajność reakcji: 50 %. Czerwone ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8,74 (s, 2H, -HC=N-); 8,25 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, -CH); 8,13 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, -CH); 7,61–7,45 (m, 4H, -CH); 4,54 (q, $J=7,1$ Hz, 4H, -O-CH₂-); 1,51 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 167,86; 163,71; 153,26; 146,33; 138,68; 135,80; 127,25; 125,67; 124,45; 122,00; 114,78; 62,09; 14.12. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3060 (CH aromatyczne); 2985, 2898 (CH alifatyczne); 1748 (C=O); 1686 (-CH=N-); 1233 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna (%)** dla $C_{26}H_{20}N_4O_4S_3$ (548,66 g/mol), obliczono: C, 56,92; H, 3,67; N, 10,21; otrzymano: C, 56,91; H, 4,07; N, 10,45.

AzTh-7: Wydajność reakcji: 39 %. Ciemnoczerwone ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ , ppm): 8,67 (s, 2H, -HC=N-); 8,43 (d, $J=7,7$ Hz, 2H, -CH); 8,13 (s, 2H, -CH); 7,59 (d, $J=8,2$ Hz, 2H, -CH); 7,38 – 7,31 (m, 2H, -CH); 7,30 – 7,23 (m, 2H, -CH); 4,33 (q, $J=7,1$ Hz, 4H, -O-CH₂-); 3,91 (s, 6H, -N-CH₃); 1,35 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$, δ , ppm): 163,81; 154,20; 150,09; 139,45; 138,49; 124,57; 124,55; 123,98; 122,76; 122,29; 114,12; 111,24; 61,22; 33,75; 31,16; 14,54. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3053 (CH aromatyczne); 2978, 2837 (CH alifatyczne); 1716 (C=O); 1645 (-CH=N-); 1256 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna (%)** dla $C_{30}H_{28}N_4O_4S$ (540,63 g/mol), obliczono: C, 66,65; H, 5,22; N, 10,36; otrzymano: C, 66,19; H, 5,11; N, 10,38.

AzTh-8: Wydajność reakcji: 55 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ , ppm): 8,32 (s, 2H, -HC=N-); 7,73 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, -CH); 6,66 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, -CH); 4,25 (q, $J=7,1$ Hz, 2H, -O-CH₂-); 3,37 (m, 8H, -CH₂); 1,98 (s, 8H, -CH₂); 1,29 (t, $J=7,0$ Hz, 6H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$, δ , ppm): 163,37; 159,52; 150,76; 131,74; 130,31; 124,61; 122,64; 112,29; 60,97; 47,86; 31,30; 25,38; 14,58. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3076 (CH aromatyczne); 2965, 2837 (CH alifatyczne); 1733 (C=O); 1686 (-CH=N-); 1245 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna (%)** dla $C_{32}H_{36}N_4O_4S$ (572,72 g/mol), obliczono: C, 67,11; H, 6,34; N, 9,78; otrzymano: C, 67,27; H, 6,22; N, 9,64.

5.8.3.2. Synteza azometin *AzTh-9*, *AzTh-13* i *AzTh-14*

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono 9-etyl-3-karbazolokarboksyaldehyd (0,5 mmol), 4-[(trimetylosililo)etynylo]benzaldehyd (0,5 mmol) lub 4-[fenylo(etynylofenylo)]benzaldehyd (0,5 mmol) oraz aminę **DAT** (0,25 mmol). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze topnienia aldehydu przez 10 godzin, po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano 1 cm³ N,N-dimetyloacetamidu (DMA) i prowadzono dalej reakcję przez 14 godzin. Ostudzoną mieszaninę poreakcyjną przelano do metanolu, powstały produkt przesączono i przemywano metanolem a następnie suszono w temperaturze 80 °C w piecu próżniowym przez 4 godziny.

AzTh-9: Wydajność reakcji: 21 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ¹H NMR (600 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 8,60 (s, 2H, -HC=N-); 8,58 (s, 2H, -CH); 8,15 (d, *J*=7,6 Hz, 2H, -CH); 8,08 (d, *J*=7,4 Hz, 2H, -CH); 7,54 – 7,48 (m, 2H, -CH); 7,47 – 7,43 (m, 4H, -CH); 7,32 – 7,29 (m, 2H, -CH); 4,78 – 4,35 (m, 8H, -CH₂-; -N-CH₂-); 1,52 – 1,42 (m, 12H, -CH₃). ¹³C NMR (151 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 164,57; 154,37; 140,71; 140,46; 128,58; 126,73; 126,19; 123,20; 123,10; 120,82; 120,32; 109,14; 108,70; 96,16; 61,41; 60,18; 37,95; 14,45. **FTIR** (KBr, ν, cm⁻¹): 3058 (C-H aromatyczne); 2974, 2935 (C-H alifatyczne); 1718 (C=O); 1686 (-CH=N-); 1233 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C₄₀H₃₆N₄O₄S (668,80 g/mol), obliczono: C,71,84; H,5,43; N,8,38; otrzymano: C,71,43; H,5,77; N,8,58.

AzTh-13: Wydajność reakcji: 17 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ¹H NMR (600 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 8,39 (s, 2H, -HC=N-); 7,82 (d, *J*=8,3 Hz, 4H, -CH); 7,54 (d, *J*=8,3 Hz, 4H, -CH); 4,39 (q, *J*=7,1 Hz, 4H, -O-CH₂-); 1,38 (t, *J*=7,1 Hz, 6H, -CH₃); 0,27 (s, 18H, -Si-CH₃). ¹³C NMR (151 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 163,12; 158,67; 149,66; 134,94; 132,40; 129,12; 127,70; 126,99; 104,47 (C≡C); 98,07 (C≡C); 61,44; 14,24. **FTIR** (KBr, ν, cm⁻¹): 3071 (C-H aromatyczne); 2959 (C-H alifatyczne); 2151 (C≡C); 1737 (C=O); 1698 (-CH=N-); 1235 (-C-N- rozciągające); 874 (-Si-C). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₄H₃₈N₂O₄SSi₂ (626,91 g/mol), obliczono: C,68,67; H,5,76; N,4,71; otrzymano: C,68,07; H,6,09; N,4,19.

AzTh-14: Wydajność reakcji: 20 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ¹H NMR (600 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 8,42 (s, 2H, -HC=N-); 7,87 (d, *J*=8,2 Hz, 4H, -CH); 7,61 (d, *J*=8,3 Hz, 4H, -CH); 7,57 – 7,56 (m, 5H, -CH); 7,37 (d, *J*=2,4 Hz, 5H, -CH); 4,41 (q, *J*=7,1

Hz, 4H, -O-CH₂-); 1,41 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (151 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 151,67; 135,35; 132,05; 131,78; 131,74; 131,62; 129,54; 128,92; 128,43; 128,35; 128,22; 91,63 (C≡C); 89,26(C≡C); 60,28; 14,24. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3059 (C-H aromatyczne); 2979, 2933 (C-H alifatyczne); 2214 (C≡C); 1726 (C=O); 1701 (-CH=N-); 1207 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C₄₀H₃₀N₂O₄S (634,74 g/mol), obliczono: C,75,69; H,4,76; N,4,41; otrzymano: C,74,36; H,4,80; N,3,96.

5.8.3.3. Synteza azometin AzTh-10 i AzTh-11

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono 9-antracenokarboksyaldehyd (0,5 mmol) lub 1-pirenokarboksyaldehyd (0,5 mmol) oraz aminę **DAT** (0,25 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze topnienia aldehydu przez 24 godziny, po tym czasie ostudzoną mieszaninę poreakcyjną rozpuszczono w 3 ml N,N-dimetyloacetamidu (DMA) i wytrącono w metanolu. Powstały produkt przesączono i przemywano metanolem a następnie suszono w temperaturze 80 °C w piecu próżniowym przez 4 godziny.

AzTh-10: Wydajność reakcji: 15 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 9,85 (s, 2H, -HC=N-); 9,13 (d, $J=8,7$ Hz, 4H, -CH); 8,60 (s, 2H, -CH); 8,05 (d, $J=8,4$ Hz, 4H, -CH); 7,69 (ddd, $J_1=8,9$ Hz, $J_2=6,5$ Hz, $J_3=1,2$ Hz, 4H, -CH); 7,58 – 7,50 (m, 4H, -CH); 4,47 (q, $J=7,2$ Hz, 4H, -O-CH₂-); 1,44 (t, $J=7,2$ Hz, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (151 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 163,54; 159,94; 158,00; 151,24; 135,22; 133,26; 131,80; 130,30; 129,34; 129,25; 129,09; 128,23; 127,27; 125,64; 125,51; 125,31; 124,90; 123,49; 60,27; 14,25. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3047 (C-H aromatyczne); 2978, 2932 (C-H alifatyczne); 1728 (C=O); 1622 (-CH=N-); 1210 (-C-N- rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla C₄₀H₃₀N₂O₄S (634,74 g/mol), obliczono: C,75,70; H,4,76; N,4,41; otrzymano: C,75,20; H,4,09; N,4,31.

AzTh-11: Wydajność reakcji: 27 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 9,11 (s, 2H, -HC=N-); 9,09 (d, $J=8,2$ Hz, 2H, -CH); 8,47 (d, $J=7,9$ Hz, 2H, -CH); 8,15 (d, $J=7,4$ Hz, 4H, -CH); 8,12 (d, $J=8,5$ Hz, 2H, -CH); 8,06 (dd, $J_1=8,2$ Hz, $J_2=7,1$ Hz, 4H, -CH); 8,02 (d, $J=8,7$ Hz, 2H, -CH); 7,95 (t, $J=8,4$ Hz, 2H, -CH); 4,55 (q, $J=7,1$ Hz, 4H, -O-CH₂-); 1,52 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (151 M Hz, CDCl₃, δ, ppm): 158,10; 134,07; 131,07; 130,88; 130,44; 129,53; 12,55; 127,34; 126,47; 126,26; 124,96; 122,94; 61,51; 14,39. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3041 (-CH

aromatyczne); 2979, 2931 (C-H alifatyczne); 1728 (C=O); 1692 (-CH=N-); 1232 (-C-N-rozciągające). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{44}H_{30}N_2O_4S$ (682,78 g/mol), obliczono: C,77,40; H,4,43; N,4,10; otrzymano: C,76,69; H,4,37; N,3,81.

5.8.3.4. Synteza azometiny AzTh-12

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 3-fenoksybenzaldehyd (5,79 mmol) oraz aminę **DAT** (0,25 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze topnienia aldehydu przez 24 godziny, po tym czasie ostudzoną mieszaninę poreakcyjną wytrącono w heksanie. Powstały osad przesączono i myto gorącym heksanem w aparacie Soxhleta. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 80 °C w piecu próżniowym przez 4 godziny.

AzTh-12: Wydajność reakcji: 12 %. Ciemnobrunatne ciało stałe. **¹H NMR** (600 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8,63 (s, 2H, -HC=N-); 7,69 (d, $J=7,8$ Hz, 2H, -CH); 7,57 (t, $J=7,9$ Hz, 2H, -CH); 7,52 (s, 2H, -CH); 7,48 – 7,38 (m, 4H, -CH); 7,27 (dd, $J_1=7,7$ Hz, $J_2=2,1$ Hz, 2H, -CH); 7,21 (t, $J=7,4$ Hz, 2H, -CH); 7,13 – 7,05 (m, 4H, -CH); 4,17 (q, $J=7,1$ Hz, 4H, -O-CH₂-); 1,17 (t, $J=7,1$ Hz, 6H, -CH₃). **¹³C NMR** (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 162,81; 160,88; 157,99; 156,44; 149,56; 137,32; 131,28; 130,69; 127,28; 125,42; 124,56; 123,13; 119,68; 117,49; 61,43; 14,46. **FTIR** (KBr, ν, cm⁻¹): 3054 (C-H aromatyczne); 2987, 2936 (C-H alifatyczne); 1730 (C=O); 1716 (-CH=N-); 1254 (-C-N-rozciągające); 1152 (C-O-C). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{36}H_{30}N_2O_6S$ (618,69 g/mol), obliczono: C, 72,32; H,5,00; N,4,53; otrzymano: C,72,07; H,4,34; N,4,02.

5.9. Synteza azometinoimidów

5.9.1. Synteza azometinoimidów AzNI

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono równomolowe ilości (0,1 mmol) N-heksylo-3-amino-1,8-naftalimidu (**ANI**) oraz 9-etylo-3-karbazolokarboksyaldehyd, benzotiazol-2-karboksyaldehyd, 1-metylindolo-3-karboksyaldehyd, 3-chinolinokarboksyaldehyd, 1H-benzo-[g]indol-3-karboksyaldehyd, 4-(4-morfolinyl)benzaldehyd, 4-(bifenyloamino)benzaldehyd, fluoreno-2-karboksyaldehyd, 3,3-bifenyloakryloaldehyd, 9-antracenokarboksyaldehyd, 4-[fenylo(etynylofenylo)]benzaldehyd, 1-pirenokarboksyaldehyd, 9-fenantrenokarboksyaldehyd, 4-bifenylobenzaldehyd, 1-naftaldehyd, 4-(1H-imidazolo)benzaldehyd lub 4-[(2-cyanoetylo)metylamino]benzaldehyd. Reakcję

prowadzono w 2 cm³ metanolu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, kontrolując przebieg reakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Do mieszaniny reakcyjnej z 4-(bifenyloamino)benzaldehydem po 2 godzinach dodano 0,2 cm³ kwasu trifluorooctowego (TFA). Po tym czasie powstały produkt przesączono i przemywano metanolem a następnie suszono w temperaturze 60 °C w piecu próżniowym przez 24 godziny.

AzNI-1: Wydajność reakcji: 35 %. Żółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9,00 (s, 1H, -CH=N-); 8,83 (s, 1H, -CH); 8,44 (dd, J₁=8,5 Hz, J₂=6,6 Hz, 3H, -CH); 8,29 (dd, J₁=8,3 Hz, J₂=4,7 Hz, 2H, -CH); 8,19 (d, J=8,5 Hz, 1H, -CH); 7,88 (t, J=7,8 Hz, 1H, -CH); 7,79 (d, J=8,6 Hz, 1H, -CH); 7,71 (d, J=8,2 Hz, 1H, -CH); 7,54 (t, J=7,6 Hz, 1H, -CH), 7,30 (t, J=7,5 Hz, 1H, -CH); 4,53 (q, J=6,9 Hz, 2H, -N-CH₂-); 4,14 – 3,98 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,73 – 1,58 (m, 2H, -CH₂-); 1,42 – 1,26 (m, 9H, -CH₂-; -CH₃); 0,88 (t, J=6,8 Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 163,84; 163,70; 151,02; 142,30; 140,67; 134,42; 133,04; 129,99; 128,09; 127,58; 127,13; 126,91; 125,95; 125,85; 124,43; 123,60; 123,02; 122,90; 122,77; 122,54; 121,12; 120,22; 110,16; 110,00; 37,75; 31,42; 27,91; 26,67; 22,44; 14,37; 14,22. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3053 (C-H aromatyczne); 2954, 2931 (C-H alifatyczne); 1696, 1665 (C=O w pierścieniu imidowym); 1623 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₃H₃₁N₃O₂ (501,62 g/mol), obliczono: C, 79,01; H, 6,23; N, 8,38; otrzymano: C, 78,90; H, 6,29; N, 8,57.

AzNI-2: Wydajność reakcji: 56 %. Jasnożółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9,24 (s, 1H, -CH=N-); 8,55 (s, 2H, -CH); 8,51 (d, J=7,7 Hz, 2H, -CH); 8,28 – 8,14 (m, 1H, -CH); 7,93 (t, J=7,8 Hz, 1H, -CH); 7,64 (dq, J₁=7,2 Hz, J₂=5,8 Hz, 2H, -CH); 4,11 – 4,04 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,73 – 1,53 (m, 2H, -CH₂-); 1,43 – 1,16 (m, 6H, -CH₂-); 0,88 (t, J=6,9 Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 167,11; 163,77; 163,56; 157,07; 154,07; 148,03; 135,44; 134,96; 132,79; 131,05; 128,45; 127,89; 127,48; 127,09; 126,09; 125,35; 124,68; 124,07; 123,26; 122,79; 31,38; 27,93; 26,60; 22,35; 14,23. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3058 (C-H aromatyczne); 2956, 2934 (C-H alifatyczne); 1694, 1656 (C=O w pierścieniu imidowym); 1625 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla C₂₆H₂₃N₃O₂S (441,54 g/mol), obliczono: C, 70,72; H, 5,25; N, 9,52; otrzymano: C, 70,69; H, 5,26; N, 9,33.

AzNI-3: Wydajność reakcji: 39 %. Żółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,96 (s, 1H, -CH=N-); 8,53 – 8,36 (m, 4H, -CH); 8,24 (d, $J=1,8$ Hz, 1H, -CH); 8,13 (s, 1H, -CH); 7,86 (t, $J=7,7$ Hz, 1H, -CH); 7,60 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, -CH); 7,32 (dt, $J_1=7,8$ Hz, $J_2=6,9$ Hz, 2H, -CH); 4,14 – 4,03 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 3,93 (s, 3H, -N-CH $_3$); 1,73 - 1,57 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,45 - 1,17 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,8$ Hz, 3H, -CH $_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 163,93; 163,82; 157,43; 152,01; 138,57; 138,32; 134,30; 133,21; 129,63; 127,98; 126,05; 125,66; 123,99; 123,54; 122,48; 122,03; 114,46; 111,05; 33,59; 31,43; 27,92; 26,66; 22,44; 14,37. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3048 (C-H aromatyczne); 2952, 2930 (C-H alifatyczne); 1696, 1657 (C=O w pierścieniu imidowym); 1625 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (437,53 g/mol), obliczono: C, 76,86; H, 6,22; N, 9,60; otrzymano: C, 76,66; H, 6,28; N, 9,57.

AzNI-4: Wydajność reakcji: 54 %. Jasnożółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 9,56 (s, 1H, -CH=N-); 9,17 (s, 1H, -CH); 8,96 (s, 1H, -CH); 8,56 – 8,50 (m, 1H, -CH); 8,50 – 8,44 (m, 2H, -CH); 8,40 (d, $J=1,9$ Hz, 1H, -CH); 8,19 (d, $J=7,8$ Hz, 1H, -CH); 8,14 (d, $J=8,4$ Hz, 1H, -CH); 7,91 (t, $J=7,7$ Hz, 2H, -CH); 7,74 (t, $J=7,5$ Hz, 1H, -CH); 4,11 – 4,04 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 1,72 - 1,62 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,46 – 1,20 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH $_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 163,79; 163,63; 161,74; 150,00; 149,24; 138,31; 134,67; 132,86; 131,90; 130,53; 129,72; 129,45; 129,03; 128,32; 128,03; 127,60; 126,42; 125,46; 125,26; 123,83; 122,62; 31,42; 27,90; 26,65; 22,44; 14,37. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3057 (C-H aromatyczne); 2957, 2926 (C-H alifatyczne); 1698,1662 (C=O w pierścieniu imidowym); 1633 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (435,52 g/mol), obliczono: C, 77,22; H, 5,79; N, 9,65; otrzymano: C, 77,18; H, 5,81; N, 9,63.

AzNI-5: Wydajność reakcji: 51 %. Żółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 9,06 (s, 1H, -CH=N-); 8,59 (d, $J=8,7$ Hz, 1H, -CH); 8,50 – 8,38 (m, 4H, -CH); 8,29 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 8,23 (s, 1H, -CH); 8,03 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, -CH); 7,87 (t, $J=7,8$ Hz, 1H, -CH); 7,71 (d, $J=8,8$ Hz, 1H, -CH); 7,64 (t, $J=7,6$ Hz, 1H, -CH); 7,52 (t, $J=7,5$ Hz, 1H, -CH); 4,12 - 4,05 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 1,73 – 1,59 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,43 – 1,22 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH $_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 163,93; 163,82; 158,28; 151,99; 134,33; 133,21; 132,72; 132,54; 130,95; 129,72; 128,93; 128,01; 126,32; 125,96; 125,72; 124,96; 124,14; 123,54; 122,54; 122,27; 121,86; 121,45; 121,34; 117,02; 31,43; 27,92; 26,66; 22,44; 14,38.

FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3043 (C-H aromatyczne); 2952, 2929 (C-H alifatyczne); 1695, 1664 (C=O w pierścieniu imidowym); 1629 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (473,56 g/mol), obliczono: C, 78,62; H, 5,75; N, 8,87; otrzymano: C, 78,49; H, 5,52; N, 8,84.

AzNI-6: Wydajność reakcji: 56 %. Żółte ciało stałe. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,72 (s, 1H, -CH=N-); 8,42 (d, $J=7,2$ Hz, 2H, -CH); 8,36 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 8,22 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 7,93 – 7,81 (m, 3H, -CH); 7,09 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, -CH); 4,13 – 4,00 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 3,84 – 3,66 (m, 8H, -CH $_2$); 1,76 – 1,54 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,40 – 1,19 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,87 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH $_3$). **^{13}C NMR** (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 163,88; 163,73; 162,64; 153,97; 151,10; 134,40; 133,06; 131,09; 129,95; 128,10; 126,50; 125,90; 124,34; 123,57; 122,55; 114,31; 66,37; 47,53; 31,42; 27,90; 26,64; 22,43; 14,37. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3063 (C-H aromatyczne); 2952, 2831 (C-H alifatyczne); 1699, 1661 (C=O w pierścieniu imidowym); 1601 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$ (469,57 g/mol), obliczono: C, 74,18; H, 6,65; N, 8,95; otrzymano: C, 74,13; H, 6,66; N, 8,81.

AzNI-7: Wydajność reakcji: 21 %. Żółte ciało stałe. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,76 (s, 1H, -CH=N-); 8,43 (d, $J=7,8$ Hz, 2H, -CH); 8,37 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 8,24 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 7,88 (dd, $J_1=8,4$ Hz, $J_2=6,3$ Hz, 3H, -CH); 7,41 (t, $J=7,8$ Hz, 4H, -CH); 7,19 (dd, $J_1=8,2$ Hz, $J_2=7,4$ Hz, 6H, -CH); 7,00 (d, $J=8,7$ Hz, 2H, -CH); 4,12 – 3,99 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 1,73 – 1,56 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,43 – 1,21 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH $_3$). **^{13}C NMR** (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 163,87; 163,71; 162,33; 153,33; 151,33; 150,92; 148,32; 146,74; 146,14; 134,39; 134,05; 133,04; 131,84; 131,66; 130,97; 130,44; 130,30; 129,96; 129,26; 129,17; 128,08; 127,36; 126,81; 126,08; 125,88; 125,75; 125,10; 124,48; 120,63; 118,83; 112,34; 53,20; 31,37; 27,92; 26,60; 22,35; 14,23. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3060 (C-H aromatyczne); 2949, 2926 (C-H alifatyczne); 1699, 1656 (C=O w pierścieniu imidowym); 1619 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2$ (551,67 g/mol), obliczono: C, 80,50; H, 6,03; N, 7,62; otrzymano: C, 80,46; H, 6,15; N, 7,52.

AzNI-8: Wydajność reakcji: 24 %. Jasnożółte ciało stałe. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,95 (s, 1H, -CH=N-); 8,45 (d, $J=9,3$ Hz, 3H, -CH); 8,29 (s, 2H, -CH); 8,08 (s, 2H, -CH); 8,01 (d, $J=7,2$ Hz, 1H, -CH); 7,88 (t, $J=7,7$ Hz, 1H, -CH); 7,67 (d, $J=7,2$ Hz, 1H, -CH); 7,43 (dt, $J_1=8,7$ Hz, $J_2=7,1$ Hz, 2H, -CH); 4,15 – 4,03 (m, 4H, -N-CH $_2$ -; -CH $_2$); 1,75 – 1,63 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,46 – 1,27 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,8$

Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 164,28; 164,05; 148,33; 147,61; 145,18; 144,17; 140,30; 135,47; 134,06; 131,90; 129,72; 128,85; 127,59; 127,41; 126,31; 125,86; 123,11; 122,33; 122,25; 121,80; 121,17; 120,92; 112,33; 36,86; 31,38; 27,95; 26,60; 22,37; 14,26. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3066 (C-H aromatyczne); 2951, 2929 (C-H alifatyczne); 1698, 1661 (C=O w pierścieniu imidowym); 1618 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₂H₂₈N₂O₂ (472,58 g/mol), obliczono: C, 81,33; H, 5,97; N, 5,93; otrzymano: C, 81,40; H, 5,82; N, 5,89.

AzNI-9: Wydajność reakcji: 26 %. Jasnożółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8,45 – 8,34 (m, 2H, -CH); 8,20 (d, J=8,3 Hz, 1H, -CH); 8,09 (s, 1H, -CH=N-); 8,05 (s, 1H, -CH); 7,83 (t, J=7,6 Hz, 1H, -CH); 7,50 (m, 3H, -CH); 7,45 (s, 5H, -CH); 7,38 (d, J=7,6 Hz, 2H, -CH); 7,16 (d, J=8,3 Hz, 1H, -CH-); 4,10 – 3,92 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,69 – 1,51 (m, 2H, -CH₂-); 1,45 – 1,17 (m, 6H, -CH₂-); 0,87 (t, J=6,3 Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 163,79; 163,59; 162,03; 155,63; 150,87; 140,57; 138,02; 134,49; 132,89; 130,67; 130,22; 130,01; 129,32; 129,16; 129,05; 128,39; 128,12; 126,98; 126,18; 124,94; 124,21; 123,73; 122,59; 31,3; 27,88; 26,58; 22,34; 14,23. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3058 (C-H aromatyczne); 2956, 2928 (C-H alifatyczne); 1702, 1660 (C=O w pierścieniu imidowym); 1626 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₃H₃₀N₂O₂ (486,60 g/mol), obliczono: C, 81,45; H, 6,21; N, 5,76; otrzymano: C, 81,21; H, 6,19; N, 5,80.

AzNI-10: Wydajność reakcji: 27 %. Żółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 10,05 (s, 1H, -CH=N-); 9,01 (d, J=8,7 Hz, 2H, -CH); 8,88 (s, 1H, -CH); 8,59 (d, J=2,0 Hz, 1H, -CH); 8,56 – 8,52 (m, 2H, -CH); 8,50 (d, J=7,2 Hz, 1H, -CH); 8,23 (d, J=8,3 Hz, 2H, -CH); 7,93 (t, J=7,8 Hz, 1H, -CH); 7,75 – 7,57 (m, 4H, -CH); 4,16 – 4,02 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,76 – 1,59 (m, 2H, -CH₂-); 1,44 – 1,20 (m, 6H, -CH₂-); 0,88 (t, J =6,9 Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 163,77; 163,57; 162,09; 155,62; 150,77; 140,52; 137,94; 134,56; 132,85; 130,75; 130,27; 130,09; 129,39; 129,21; 129,09; 128,47; 128,18; 126,90; 126,13; 124,93; 124,34; 123,67; 122,51; 31,40; 27,85; 26,62; 22,42; 14,35. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3052 (C-H aromatyczne); 2957, 2930 (C-H alifatyczne); 1697, 1660 (C=O w pierścieniu imidowym); 1613 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₃H₂₈N₂O₂ (484,59 g/mol), obliczono: C, 81,79; H, 5,82; N, 5,78; otrzymano: C, 81,79; H, 5,81; N, 5,81.

AzNI-11: Wydajność reakcji: 25 %. Jasnożółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 8,95 (s, 1H, -CH=N-); 8,47 (s, 1H, -CH); 8,46 - 8,43 (m, 2H, -CH);

8,33 (d, $J=1,9$ Hz, 1H, -CH); 8,10 (d, $J=8,2$ Hz, 2H, -CH); 7,89 (t, $J=7,7$ Hz, 1H, -CH); 7,76 (d, $J=8,2$ Hz, 2H, -CH); 7,66 – 7,56 (m, 2H, -CH); 7,53 – 7,41 (m, 3H, -CH); 4,12 – 4,01 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,74 – 1,58 (m, 2H, -CH₂-); 1,43 – 1,22 (m, 6H, -CH₂-); 0,88 (t, $J=6,8$ Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 163,83; 163,67; 162,68; 150,23; 136,20; 134,57; 132,93; 132,31; 131,97; 130,38; 129,64; 129,26; 128,22; 126,39; 126,18; 125,49; 69,9; 124,90; 123,81; 122,67; 122,49; 92,44; 89,54; 31,36; 27,91; 26,60; 22,35; 14,24. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,70 (s, 1H, -CH=N-); 8,58 (dd, $J_1=6,8$ Hz, $J_2=1,6$ Hz, 2H, -CH); 8,23 (d, $J=7,6$ Hz, 1H, -CH); 8,01 (dd, $J_1=9,9$ Hz, $J_2=5,2$ Hz, 3H, -CH); 7,78 (t, $J=8,1$ Hz, 1H, -CH); 7,70 (d, $J=8,3$ Hz, 2H, -CH); 7,63 – 7,56 (m, 2H, -CH); 7,43 – 7,38 (m, 3H, -CH); 4,30 – 4,14 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,82 – 1,72 (m, 2H, -CH₂-); 1,45 – 1,42 (m, 2H, -CH₂-); 1,41 – 1,32 (m, 4H, -CH₂-); 0,92 (t, $J=7,1$ Hz, 3H, -CH₃). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3050 (C-H aromatyczne); 2953, 2929 (C-H alifatyczne); 2213 (C≡C); 1699, 1655 (C=O w pierścieniu imidowym); 1654 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₃H₂₈N₂O₂ (484,59 g/mol), obliczono: C, 81,79; H, 5,82; N, 5,78; otrzymano: C, 81,32; H, 5,68; N, 5,93.

AzNI-12: Wydajność reakcji: 22 %. Jasnożółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9,91 (s, 1H, -CH=N-); 9,39 (d, $J=8,4$ Hz, 1H, -CH); 8,91 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, -CH); 8,61 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 8,53 – 8,42 (m, 7H, -CH); 8,37 (d, $J=8,9$ Hz, 1H, -CH); 8,30 (d, $J=8,9$ Hz, 1H, -CH); 8,18 (t, $J=7,7$ Hz, 1H, -CH); 7,91 (t, $J=7,8$ Hz, 1H, -CH); 4,15 – 4,01 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,75 – 1,62 (m, 2H, -CH₂-); 1,42 – 1,28 (m, 6H, -CH₂-); 0,88 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): Niewystarczające stężenie na otrzymanie widma. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3043 (C-H aromatyczne); 2952, 2853 (C-H alifatyczne); 1698, 1661 (C=O w pierścieniu imidowym); 1624 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla C₃₅H₂₈N₂O₂ (508,61 g/mol), obliczono: C, 82,65; H, 5,55; N, 5,51; otrzymano: C, 82,43; H, 5,52; N, 5,42.

AzNI-13: Wydajność reakcji: 46 %. Jasnożółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 9,62 – 9,49 (m, 1H, -CH); 9,47 (s, 1H, -CH=N-); 9,01 – 8,98 (m, 1H, -CH); 8,92 (d, $J=8,4$ Hz, -CH); 8,66 (s, 1H, -CH); 8,54 (d, $J=1,7$ Hz, 4H, -CH); 8,47 (dd, $J_1=8,8$ Hz, $J_2=7,6$ Hz, 3H, -CH); 8,18 (d, $J=7,7$ Hz, 1H, -CH); 7,97 – 7,79 (m, 4H, -CH); 7,76 (t, $J=7,3$ Hz, 1H, -CH); 4,15 – 4,02 (m, 2H, -N-CH₂-); 1,74 – 1,59 (m, 2H, -CH₂-); 1,44 – 1,25 (m, 6H, -CH₂-); 0,89 (t, $J=6,6$ Hz, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 163,94; 163,78; 163,73; 150,85; 134,81; 134,74; 133,08;

131,78; 130,90; 130,82; 130,41; 130,00; 129,86; 129,60; 129,52; 128,41; 128,14; 128,04; 127,88; 126,30; 125,99; 124,78; 123,99; 123,80; 123,64; 122,62; 31,42; 27,92; 26,64; 22,43; 14,37. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3088 (C-H aromatyczne); 2958, 2854 (C-H alifatyczne); 1695, 1656 (C=O w pierścieniu imidowym); 1656 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (508,61 g/mol), obliczono: C, 81,79; H, 5,82; N, 5,78; otrzymano: C, 81,59; H, 5,92; N, 5,71.

AzNI-14: Wydajność reakcji: 48 %. Jasnożółte ciało stałe. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,97 (s, 1H, -CH=N-); 8,49 – 8,44 (m, 2H, -CH); 8,34 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 8,15 (d, $J=8,3$ Hz, 2H, -CH); 7,91 (d, $J=8,2$ Hz, 3H, -CH); 7,80 (d, $J=7,5$ Hz, 2H, -CH); 7,53 (t, $J=7,5$ Hz, 2H, -CH); 7,44 (t, $J=7,3$ Hz, 1H, -CH); 4,11 – 4,04 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 1,74 – 1,59 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,42 – 1,26 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH $_3$). **^{13}C NMR** (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): Niewystarczające stężenie na otrzymanie widma. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,71 (s, 1H, -CH=N-); 8,55 (d, $J=5,8$ Hz, 2H, -CH); 8,21 (d, $J=8,2$ Hz, 1H-CH); 8,06 (d, $J=7,9$ Hz, 2H, -CH); 8,00 (s, 1H, -CH); 7,77 (d, $J=7,9$ Hz, 3H, -CH); 7,69 (d, $J=7,7$ Hz, 2H, -CH); 7,51 (t, $J=7,3$ Hz, 2H, -CH); 7,43 (t, $J=7,2$ Hz, 1H, -CH); 7,28 (s, 1H, -CH); 4,20 – 4,15 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 1,85 – 1,70 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,53 – 1,29 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,96 – 0,95 (m, 3H, -CH $_3$). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 164,14; 164,02; 161,86; 150,54; 144,80; 140,09; 134,70; 133,62; 132,67; 130,25; 129,66; 128,97; 128,10; 127,69; 127,60; 127,44; 127,37; 127,22; 126,53; 125,13; 124,70; 123,85; 122,81; 113,89; 40,60; 31,58; 28,10; 26,82; 22,58; 14,07. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3059 (C-H aromatyczne); 2929, 2857 (C-H alifatyczne); 1699, 1658 (C=O w pierścieniu imidowym); 1631 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (460,56 g/mol), obliczono: C, 80,84; H, 6,13; N, 6,08; otrzymano: C, 80,79; H, 6,11; N, 6,08.

AzNI-15: Wydajność reakcji: 52 %. Jasnożółte ciało stałe. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 9,47 (s, 1H, -CH=N-); 9,35 (d, $J=8,5$ Hz, 1H, -CH); 8,52 – 8,43 (m, 4H, -CH); 8,42 (d, $J=2,0$ Hz, 1H, -CH); 8,31 (d, $J=7,2$ Hz, 1H, -CH); 8,19 (d, $J=8,2$ Hz, 1H, -CH); 8,09 (d, $J=7,6$ Hz, 1H, -CH); 7,93 – 7,86 (m, 1H, -CH); 7,77 – 7,62 (m, 3H, -CH); 4,12 – 4,04 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 1,70 – 1,62 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,43 – 1,25 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,87 (t, $J=6,8$ Hz, 3H, -CH $_3$). **^{13}C NMR** (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 163,89; 163,65; 150,84; 134,67; 134,03; 133,11; 132,99; 131,70; 131,39; 131,21; 130,36; 129,27; 128,28; 126,98; 126,26; 126,03; 125,10; 124,67; 123,68; 122,58; 31,41; 27,90; 26,63; 22,42; 14,37. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3051 (C-H aromatyczne); 2930, 2854 (C-H

alifatyczne); 1697, 1661 (C=O w pierścieniu imidowym); 1623 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $C_{29}H_{26}N_2O_2$ (434,52 g/mol), obliczono: C, 80,16; H, 6,03; N, 6,45; otrzymano: C, 80,06; H, 6,05; N, 6,47.

AzNI-16: Wydajność reakcji: 53 %. Jasnożółte ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,70 (s, 1H, -CH=N-); 8,42 (d, $J=7,1$ Hz, 2H, -CH); 8,35 (d, $J=2,8$ Hz, 1H, -CH); 8,21 (s, 1H, -CH); 7,91 – 7,81 (m, 3H, -CH); 6,93 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, -CH); 4,13 – 4,02 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 3,81 (t, $J=6,5$ Hz, 2H, -N-CH $_2$ -); 3,08 (s, 3H, -N-CH $_3$); 2,80 (t, $J=6,6$ Hz, 2H, -CH $_2$ -); 1,74 – 1,57 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,41 – 1,26 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,6$ Hz, 3H, -CH $_3$). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 163,91; 163,76; 162,48; 151,62; 151,38; 134,28; 133,13; 131,34; 129,78; 127,99; 125,98; 125,87; 124,89; 124,07; 123,60; 122,62; 119,70; 112,36; 47,91; 38,43; 31,37; 27,93; 26,61; 22,35; 15,55; 14,24. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3078 (C-H aromatyczne); 2954, 2858 (C-H alifatyczne); 2246 (C \equiv N); 1697, 1656 (C=O w pierścieniu imidowym); 1629 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla dla $C_{29}H_{30}N_4O_2$ (466,57 g/mol), obliczono: C, 74,65; H, 6,48; N, 12,01; otrzymano: C, 74,33; H, 6,45; N, 11,84.

AzNI-17: Wydajność reakcji: 45 %. Żółte ciało stałe. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,96 (s, 1H, -CH=N-); 8,45 (t, $J=7,7$ Hz, 4H, -CH), 8,33 (s, 1H, -CH); 8,19 (d, $J=8,3$ Hz, 2H, -CH); 7,90 (t, $J=8,0$ Hz, 4H, -CH); 7,18 (s, 1H, -CH); 4,14 – 4,02 (m, 2H, -N-CH $_2$ -); 1,72 – 1,59 (m, 2H, -CH $_2$ -); 1,42 – 1,25 (m, 6H, -CH $_2$ -); 0,88 (t, $J=6,9$ Hz, 3H, -CH $_3$). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 164,23; 164,05; 162,97; 148,33; 142,17; 136,72; 134,86; 134,06; 131,85; 131,79; 1310,08; 131,04; 127,36; 125,86; 123,13; 122,26; 121,18; 120,78; 118,28; 112,32; 31,38; 27,96; 26,44; 22,36; 14,24. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3056 (C-H aromatyczne); 2955, 2851 (C-H alifatyczne); 1696, 1658 (C=O w pierścieniu imidowym); 1618 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla dla $C_{28}H_{26}N_4O_2$ (450,53 g/mol), obliczono: C, 74,64; H, 5,82; N, 12,44; otrzymano: C, 74,50; H, 5,66; N, 12,14.

5.9.2. Synteza azometinoimidów AzDNI

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm^3 zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną wprowadzono N-heksylo-3-amino-1,8-naftalimid (**ANI**) (1,1 mmol) oraz 4,4'-diformylotrifenyloaminę (0,5 mmol), 4,4'-bifenyldikarboksyaldehyd (0,5 mmol) lub 4,4'-etynylo-1,2-dibenzaldehyd (0,5 mmol). Reakcję prowadzono w 16 cm^3 metanolu w temperaturze 60 °C przez 24 godziny w atmosferze argonu, kontrolując

przebieg reakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Do mieszaniny reakcyjnej z 4,4'-bifenyldikarboksyaldehydem oraz 4,4'-etynylo-1,2-dibenzaldehydem po godzinie dodano szczyptę kwasu p-toluenosulfonowego. Po 24 godzinach powstały produkt przesączono i przemywano metanolem, a następnie suszono w temperaturze 60 °C w piecu próżniowym przez 24 godziny. W przypadku mieszaniny reakcyjnej z 4,4'-diformylotrifenyloaminą, po 24 godzinach żółty roztwór odparowano a otrzymany osad rozpuszczono w chloroformie a następnie wytrącono w heksanie. Powstały produkt przemywano metanolem, a następnie suszono w temperaturze 60 °C w piecu próżniowym przez 24 godziny.

AzDNI-1: Wydajność reakcji: 75 %. Żółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,86 (s, 2H, -CH=N-); 8,52 (d, $J=7,8$ Hz, 4H, -CH); 8,18 (d, $J=8,1$ Hz, 2H, -CH); 7,95 (d, $J=1,8$ Hz, 2H, -CH); 7,90 (d, $J=8,6$ Hz, 4H, -CH); 7,74 (t, $J=7,8$ Hz, 2H, -CH); 7,42 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, -CH); 7,29 – 7,22 (m, 7H, -CH); 4,25 – 4,16 (m, 4H, -CH₂-); 1,83 – 1,70 (m, 4H, -CH₂-); 1,51 – 1,29 (m, 12H, -CH₂-); 0,91 (t, $J=7,0$ Hz, 6H, -CH₃). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 164,13; 164,03; 161,15; 150,66; 150,39; 146,15; 133,54; 132,68; 130,49; 130,11; 129,92; 127,38; 126,5; 126,39; 125,43; 125,17; 124,62; 123,77; 123,26; 122,76; 40,58; 31,57; 28,09; 26,81; 22,58; 14,07. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3067 (C-H aromatyczne); 2958, 2935 (C-H alifatyczne); 1698, 1659 (C=O w pierścieniu imidowym); 1612 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{56}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4$ (858,04 g/mol), obliczono: C, 78,39; H, 5,99; N, 8,16; otrzymano: C, 78,08; H, 5,91; N, 7,96.

AzDNI-2: Wydajność reakcji: 65 %. Żółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,74 (s, 2H, -CH=N-); 8,60 – 8,52 (m, 4H, -CH); 8,22 (d, $J=7,9$ Hz, 2H, -CH); 8,10 (d, $J=8,2$ Hz, 4H, -CH); 8,02 (d, $J=1,6$ Hz, 2H, -CH); 7,84 (d, $J=8,2$ Hz, 4H, -CH); 7,77 (t, $J=7,7$ Hz, 2H, -CH); 4,28 – 4,14 (m, 4H, -CH₂-); 1,85 – 1,70 (m, 4H, -CH₂-); 1,54 – 1,29 (m, 12H, -CH₂-); 0,92 (t, $J=6,8$ Hz, 6H, -CH₃). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 164,02; 161,53; 150,32; 143,46; 135,39; 133,62; 132,61; 130,35; 129,76; 127,65; 127,46; 126,54; 125,01; 124,78; 123,83; 122,77; 40,60; 31,56; 28,09; 26,80; 22,57; 14,06. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3059 (C-H aromatyczne); 2952, 2926 (C-H alifatyczne); 1700, 1658 (C=O w pierścieniu imidowym); 1614 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$ (766,92 g/mol), obliczono: C, 78,30; H, 6,05; N, 7,31; otrzymano: C, 77,90; H, 5,99; N, 7,34.

AzDNI-3: Wydajność reakcji: 55 %. Żółte ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,70 (s, 2H, -CH=N-); 8,57 (d, $J=8,3$ Hz, 4H, -CH), 8,23 (d, $J=8,0$ Hz, 2H, -CH), 8,03 – 7,96 (m, 6H, -CH); 7,79 (t, $J=7,7$ Hz, 2H, -CH); 7,71 (d, $J=8,1$ Hz, 4H, -CH); 4,28 – 4,10 (m, 4H, -CH₂-); 1,82 – 1,67 (m, 4H, -CH₂-); 1,50 – 1,25 (m, 12H, -CH₂-); 0,91 (t, $J=12,1$ Hz, 6H, -CH₃). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 164,43; 160,89; 149,94; 145,09; 136,27; 133,70; 133,09; 131,61; 129,57; 129,10; 127,56; 127,23; 125,01; 124,78; 122,84; 121,99; 114,04; 40,54; 31,57; 28,08; 26,72; 22,57; 14,05. **FTIR** (KBr, ν , cm^{-1}): 3060 (C-H aromatyczne); 2952, 2925 (C-H alifatyczne); 2209 (C \equiv C); 1699, 1655 (C=O w pierścieniu imidowym); 1612 (-CH=N-). **Analiza elementarna** (%) dla $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$ (790,95 g/mol), obliczono: C, 78,96; H, 5,86; N, 7,08; otrzymano: C, 78,86; H, 5,76; N, 6,93.

6. Podsumowanie oraz wnioski

W ramach rozprawy doktorskiej otrzymano oraz zbadano wybrane właściwości fizykochemiczne 20 pochodnych malononitrylu (**WCN**), 17 azometin (tj. 3 **AzTc** i 14 **AzTh**) oraz 20 azometinoimidów (tj. 17 **AzNI** i 3 **AzDNI**) (łącznie 57 związków), jako układów π -sprzężonych o potencjalnym zastosowaniu w organicznej elektronice. Wykonano badania potwierdzające ich budowę chemiczną, właściwości termiczne, optyczne i elektrochemiczne. Otrzymane azometiny oraz azometinoimidy są związkami nowymi, jedynie pochodne malononitrylu były wcześniej opisane przez inne grupy badawcze, aczkolwiek nie przeprowadzono dla nich systematycznych badań dotyczących zależności pomiędzy budową chemiczną a ich kluczowymi właściwościami dla optoelektroniki, czyli termicznymi, luminescencyjnymi i elektrochemicznymi. Uzyskane wyniki pozwoliły na wytypowanie związków do wstępnych badań dotyczących zastosowania ich jako emiterów tworzących warstwę aktywną lub jej komponent w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Wyniki z przeprowadzonych badań opublikowano w sześciu artykułach w czasopiśmie z tzw. Listy Filadelfijskiej [228,234-236,252,268] oraz opisano w pracy będącej obecnie w recenzji [258].

Podsumowując rezultaty z przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- prezentowane związki otrzymano w wyniku jednoetapowej kondensacji, a oczyszczenie ich nie wymagało stosowania skomplikowanych metod,
- wszystkie związki charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością w typowych rozpuszczalnikach organicznych, w tym w chloroformie o stężeniu 10 mg/cm^3 , zastosowanym do przygotowania warstw aktywnych w OLED metodą rozwirowania. Wyjątkiem była azometina zawierająca dwa podstawniki benzotiazolowe (**AzTh-6**), która była nierozpuszczalna nawet po ogrzaniu w DMSO. Azometinoimidy zawierające pochodną karbazolu (**AzNI-1**), N-fenylmorfolinę (**AzNI-6**) oraz piren (**AzNI-12**) rozpuszczały się po ogrzaniu w DMF. Azometinoimidy **AzNI** i **AzDNI** rozpuszczały się po ogrzaniu w DMSO, jedynie azometinoimid z podstawnikiem benzoindolowym (**AzNI-5**) nie wymagał ogrzewania w celu rozpuszczenia,
- azometiny niesymetryczne z pierścieniem tiofenowym (**AzTh-1** – **AzTh-4**) tworzyły wiązania wodorowe pomiędzy atomem wodoru wolnej grupy aminowej ($-\text{NH}_2$), a tlenem znajdującym się w grupie estrowej lub karbonyłowej łańcucha

alifatycznego stanowiącego podstawniki tiofenu, co monitorowano za pomocą ^1H NMR. Wykorzystując metodę DFT wykazano, że w tworzeniu wiązania wodorowego imin z podstawnikiem benzotiazolowym (**AzTh-2**) i N-fenylopirolidynowym (**AzTh-4**) brała udział grupa karbonylowa ($-\text{C}=\text{O}$), a azometin z pochodną fluorenu (**AzTh-1**) i metyloindolu (**AzTh-3**) grupa estrowa ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$). Jednoznacznie nie potwierdzono doniesień literaturowych odnośnie wzrostu intensywności PL spowodowanej obecnością wiązań wodorowych,

- badania TGA wykazały, że najniższe wartości $T_{5\%}$ (poniżej $200\text{ }^\circ\text{C}$) wykazywały pochodne malononitrylu zawierające grupę metylową przy wiązaniu winylowym (**WCN-11**, **WCN-13**, **WCN-19** i **WCN-20**), fenyl (**WCN-10**) i 1-naftalen (**WCN-14**). Z kolei najwyższą stabilnością termiczną ($T_{5\%}$ powyżej $380\text{ }^\circ\text{C}$) charakteryzowały się azometinoimidy symetryczne za wyjątkiem związku z wiązaniem acetylenowym (**AzDNI-3**). Zaobserwowano wyższe wartości $T_{5\%}$ dla imin symetrycznych (**AzTh-5** – **AzTh-8** i **AzDNI**) w stosunku do ich niesymetrycznych odpowiedników, za wyjątkiem azometiny z podstawnikami fluorenowymi (**AzTh-5**),
- zdecydowana większość otrzymanych związków była krystaliczna z temperaturami topnienia w zakresie $260 - 88\text{ }^\circ\text{C}$. Biorąc pod uwagę wymagania dla związków stosowanych w optoelektronice, pochodne malononitrylu z fenylem (**WCN-10**), metylofenylem (**WCN-11**), metylo-naftalenem (**WCN-13**), metylo-tiofenem (**WCN-19**) ulegały topnieniu w zbyt niskich temperaturach. Azometiny z bitiofenem i pochodną chinoliny (**AzTc-2** i **AzTc-3**) oraz symetryczną iminę z pochodną karbazolu (**AzTh-9**) otrzymano jako związki amorficzne. Większość z pozostałych związków krystalicznych, za wyjątkiem pochodnych malononitrylu (**WCN-2** – **WCN-6**, **WCN-10** – **WCN-20**), można było zamorfizować, przy czym większość z nich wykazywała zbyt niskie T_g . Szklą molekularne o odpowiednich do zastosowań wartościach T_g to iminy ze strukturą chinoliny (**AzTc-1** i **AzTc-2**), niesymetryczne iminy z metyloindolem (**AzTh-3**) i N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**) oraz symetryczne azometiny z pochodną karbazolu (**AzTh-9**), pirenem (**AzTh-11**), fenylo(etynylofenylem) (**AzTh-14**) oraz azometinoimid z fenylo(etynylofenylem) (**AzNDI-3**),
- wszystkie związki ulegały elektrochemicznemu procesowi redukcji i utleniania. W procesie redukcji związków **WCN** brała udział grupa malonodinitrylu

(CH₂(CN)₂), natomiast utlenianie związane było z podstawnikiem donorowym, znajdującym się przy wiązaniu winylowym. W przypadku azometin **AzTc** proces redukcji zachodził na elektronoakceptorowym pierścieniu chinoliny, a proces utleniania na donorowym podstawniku przy wiązaniu iminowym oraz grupie bitiofenowej. Z kolei w procesie redukcji i procesie utleniania imin **AzTh** brał udział centralny pierścień tiofenowy oraz podstawnik przy wiązaniu iminowym. W azometinoimidach (**AzNI** i **AzDNI**) proces redukcji związany był z redukcją elektronoakceptorowego ugrupowania 1,8-naftalimidu, a proces utleniania z utlenianiem donora przy wiązaniu iminowym. Pochodne malononitrylu zawierające w swojej budowie wyłącznie pierścienie aromatyczne (**WCN-10**, **WCN-12**, **WCN-14** – **WCN-18**) i azometina z podstawnikiem benzotiazolowym (**AzTh-2**) wykazywały charakter półprzewodników typu *n*, posiadając nisko położony orbital LUMO (EA poniżej 4,0 eV). O charakterze elektronodonorowym (półprzewodnik typu *p*) można mówić w przypadku pochodnej malononitrylu z 2-metylobenzotiofenem (**WCN-20**), azometin z pochodną karbazolu (**AzTc-2**), fluorenem (**AzTh-1**), metyloindolem (**AzTh-3**) i N-fenylopirolidyną (**AzTh-4**), azometinoimidu z podstawnikiem bifenyłowym (**AzDNI-2**) i azometin symetrycznych (za wyjątkiem azometin z dwoma podstawnikami benzotiazolowymi (**AzTh-6**), z mostkiem eterowym (**AzTh-12**) i pochodnej trimetylosilanu (**AzTh-13**)),

- otrzymane związki wykazywały niskie wartości wyznaczonej elektrochemicznie przerwy energetycznej (E_g), poniżej 3,00 eV, co predysponuje je do zastosowań w optoelektronice. Najniższą wartość E_g , poniżej 2,00 eV, posiadały azometiny niesymetryczne **AzTh-1** – **AzTh-4** ($E_g = 1,71 - 1,41$ eV), azometiny symetryczne **AzTh-5**, **AzTh-7** – **AzTh-14** ($E_g = 1,78 - 1,29$ eV) oraz symetryczne azometinoimidy **AzDNI** ($E_g = 1,97 - 1,76$ eV),
- najszerszym zakresem absorpcji promieniowania UV-Vis do 600 nm charakteryzowały się azometiny symetryczne (**AzTh-5** – **AzTh-14**), do 560 nm absorbowały iminy niesymetryczne (**AzTh-1** – **AzTh-4**), do 525 nm pochodne malononitrylu (**WCN**), do 500 nm iminy ze strukturą chinoliny oraz azometinoimidy symetryczne, natomiast najwęższy zakres absorpcji do 475 nm wykazywały niesymetryczne azometinoimidy (**AzNI**). Pochodne malononitrylu zawierające trifenyloaminę (**WCN-7** – **WCN-9**, **ADNI-1**), bitiofen (**AzTc-1**), N-

fenylopirolidynę (**AzTh-8**) i antracen (**AzTh-10**, **AzNI-10**) wykazywały przesunięcie batochromowe λ_{maks} w roztworach, względem pozostałych związków w danej grupie,

- stwierdzono pokrywanie się pasma emisji PVK ($\lambda_{em} = 400$ nm) z pasmami absorpcji azometin z bitiofenem i chinoliną (**AzTc**) oraz emisji matrycy PVK : PBD ($\lambda_{em} = 410$ nm) z absorpcją pochodnych malononitrylu z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**), N-fenyломorfoliną (**WCN-2**), N-fenylo(metylopiperazyną) (**WCN-4**), azometin z pierścieniem tiofenowym i fluorenem (**AzTh-1**, **AzTh-5**), benzotiazolem (**AzTh-2**), metyloindolem (**AzTh-3**), dwoma podstawnikami: N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**), pochodnej karbazolu (**AzTh-9**), z mostkiem eterowym (**AzTh-12**), pochodnej trimetylosilanu (**AzTh-13**), zenilo(etynylofenylowymi) (**AzTh-14**), azometinoimidów zawierających antracen (**AzNI-10**), piren (**AzNI-12**) i azometinodimidu symetrycznego z trifenyloaminą (**AzDNI-1**). Częściowe pokrywanie się zaobserwowano dla pochodnych malononitrylu z trifenyloaminą (**WCN-7 – WCN-9**), N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminą (**WCN-5**), N-fenylopirolidyną (**WCN-3**), N-fenylopiperydyną (**WCN-6**), azometinoimidu niesymetrycznego z trifenyloaminą (**AzNI-7**) i N-fenylo(2-cyjanoetylo)metyloaminą (**AzNI-16**) oraz azometinoimidów symetrycznych z bifenylem (**AzDNI-2**) i fenylo(etynylofenylem) (**AzDNI-3**). Pokrywanie się pasma emisji matrycy z pasmem absorpcji badanych związków pozwalał oczekiwać efektywnego transferu energii wg mechanizmu rezonansowego,
- wszystkie związki wykazały zdolność do fotoluminescencji i emitowały światło w roztworze i ciele stałym z zakresu:
 - niebieskiego ($\lambda_{em} = 516 - 382$ nm) – azometiny **AzTc**, **AzTh-1 – AzTh-4** oraz **AzTh-9 – AzTh-14**,
 - od niebieskiego po zielony ($\lambda_{em} = 565 - 383$ nm) – azometinoimidy **AzNI** i **AzDNI**, **AzTh-5**,
 - od niebieskiego po żółty ($\lambda_{em} = 586 - 391$ nm) – azometina **AzTh-7**,
 - od niebieskiego po czerwony ($\lambda_{em} = 634 - 392$ nm) - pochodne malononitrylu **WCN**,
- azometiny symetryczne i niesymetryczne (**AzTh-1 – AzTh-14**) charakteryzowały się w słabą intensywnością PL roztworze przypuszczalnie spowodowaną

sprężeniem spinowo-orbitalowych związanym z obecnością atomu siarki. Pochodne malononitrylu (**WCN**) również wykazały niską intensywność PL w roztworze prawdopodobnie spowodowaną rotacją cząsteczki wokół wiązania winylowego,

- pochodne malononitrylu emitowały światło z większą intensywnością w postaci stałej w stosunku do roztworu, dzięki zjawisku emisji indukowanej agregacją. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku warstw azometin i azometinoimidów, wykazujących wygaszenie PL w ciele stałym,
- w widmach PL blend z PVK ($\lambda_{wzb} = 340$ nm) i PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 310$ i 340 nm), w większości przypadków, obecne były dwa pasma emisji. Pasma przy wyższych energiach przypisano matrycy (ok. 400 nm), natomiast pasmo przy niższych energiach, badanym związkom, co świadczy o niekompletnym transferze energii wg mechanizmu Fröстера, pomimo pokrywania się pasm emisji matrycy PVK : PBD z pasmami absorpcji badanych związków,
- najwyższą wydajność kwantową PL w roztworze ($\Phi_{PL} = 32$ %) oraz w ciele stałym ($\Phi_{PL} = 43$ %), zarejestrowano dla pochodnej malononitrylu z trifenyloaminą i sześcioma grupami nitrylowymi (**WCN-9**). W przypadku pozostałych grup związków, obecność fenantrenu (**AzTc-3**), pirenu (**AzTh-11**), a także trifenyloaminy (**AzNI-7** i **AzDNI-1**), powodowała wzrost Φ_{PL} . Czasy zaniku fluorescencji (τ) wybranych związków są typowe dla wzbudzenia stanu singletowego ($10^{-9} - 10^{-7}$ s) i mieściły się w następujących przedziałach: $\tau = 2,1 - 1,2$ ns dla **WCN-7 - WCN-9**, $\tau = 20,2 - 3,8$ ns dla **AzNI**, $\tau = 16,8 - 11,2$ ns dla **AzDNI**, $\tau = 15,2 - 5,5$ ns dla **AzTh-1 - AzTh-4** i $\tau = 14,9 - 0,4$ ns dla **AzTh-5 - AzTh-14**. Związki posiadające podstawnik metyloindolu (**AzTh-3**) oraz benzotiazolu (**AzTh-6** i **AzNI-2**) wykazywały dłuższe czasy życia w danej grupie,
- do przygotowania OLED wytypowano związki przyjmując jako kryteria: T_g równe lub wyższe od 100 °C, zdolność do PL w ciele stałym oraz możliwość transferu energii z matrycy do luminoforu za pomocą mechanizmu Förster'a lub Dexter'a,
- w pierwszej kolejności skonstruowano diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/związek/Al. Dla takiej konstrukcji diody, gdzie związki pełniły rolę warstwy aktywnej wykazano zdolność do elektroluminescencji:
 - pochodnych malononitrylu z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**; $\lambda_{EL} = 584$ nm) i trifenyloaminą (**WCN-7 - WCN-9**; $\lambda_{EL} = 664 - 607$ nm),

- azometin ze strukturą tiofenu i pochodną fluorenu (**AzTh-1**; $\lambda_{EL} = 652$ nm) oraz z podstawnikiem N-fenylopirolidynowym (**AzTh-8**; $\lambda_{EL} = 640$ nm) i
- azometinoimidów z pochodną karbazolu (**AzNI-1**; $\lambda_{EL} = 634$ nm), benzoindolem (**AzNI-5**; $\lambda_{EL} = 646$ nm) i fenantrenem (**AzNI-13**; $\lambda_{EL} = 636$ nm),

Wyższymi wartościami intensywności elektroluminescencji (I_{ELmaks} powyżej 40000 zliczeń) charakteryzowały się diody zawierające pochodne malononitrylu ze strukturą trifenyloaminy, gdzie dla diody z trifenyloaminą i dwoma grupami nitrylowymi (**WCN-7**) zarejestrowano najwyższą jej wartość ($I_{ELmaks} = 61390$ zliczeń dla $U_{ELmaks} = 10$ V),

- potwierdzono możliwość indukowania EL wykorzystując efekt plazmonowy, poprzez wprowadzenie nanodrutów srebra do warstwy PEDOT:PSS. W wyniku takiej modyfikacji nieemisyjna dioda, zawierająca jako warstwę aktywną azometinę z chinoliną i fenantrenem (**AzTc-3**), po dodaniu nanodrutów Ag emitowała światło z λ_{EL} w zakresie barwy czerwonej,
- diody typu gość – gospodarz (ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek (2 % wag.)/Al, emitowały światło z λ_{EL} w zakresie barwy:
 - niebieskiej ($\lambda_{EL} = 513 - 498$ nm): **WCN-3**, **WCN-4 – WCN-6**, **AzNI-4**, **AzNI-10**, **AzNI-12**, **AzNI-13**, **AzDNI-2**),
 - zielonej ($\lambda_{EL} = 551 - 529$ nm): **WCN-1**, **WCN-7 – WCN-9**, **AzNI-1**, **AzNI-3**, **AzNI-5 – AzNI-7**, **AzDNI-1**, **AzDNI-3**),
 - żółtej: **AzTh-1** ($\lambda_{EL} = 580$ nm) i **AzTh-5** ($\lambda_{EL} = 570$ nm),
 - pomarańczowej: **AzTh-8** ($\lambda_{EL} = 640$ nm).

Najwyższą intensywność EL odnotowano dla OLED zawierających (i) pochodne malononitrylu z N-fenylo(metylo)piperazyną (**WCN-4**), N-fenylopiperydyną (**WCN-6**), (ii) azometiny z fluorenem (**AzTh-1** i **AzTh-5**), z N-fenylopirolidyną (**AzTh-8**) oraz (iii) azometinoimidy ze strukturą karbazolu (**AzNI-1**), N-fenyломorfoliny (**AzNI-6**), antracenu (**AzNI-10**) i pirenu (**AzNI-12**). Dioda zawierająca azometinę z dwoma podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**) charakteryzowała się najwyższą intensywnością EL ($I_{ELmaks} = 46952$ zliczeń dla $U_{ELmaks} = 25$ V),

- zwiększenie zawartości związków z 2 do 15 % wag. w matrycy PVK : PBD powodowało wzrost intensywności EL w przypadku diody zawierającej pochodne malononitrylu z N-fenylokarbazolem (**WCN-1**), N-fenylopirolidyną (**WCN-3**), N-

fenylo(2-cyanoetylo)metyloaminą (**WCN-5**), trifenyloaminą (**WCN-7 – WCN-9**) oraz azometinoimidów z metyloindolem (**AzNI-3**), benzoindolem (**AzNI-5**), trifenyloaminą (**AzNI-7**), fenantrenem (**AzNI-13**) i azometinoimidów symetrycznych (**AzDNI-1 – AzDNI-3**),

- w przypadku pochodnej malononitrylu z trifenyloaminą i czterema grupami -CN (**WCN-8**) oraz azometinoimidów z fenantrenem (**AzNI-13**) i bifenylem (**AzDNI-2**) stwierdzono, że zwiększenie ich zawartości z 2 do 15 % wag. w matrycy PVK : PBD powoduje zmianę barwy światła emitowanego przez diodę oraz wzrost intensywności EL.

Biorąc pod uwagę właściwości EL badanych związków, można stwierdzić, że najbardziej obiecującymi do dalszych badań są pochodne malononitrylu ze strukturą karbazolu (**WCN-1**) i trifenyloaminy (**WCN-7 – WCN-9**), azometiny ze strukturą fluorenu (**AzTh-1**) i dwoma podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (**AzTh-8**) oraz azometinoimidy ze strukturą pochodnej karbazolu (**AzNI-1**), trifenyloaminy (**AzNI-7**, **AzDNI-1**), fenantrenu (**AzNI-13**) oraz bifenylem (**AzDNI-2**).

Należy podkreślić, że w pracy po raz pierwszy wykazano zdolność azometin (**AzTh-1**, **AzTh-5** i **AzTh-8**) i azometinoimidów (**AzNI-1**, **AzNI-5** i **AzNI-13**) do elektroluminescencji.

Stwierdzono PL ze stanu singlowego S₂ azometin ze strukturą fluorenu (**AzTh-1**, **AzTh-5**), benzotiazolu (**AzTh-2**, **AzTh-6**), metyloindolu (**AzTh-3**, **AzTh-7**), N-fenylopirolidyny (**AzTh-4**, **AzTh-8**), co do tej pory nie było opisane w literaturze dla tej grupy związków.

7. Literatura

- [1] Dong H., Zhu H., Meng Q., et al., Chem. Soc. Rev., 41, **2012**, 1754 – 1808.
- [2] Pochettino, Acad. Lincei Rend. 15, **1906**, 355 – 363.
- [3] Helfrich W., Schneider W.G., Phys. Rev. Lett. 14, **1965**, 229 – 231.
- [4] Shirakawa H., Louis E., et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1977**, 578 – 580.
- [5] Tang C. W., Appl. Phys. Lett., 48, **1986**, 183 – 185.
- [6] Tang C.W., Van Slyke, Appl. Phys. Lett, 51,**1987**, 539 – 542.
- [7] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., et al., Nature, 347, **1990**, 539 – 541.
- [8] Ostroverkhova O., *Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices*, wyd. Woodhead Publishing Limited, Wielka Brytania, **2013**, ISBN: 978 – 0 – 85709 – 265 – 6.
- [9] Białecka – Florjańczyk E., Włostowska J., *Chemia Organiczna*, Wydawnictwo WNT, **2009**, ISBN: 978 – 8 – 320 – 43340 – 1.
- [10] Hu W., *Organic Optoelectronics*, wyd. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, **2013**, ISBN: 978 – 3 – 527 – 65348 – 5.
- [11] Neamen D. A., *Semiconductor physics and devices Basic Principles*, wyd. McGraw – Hill Companies, Inc., **2003**, ISBN: 0 – 07 – 119862 – 8.
- [12] Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R., et al., Appl. Phys. Lett., 33, **1978**, 18 – 20.
- [13] Staab H. A., *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*, wyd. PWN, Warszawa, **1966**.
- [14] Bielański A., *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, wyd. PWN, Warszawa, **2012**, ISBN: 978 – 8 – 830 – 116287 – 8.
- [15] Heeger A. J., Angew. Chem. Int. Ed., 40, **2001**, 2591 – 2611.
- [16] Williams E.W., *Luminescence and the light emitting diode*, wyd. Pergamon Press Ltd., England, **1978**, ISBN: 0 – 08 – 020442 – 2.
- [17] Barbanose A., Brit. J. Appl. Phys., 6, **1955**, 54 – 55.
- [18] Wong W.S., Salleo A., *Flexible Electronics*, wyd. Springer, USA, **2009**, ISBN: 978 – 0 – 387 – 74362 – 2.
- [19] Geoffrey B., Roy P.I., Prat Ch., Polymer. Int., 55, **2006**, 572 – 582.
- [20] Hu Y., Zhang Y., et al., Adv. Mater., 18, **2006**, 2880 – 2883.
- [21] Kęcki Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, wyd. PWN, Warszawa, **1992**, ISBN: 978 – 8 – 301 – 10503 – 7.
- [22] Atkins P., De Paula P., Keeler J., *Atkins' Physical Chemistry*, wyd. Oxford University Press, **2017**, ISBN 978 – 0 – 198 – 76986 – 6.
- [23] Sanetra J., Nosidlak N., *Zastosowanie układów polimerowych jako materiałów w ogniwach fotowoltaicznych i diodach elektroluminescencyjnych*. Rozprawa doktorska. Instytut Fizyki, Politechnika Krakowska, **2013**.
- [24] Shirota Y., Kageyama H., Chem. Rev., 4, **2007**, 953 – 1010.
- [25] Głowacki I., *Drukowana Elektronika w Polsce*, Ed. Jakubowska M. i Sitek J., Warszawa, **2010**, ISBN: 978 – 83 – 926 – 599 – 1 – 4.
- [26] Chatterjee T., Wong K.-T., Adv. Opt. Mater., 7, **2019**, 1800565 – 1800599.
- [27] Pershin A., Hall D., Lemaury V., et al., Nat. Commun., 10, 597, **2019**, 1 – 5.
- [28] Ban X., Chen F., Liu Y., et al., Chem. Sci., 10, **2019**, 3054 – 3064.
- [29] Kalyani N. T., Dhoble S. J., Ren. Sust. Energ. Rev., 16, **2012**, 2696 – 2723.
- [30] Kolosov D., Adamovich V., et al., C., J. Am. Chem. Soc., 124, **2002**, 9945 – 9954.
- [31] Skórka Ł., et al., Synth. Metals, 228, **2017**, 1 – 8.
- [32] Głowacki I, Szamel Z., J. Phys. D: Appl. Phys., 43, **2010**, 295101 – 295110.

- [33] Hurenkamp J.H, *Tuning energy transfer between chromophore switchable molecular photonic systems*. Rozprawa doktorska. University of Groningen, The Netherlands, **2008**, ISBN: 978 – 90 – 367 – 3454 – 7.
- [34] Kotwica K., Bujak P., *J. Phys. Chem. C*, **119**, **2015**, 10700 – 10708.
- [35] Truong K., Mitsuhiko I., *Current Opin. Struct. Bio.*, **11**, **2001**, 573 – 578.
- [36] Hussain S.A., et al., *Sci. Lett. J.*, **4**, **2015**, 1 – 16.
- [37] Fukagawa H., Shimizu T., et al., *Sci. Rep.*, **7**, **2017**, 1735 – 1744.
- [38] Bujak P., Kulszewicz – Bajer I., Zagorska M., et al., *Chem. Soc. Rev.*, **42**, **2013**, 8895 – 999.
- [39] Chen S., Wu Q., et al., *J. Mater. Chem. C*, **1**, **2013**, 3508 – 3524.
- [40] Maxwell J.C., *On the theory of compound colours and the relations of the colours of the spectrum*, Proceedings of the Royal Society of London, Philosophical Transactions of the Royal Society, **150**, **1860**, 58 – 84.
- [41] Kim G. W., Cho M. J., et al., *Chem. Mater.*, **19**, **2007**, 42 – 50.
- [42] Sohn S., Koh B.H, et al., *Dyes Pigm.*, **140**, **2017**, 14 – 21.
- [43] Ko H. M., Choi H., et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, **2001**, 7248 – 7253.
- [44] Zhou, Y. Pei J., et al. *J. Phys. Chem. C*, **113**, **2009**, 7882 – 7886.
- [45] Bures F., *RSC Adv.*, **4**, **2014**, 58826 – 58851.
- [46] Kulhanek J., Bures F., et al., *Dyes Pigm.*, **85**, **2010**, 57 – 65.
- [47] Cvejn D., Michail E., et al., *J. Mater. Chem. C*, **3**, **2015**, 7345 – 7355.
- [48] Kang H., Evmenenko G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 6194 – 6205.
- [49] Coluccini C., Sharma A. K, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, **2013**, 1666 – 1674.
- [50] Tang B.Z., Zhan X., et al., *J. Mater. Chem.*, **11**, **2001**, 2974 – 2982.
- [51] Szlapa A., Filapek M., et al., *Dyes Pigm.*, **129**, **2016**, 80 – 89.
- [52] Qu B., Chen Z., et al., *Front. Optoelectron. China*, **2**, **2009**, 92 – 102.
- [53] Jung M. – H., Song K.H., et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, **2010**, 8016 – 8020.
- [54] Zhao Q., Sun J. Z., *J. Mater. Chem. C*, **4**, **2016**, 10588 – 10609.
- [55] Galica M., Bogdał D., *Tech. Trans., wyd. Politechnika Krakowska*, **17**, **2012**, 15 – 19.
- [56] Kim B. – S., Yu H., Son Y. – A, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **563**, **2012**, 257 – 271.
- [57] Chen X. – H., Zhao Z., et al., *Chem. Lett.*, **37**, **2008**, 570 – 571.
- [58] El – Gaby M. S., *J. Chin. Chem. Soc.*, **51**, **2004**, 125 – 134.
- [59] Turpaev K., Ermolenko M., et al., *Bioch. Pharmacol.*, **82**, **2011**, 535 – 547.
- [60] Lamphon R.Q., El – Gaby A., et al., *Phosph. Sulf. Silic.*, **179**, **2004**, 1279 – 1292.
- [61] Girgias A.S., Barsoum F.F., *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, **2009**, 1972 – 1977.
- [62] Turpaev K., Welsh N., *Eur. J. Pharmacol.*, **784**, **2016**, 69 – 80.
- [63] Pourshojaei Y., Nikzad M., Eskandari K., *Croat. Chem. Acta*, **91**, **2018**, 19 – 28.
- [64] Nitti A, Villafiorita – Monteleone F., et al., *Faraday Discuss.*, **196**, **2017**, 143 – 161.
- [65] Hendrickx E., Zhang Y., et al., *J. Mater. Chem.* **9**, **1999**, 2251 – 2258.
- [66] Chun H., Moon I.K., et al., *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 858 – 862.
- [67] Silence S.M., Scott J.C., et al., *J. Phys. Chem.*, **99**, **1995**, 4096 – 4105.
- [68] El – Gazzar A. – R. B.A., Hafez H. N., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **19**, **2009**, 3392 – 3397.
- [69] Tani N., Rahnasto – Rilla M., et al., *Euro. J. Med. Chem.*, **47**, **2012**, 270 – 277.
- [70] Tang X., Liu W., et al., *J. Org. Chem.*, **75**, **2010**, 7273 – 7278.
- [71] Cao Y., Xi W., et al., *RSC Adv.*, **4**, **2014**, 24649 – 24652.
- [72] Yang X., Chen X., et al., *J. Mater. Chem. C*, **4**, **2016**, 383 – 390.
- [73] Zhou F., Shao J., et al., *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 4773 – 4787.
- [74] Kong L., JiaXiang Y., et al., *Sci. China. Chem.*, **56**, **2013**, 106 – 116.

- [75] Brutting W., Berleb S., et al., *Synth. Met.*, 91, **1997**, 325 – 327.
- [76] Berleb S., Brutting W., Schwoerer M., *J. Appl. Phys.*, 83, **1998**, 4403 – 4409.
- [77] Klikar M., *New. J. Chem.*, 41, **2017**, 1459 – 1472.
- [78] Lartia R., Allain C., et al., *J. Org. Chem.*, 73, **2008**, 1732 – 1744.
- [79] Yang Y., Li B., Zhang L., *Sens Actuators B-Chem.*, 183, **2013**, 46 – 51.
- [80] Longstreet A. R., Campbell B.S., et al., *Org. Lett.*, 15, **2013**, 5298 – 5301.
- [81] Xue D., Chen Y. – C., *J. Org. Chem.*, 70, **2005**, 3584 – 3591.
- [82] Xue, J.Li, Zhang Z – T., Deng J – G., *J. Org. Chem.*, 72, **2007**, 5443 – 5445.
- [83] Rout S., Ray S. K., et al., *Org. Lett.*, 16, **2014**, 5568 – 5571.
- [84] Kuhbeck D., Saidulu G., *Green Chem.*, 14, **2012**, 378 – 392.
- [85] Krishnamoorthy G., Asato A.E., et al., *Chem. Commun.*, **2003**, 2170 – 2171.
- [86] Lin Q., Chen P., et al., *Chin. Chem. Lett.*, 24, **2013**, 699 – 702.
- [87] Breffke J., Williams B.W., et al., *J. Phys. Chem. B*, 119, **2015**, 9254 – 9267.
- [88] Katrizky A. R., Zhu D. – W., *J. Phys. Chem.*, 95, **1991**, 5737 – 5742.
- [89] Jiang L., Fu Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 3937 – 3941.
- [90] Paramaguru G., Solomon R.V., et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 271, **2013**, 31 – 44.
- [91] Kathiravan A., Panneerselvam M., et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, **2016**, 13332 – 13345.
- [92] Gruttadauria M., Bivona L.A., et al., *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2635 – 2642.
- [93] S.W. Scheller, D.R. Moore, *J. Org. Chem.*, 40, **1975**, 1840 – 1842.
- [94] El – Maghraby M. A., Sadek K.U, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, **1988**, 1375 – 1377.
- [95] Longstreet A. R., Brian S., et al., *Org. Lett.*, 15, **2013**, 5298 – 5301.
- [96] Shubha J., et al., *J. Korean Chem. Soc.*, 56, **2012**, 712 – 715.
- [97] Chun – Ho P., Lee Ch., et al., *Bio. Med. Chem. Lett.*, 24, **2014**, 2655 – 2660.
- [98] Mohamed S.K., et al., *Heterocycl. Commun.* 20, **2014**, 25 – 31.
- [99] Fu H., Zhan Y., et al., *Opt. Mater.*, 29, **2006**, 348 – 354.
- [100] Lim S. – T., Chun M.H., et al., *Opt. Mater.*, 21, **2002**, 217 – 220.
- [101] Cui Y., Yu J., et al., *J. Sol. – Gel. Sci. Technol.*, 52, **2009**, 362 – 369.
- [102] Gui K., Mutkins K., et al., *J. Mater. Chem.*, 22, **2012**, 1600 – 1806.
- [103] Goes M., Verhoeven J.W., et al., *Chem Phys Chem*, 4, **2003**, 349 – 358.
- [104] Lim S. – T., Chun M. H., Shin D. – M., *Opt. Mater.*, 21, **2003**, 217 – 220.
- [105] Kim K., Aljada K.G. M., et al., *Appl. Phys. Lett.*, 98, **2011**, 153301 – 153301.
- [106] Usta H., Facchetti A., Marks T. J., *J. Am. Chem.Soc.* 130, **2008**, 8580 – 8581.
- [107] A. Men'endez – Vel'azquez, Mulder C. L., et al., *Energy Environ. Sci.*, 6, **2013**, 72 – 75.
- [108] Karak S., Homnick P.J., et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, **2014**, 1676 – 16480.
- [109] Buchgraber C., et al., *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 44, **2006**, 4317 – 4327.
- [110] Zamiri S., et al., *Appl. Phys. B*, 114, **2014**, 509 – 515.
- [111] Harianawala A. I., Bogner R. H., *J. Lumin.*, 79, **1998**, 97 – 105.
- [112] Pearson J.M, Stolka M., *Polymer Monographs. Poly(N – vinylcarbazole)*, wyd. Gordon and Breach Scie. Publishers, New York, **1981**.
- [113] Yoon J. – Y., et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 35, **2014**, 1670 – 1674.
- [114] Cao X., Zhang D., Zhang S., et al., *J. Mater. Chem. C*, 5, **2017**, 7699 – 7714.
- [115] Chang Y. J., Chow T. J., *J. Mater. Chem.*, 21, **2011**, 3091 – 3099.
- [116] Blanchard P., Malacrida C., et al., *Poly Int*, **2018**. DOI:10.1002/pi.5695.
- [117] Wazzan N, Ifran A., *Org. Elect.*, 63, **2018**, 328 – 342.
- [118] Zhao D. – X., et al., *Dyes Pigm.*, 140, **2017**, 278 – 285.

- [119] Krucaite G., Grigalevicius S., *Synt. Met.*, 247, **2019**, 90 – 108.
- [120] Schiff, H., *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131, **1864**, 118 – 119.
- [121] Alex S., Turcotte P., et al., *Can. J. Chem.*, 69, **1991**, 239 – 245.
- [122] Jebnoui A., *Org. Electro.*, 56, **2018**, 96 – 110.
- [123] Petrus M. L., Bouwer R. K. M., et al., *J. Mater. Chem. A*, 2, **2014**, 9474 – 9477.
- [124] Brodowska K., Łodyga – Chruścińska E., *Chemik* 68, **2014**, 129 – 134.
- [125] Tanaka K., Shimoura R., Caira M. R., *Tetrahedron Lett.*, 51(2), **2010**, 449 – 452.
- [126] Iwan A., Sek D, et al., *Prog. Polym. Sci.*, 33, **2008**, 289 – 345.
- [127] Koole M. Frisenda R., Petrus M.L., et al., *Org. Electron.* 34, **2016**, 38 – 41.
- [128] Cleiton M. da Silva, et al., *J. Adv. Res.*, 1, 2, **2011**, 1 – 8.
- [129] Parashar R.K., et al., *Inorganica Chim. Acta*, 151, 3, **1988**, 201 – 208.
- [130] Niu H., et al., *Dyes Pigm.*, 96, **2013**, 158 – 169.
- [131] Sek D., et al., *Opt. Mater.* 34, **2012**, 1333 – 1346.
- [132] Abbasi A.R., Rezvani Z., Nejati K., *Dyes Pigm.*, 70, **2006**, 71 – 75.
- [133] Gakias S., Rix C., et al., *J. Mol. Struct.*, 737, **2005**, 69 – 74.
- [134] Emregül K. C., Akay A. A., Atakol O., *Mater. Chem. Phys.*, 93, **2005**, 325 – 329.
- [135] Agrawal Y. K., Talati J. D, et al., *Corros. Sci.*, 46, **2004**, 633 – 651.
- [136] Bolduc A., Dufresne S., Skene W.G., *J. Mater. Chem.*, 22, **2012**, 5053 – 5064.
- [137] Wesley J. A., Murugavel K., et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 36, **2014**, 220 – 227.
- [138] Şek D., Lapkowski M., et al., *Synth. Met.*, 162, **2012**, 1046 – 1051.
- [139] Iwan A., Schab – Balcerzak E., et al., *J. Mol. Struct.*, 1058, **2014**, 130 – 135.
- [140] Halder S., Das M., Ghosh K., Dey A., et al., *J. Mater. Sci.*, 51, **2016**, 9394 – 9403.
- [141] Kwonga C. Y., Djurišić A. B, et al., *Mater. Sci. Eng. B – Adv.*, 116, **2005**, 75 – 81.
- [142] Miyamaea T., Takadaa N., et al., *Chem. Phys. Lett.*, 616 – 617, **2014**, 86 – 90.
- [143] Onozawa – Komatsuzaki N., Funaki T., et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, **2012**, 10NE11 – 1 – 4.
- [144] Yu J., He K., Y. Li, et al., *Dyes Pigm.*, 107, **2014**, 146 – 152.
- [145] Slodek A., Matussek M., et al. *Eur. J. Org. Chem.*, 14, **2016**, 2500 – 2508.
- [146] Szafraniec – Gorol G., Slodek A., et al. *Mat. Chem. Phys.*, 162, **2015**, 498 – 508.
- [147] Luo J., Yang C., J. et al., *Eur. Polym. J.*, 47, **2011**, 385 – 393.
- [148] Luo J., Yang C., et al., *Synthetic Met.*, 161, **2011**, 1771 – 1775.
- [149] Sayed M. R. El Aly, Shokry H., et al., *J. Mol. Liquids*, 214, **2016**, 319 – 334.
- [150] Wan W., Wang H., et al., *Dyes Pigm.*, 121, **2015**, 138 – 146.
- [151] Nagarajan N., Prakash A., et al., *Dyes Pigm.*, 102, **2014**, 180 – 188.
- [152] Slodek A., Filapek M., et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 24, **2014**, 5256 – 5264.
- [153] Su Q., Wu Q. L., et al., *Polyhedron*, 26, **2007**, 5053 – 5060.
- [154] Heinze, B. A. Frontana – Uribe, S. Ludwigs; *Chem. Rev.*, 110, **2010**, 4724 – 4771.
- [155] Yuan Y., Chen J. – X., et al., *Org. El.*, 18, **2015**, 61 – 69.
- [156] Grykien R., Luszczynska B., et al., *Opt. Mater.*, 37, **2014**, 193 – 199.
- [157] Kurach E., Kotwica K., Zapala J., et al., *J. Phys. Chem. C*, 117, **2013**, 15316 – 15326.
- [158] R. Kumar, P. Bhargava, R. Srivastava, P. Singh, *J. Mol. Struct.*, 1100, **2015**, 592 – 596.
- [159] Guarin S.A.P., Bourgeaux M., et al., *J. Org. Chem.*, 72, **2007**, 2631 – 2643
- [160] Dufresne S., Skene W. G., *J. Org. Chem.*, 73, **2008**, 3859 – 3866.
- [161] Bolduc, A., Mallet Ch., Skene W.G., *Sci. China*, 56, **2013**, 3 – 23.
- [162] Vercelli B., Pasini M., et al., *Phys. Chem. C*, 118, **2014**, 3984–3993.
- [163] Tshibaka T., Bishop S., et al., *Chem. Eur. J.*, 17, **2011**, 10879 – 10888.
- [164] Barik S., Navarathne D, et al., *J. Mater. Chem. C*, 1, **2013**, 5508 – 5519.

- [165] Walesa – Chorab M, Tremblay M., Skene W.G., *Chem. Eur. J.*, 22, **2016**, 11382 – 11393.
- [166] Bourgeaux M., Vomscheid S., Skene W.G., *Synth. Comm.*, 37, **2007**, 3551 – 3558.
- [167] Bourgeaux M., Guarin S.A.P., Skene W.G., *J. Mater. Chem.*, 17, **2007**, 972 – 979.
- [168] Barik S., Bishop S., Skene W.G., *Mat. Chem. Phys.*, 129, **2011**, 529 – 533.
- [169] Dufresne S., Bolduc A., Skene W.G., *J. Mater. Chem.*, 20, **2010**, 4861 – 4866.
- [170] Mulholland M., Navarathne S., et al., *New J. Chem.*, 38, **2014**, 1668 – 1674.
- [171] Bourgeaux M., Skene W.G., *J. Org. Chem.*, 72, 23, **2007**, 8882 – 8892.
- [172] Bolduc A., Ouahabi A. A., Mallet C. Skene W.G., *J. Org. Chem.*, 78, **2013**, 9258 – 9269.
- [173] Trembley M.H., Skalski T., et al., *J. Phys. Chem. C*, 120, **2016**, 9081 – 9087.
- [174] Dufresne S., Guarin S.A.P.G., et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8, **2009**, 796 – 804.
- [175] Guarin S. A. P., Dufresne S., et al., *J. Mater. Chem.*, 17, **2007**, 2801 – 2811.
- [176] Dufresne S., Skene W. G., *J. Phys. Org. Chem.*, 25, **2012**, 211 – 221.
- [177] Chercka D., Yoo S. – J., Baumgarten M., et al., *J. Mater. Chem. C.*, 2, **2014**, 9083 – 9086.
- [178] Liou J. – H., Hsu P. – F., Chen Y., *J. Mater. Sci. Chem. Engineering*, 6, **2018**, 31 – 46.
- [179] Chidirala S., et al., *J. Org. Chem.*, 81, **2016**, 603 – 614.
- [180] Li Y., Fung M. K., Xie Z., et al., *Adv. Mater.*, 14, **2002**, 1317 – 1321.
- [181] Kim Y.H., Jeong H. – Ch., et al., *Adv. Funct. Mater.*, 15, **2005**, 1799 – 1805.
- [182] Hindson J.C., et al., *J. Mater. Chem.*, 20, **2010**, 937 – 944.
- [183] Jin R.F., Chang Y.F., *Phys., Chem. Chem. Phys.*, 17, **2015**, 2094 – 2103.
- [184] Grabchev I., Staneva D., *Z. Naturforsch*, 58a, **2003**, 558 – 562.
- [185] Refat M.S., Didamony A. A., et al., *B. Chem. Comm.*, 42, **2010**, 279 – 299.
- [186] Bag S. S., Pradhan M. K., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 23, **2013**, 96 – 101.
- [187] Grucela M., Bijak K., et al. *Journ. Phys. Chem. C.*, 118, **2014**, 13070 – 13086.
- [188] Sakai N., Mareda J., et al., *Chem Commun*, 46, **2010**, 4225 – 4237.
- [189] Grucela – Zając M., Bijak K., et al., *Opt. Mater.*, 37, **2014**, 543 – 551.
- [190] Bijak K., Janeczek H., et al., *Optic. Mater.*, 35, **2013**, 1042 – 1050.
- [191] Schab – Balcerzak E., Iwan A., et al., *Synth. Met.*, 160, **2010**, 2208 – 2218.
- [192] Bijak K., Grucela – Zając M., et al., *Synth. Met.*, 175, **2013**, 146 – 154.
- [193] Grucela – Zając M., Bijak K., et al., *J. Phys. Chem. C.*, 118, **2014**, 13070 – 13086.
- [194] Grucela – Zając M., Bijak K., et al., *Opt. Mater.*, 37, **2014**, 543 – 551.
- [195] Rybakiewicz R., Djurado D., et al., *Synth. Met.*, 161, **2011**, 1600 – 1610.
- [196] Xiao H., Chen M., et al., *Res. Chem. Intermed.*, 36, **2010**, 1021 – 1026.
- [197] Saito G., Velluto D., Resmini M., *R. Soc. Open Sci.*, 5, **2018**, 172137 – 172149.
- [198] Duke R.M., Veale E.B., et al., *Chem. Soc. Rev.*, 39, **2010**, 3936 – 3953.
- [199] Chang I.J., Choi M. G., et al., *Tetra. Lett.*, 58, **2017**, 474 – 477.
- [200] Ulla H., Kiran M.R., et al, *Opt. Mater.*, 37, **2014**, 311 – 321.
- [201] Yordanova S., Grobchev I., et al., *Inor. Chim. Acta*, 409, **2014**, 89 – 95.
- [202] Bojinov V. B., Simeonov D. B., *Polym. Degrad. Stab.*, 95, **2010**, 43 – 52.
- [203] Prezhdo O. V., Uspenskii B. V., et al., *Dyes Pigm.*, 72, **2007**, 42 – 46.
- [204] Cao X., Meng L., *Langmuir*, 30, **2014**, 11753 – 11760.
- [205] Sonalin S., Sakthivel K., Nagarajan S., *Mat. Today Proceedings*, 5, **2018**, 16592 – 16597.
- [206] Zhu M., Miao J., Hu Z., at al., *Dyes Pigm.*, 142, **2017**, 39 – 50.
- [207] Wang S., et al., *Synth. Met.*, 150, **2005**, 33 – 38.
- [208] Do T.-T., Takeda Y., et al., *J. Mater. Chem. C*, 6, **2018**, 3774 – 3786.
- [205] Bojinov V., Grabchev I., *Dyes Pigm.*, 59, **2003**, 277 – 283.
- [206] Pluczyk S., Laba K., et al., *J. Jelechm.*, 795, **2017**, 90 – 96.
- [207] Kucheryavy P., Li G., Vyas S., et al., *J. Phys. Chem. A*, 113, **2009**, 6453 – 6461.

- [208] Sun F., Jin R., J. Lumin., 149, **2014**, 125 – 132.
- [209] Jin R., Tang S., J. Mol. Graph. Mod., 42, **2013**, 120 – 128.
- [210] Chai W., Jin R., J. Mol. Struc., 1103, **2016**, 177 – 182.
- [211] Liu J., Li Y., et al., Opt. Mater., 34, **2012**, 1535 – 1542.
- [212] Zhang J., Zhang X., et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, **2016**, 5475 – 5483.
- [213] Gautam P., Sharma R., et al., Chem. Sci., 8, **2017**, 2017 – 2024.
- [214] Saini A., Thomas K.R. J., RSC Adv. 6, **2016**, 71638 – 71651.
- [215] Zhang J., Xiao H., et. al. J. Mater. Chem. C,4, **2016**, 5656 – 5663.
- [216] Zhengneng J., Najun L., et al., Dyes Pigment., 196, **2013**, 204 – 210.
- [217] Gan J. – A., Song Q. L. et al., J. Photochem. Photobiol. A Chem., 162, **2004**, 399 – 406.
- [218] Jin R.F, Chang, Y. F, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, **2015**, 2094 – 2103.
- [219] Rungthiwa A., Sudyoadsuk T., et al., New J. Chem., 39, **2015**, 2807 – 2814.
- [220] Schab – Balcerzak E, Grucela M., et al., J. Mol. Struct., 1128, **2017**, 462 – 470.
- [221] Bijak K., Filapek M., et al., Mater. Chem. Phys., 171, **2016**, 97 – 108.
- [222] Nowak M. E., Sanetra J., et al., Mater. Lett., 157, **2015**, 93 – 98.
- [223] Iwan A., Boharewicz B., et al., Sol. Energ.,189, **2014**, 183 – 192.
- [224] Schab – Balcerzak E., Siwy M., et al., J. Lumin., 166, **2015**, 22 – 39.
- [225] Triboni E.R, Fernandes M.R., et al., J. Taibah Univer. Science., 9, **2015**, 579 – 585.
- [226] Arunchai R., Sudyoadsuk T., et al., New J. Chem., 39, **2015**, 2807 – 2814.
- [227] Luo S., Lin J., et al., J. Mater. Chem. C, 3, **2015**, 5259 – 5267.
- [228] Kotowicz S., Korzec M., et.al., Dyes Pigment., 158, **2018**, 65 – 78.
- [229] Ishii H., Sugiyama K., Seki K., Adv. Mater., 11, **1999**, 605 – 625.
- [230] Marin L., Popescu M.C., et al., Opt. Mater., 38, **2014**, 290 – 296.
- [231] Wu F., et al., J. Phys. Chem. C, 117, **2013**, 8691 – 8696.
- [232] Lee D. - Y., et al., Electron. Mater. Lett., 9, **2013**, 663 – 668.
- [233] Taliani C., Vardeny Z.V., Maruyama Y., *Synthetic Materials for Non – Linear Optics and Electronics*, wyd. Elsevier, Holandia, **1993**, ISBN: 0 – 444 – 89909 – X.
- [234] Kotowicz S., Sęk D., et.al., J. Lumin., 203, **2018**, 455 – 466.
- [235] Kotowicz S., Kula S., et.al., Mater. Chem. Phys., 209, **2018**, 249 – 261.
- [236] Sęk D., Kotowicz S., et.al., Spectro. Acta A: Mol. Biol., 210, **2019**, 136 – 147.
- [237] Chen X.-H., Zhao Z., et al., Chem. Lett., 37, **2008**, 570 – 571.
- [238] Brunskill J. S. A., A. De, G. M. Vas, Synth. Commun., 8, **1978**, 1 – 7.
- [239] Chun P, J. App. Chem. .Biotech., 28, **1978**, 463 – 466.
- [240] Qiao L., Spectrochim. Acta A., 136, **2015**, 1047 – 1051.
- [241] Yamashita K., Tetrahedron, 61, **2005**, 7981 – 7985.
- [242] Zhang H., Han M., et al., RSC Adv., 7, **2017**, 48214 – 48221.
- [243] Matsuoka, M., Takao, M., et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 182, **1990**, 71 – 79.
- [244] Schneller M., Moore D.R., J. Org. Chem., 40, **1975**, 1840 – 1842.
- [245] Burg J.A., Oliver M.S., Nature Comm., 8, **2017**, 1019 – 10117.
- [246] Seo E. T., Nelson R. F., et al., JACS 88, **1966**, 3498 – 3503.
- [247] Li Y., Energy Environ. Sci., 6, **2013**, 1684 – 1710.
- [248] Świst A., Sołoducho J., CHEMIK, 66, **2012**, 289 – 296.
- [249] Jones R.N., Chem. Rev., 41, **1947**, 353 – 371.
- [250] Schwarz F. P., Wasik S. P., Anal.Chem., 48, **1976**, 524 – 528.
- [251] Xiaochuan Li, J. Nanosci. Nanotechnol., 12, **2012**, 1497 – 1502.
- [252] Kotowicz S., Siwy M, et al., J. Lumin. 183, **2017**, 458 – 469.
- [253] Nkansah M. A., Am. J. Sci. Ind. Res., 5, **2014**, 97 – 103.

- [254] Yang Ch., Zhang J., Scien. Report., 8, **2018**, 16359 – 16369.
- [255] Hussain S.A., *An introduction to fluorescence resonance energy transfer (FRET)*, arXiv: 0908.1815, **2009**.
- [256] Yersin H., *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**. ISBN:978 – 527 – 40594 – 7.
- [257] Wen L., et al., J. Lumin., 131, **2011**, 2252 – 2254.
- [258] Gnida P., Pająk A., Kotowicz S., et. al., *Symmetrical and unsymmetrical azomethines with thiophene core: structure – properties investigations*, J. Mater. Sci. – w recenzji.
- [259] Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A., J. Org. Chem., 62, **1997**, 7512 – 7515.
- [260] Brown S. P., Spiess H. W., Chem., Rev., 101, **2001**, 4125 – 4155.
- [261] Zabulica A., Balan M., et al., Dyes Pigm., 96, **2013**, 686 – 698.
- [262] Zhang X., Loh K. P., et al., Cryst. Growth Des., 8, **2008**, 2543 – 2546.
- [263] Zhao G.-J., Chen R.-K., et al., Chem. Eur. J., 14, **2008**, 6935 – 6947.
- [264] Maity P., Gayathri T., et al., J. Photochem. Photobiol. A, 368, **2019**, 147 – 152.
- [265] Mondal J. A., Ghosh H. N., Mukherjee T., Palit D. K., J. Phys.Chem. A, 109, **2005**, 6836 – 6846.
- [266] Smolarek K., Ebenhoch B., et al., Appl. Phys. Lett., 103, **2013**, 203302 – 203305.
- [267] Ji W., Zhao H., Yang H., Zhu F., Org. Electron., 22, **2015**, 154 – 159.
- [268] Kotowicz S., Siwy M., et al., J. Lumin., 192, **2017**, 452 – 462.
- [267] Sek D., Siwy M., et al., Spectrochim. Acta A., 175, **2017**, 168 – 176.
- [268] Bourgeaux M., Skene W.G., Macromolecules, 40, **2007**, 1792 – 1795.
- [269] Kochapradist P., Prachumrak N., et.al., Tetrachedron Lett., 54, **2013**, 3683 – 3687.
- [270] Schwarz F. P., Wasik S. P., Anal. Chem., 48, **1976**, 524 – 528.
- [271] Gudeika D., et al., RSC Adv., 6, **2016**, 2191 – 2201.
- [272] Martina E., R. Weigandb, Chem. Phys. Lett., 288, **1998**, 52–58.
- [273] Data P. Pander. P., et al., Electrochim. Acta, 230, **2017**, 10 – 21.
- [274] Deletioğlu D. , Hasdemir E., et al., Thin Solid Films, 519, **2010**, 784 – 789.
- [275] Adaci M., Murata Y., Nakamura S., J. Phys. Chem., 99, **1995**, 14240 – 14246.
- [276] Kukhata A., Kolesnik E., Grabchev I., J. Fluoresc., 16, **2006**, 375 – 378.
- [277] Peng Q., Gao N., et al., Appl. Phys. Lett., 102, **2013**, 193304 – 193307.

8. Spis rysunków

Rysunek 1. (a) Zobrazowany schematycznie mechanizm działania diody wraz ze zdjęciem działającego przyrządu (zdjęcie własne) oraz (b-d) schematy przykładowych wielowarstwowych struktur OLED.....	18
Rysunek 2. Budowa chemiczna małowcząsteczkowych pochodnych malononitrylu opisanych w pracy ^[51]	32
Rysunek 3. Budowa chemiczna pochodnych malononitrylu opisanych w pracy ^[113]	33
Rysunek 4. Budowa chemiczna pochodnych malononitrylu zawierających TPA ^[105]	34
Rysunek 5. Budowa chemiczna pochodnych malononitrylu opisanych w pracach ^[119,104]	34
Rysunek 6. Budowa chemiczna związków zawierających chinolinę ^[6,150-152]	38
Rysunek 7. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[123]	39
Rysunek 8. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[162]	40
Rysunek 9. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[173]	41
Rysunek 10. Budowa chemiczna imin opisanych w pracy ^[174,175]	42
Rysunek 11. Budowa chemiczna imin otrzymanych z DAT i opisanych w pracach ^[160,176]	44
Rysunek 12. Budowa chemiczna imin otrzymanych z DAT i opisanych w pracy ^[136]	45
Rysunek 13. Budowa chemiczna azometin opisanych w pracy ^[165]	46
Rysunek 14. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy ^[213]	49
Rysunek 15. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy ^[217]	50
Rysunek 16. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy ^[200]	51
Rysunek 17. Budowa chemiczna związków opisanych w pracach ^[225,226]	52
Rysunek 18. Budowa chemiczna związku zawierającego 1,8-naftalimid oraz CzPhONI ^[227]	53
Rysunek 19. Budowa chemiczna związków opisanych w pracy ^[224]	54
Rysunek 20. (a) Schemat reakcji otrzymywania pochodnych malononitrylu oraz (b) budowa chemiczna syntetyzowanych związków WCN-1 - WCN-20.....	61
Rysunek 21. Zdjęcia związków WCN-1 – WCN-20 w świetle dziennym.....	62
Rysunek 22. Widmo korelacyjne ¹ H- ¹³ C HMQC dla związków (a) WCN-7,(b) WCN-8 i (c) WCN-9.....	65
Rysunek 23. (a) Krzywe termogravimetryczne oraz (b) krzywe różniczkowe DTG związków WCN-4, WCN-6, WCN-9 i WCN-11.....	66
Rysunek 24. Termogramy DSC związków (a) WCN-1, (b) WCN-8, (c) WCN-18 i (d) WCN-20.....	68
Rysunek 25. Voltamogramy CV procesu (a,c) utleniania oraz (b,d) redukcji wybranych pochodnych malononitrylu (GC; v = 0,1V/s; 0,1 mol/dm ³ Bu ₄ NPF ₆ w CH ₂ Cl ₂).....	70
Rysunek 26. Widma absorpcji wybranych pochodnych malononitrylu w roztworze (a,b) chloroformu oraz (c,d) NMP (c = 10 ⁻⁵ mol/dm ³).....	72
Rysunek 27. Widma absorpcji związków (a) WCN-15 – WCN-17 w roztworze NMP oraz (b) WCN-10, WCN-14, WCN-15, WCN-18 w roztworze chloroformu (c = 10 ⁻⁵ mol/dm ³).....	73
Rysunek 28. Widma absorpcji wybranych pochodnych malononitrylu warstw, blend z PVK : PBD 15 % i roztworów w CHCl ₃ wraz z nałożoną emisją PVK : PBD (λ _{wzb} = 340 nm).....	77
Rysunek 29. Widma emisyjne w (a) chloroformie oraz (b) NMP wybranych pochodnych malononitrylu dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji oraz (c) trójwymiarowe widmo wzbudzeniowo – emisyjne (3D) w CHCl ₃ związku WCN-1 (c = 10 ⁻⁵ mol/dm ³).....	78
Rysunek 30. Zdjęcia związków WCN-1 i WCN-7 – WCN-9 podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w a) chloroformie w b) NMP.....	83
Rysunek 31. Widma emisyjne w badanych mediach pochodnych malononitrylu WCN-1, WCN-4, WCN-7 – WCN-9 i WCN-20 dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD (λ _{wzb} = 340 nm).....	86
Rysunek 32. Zdjęcia związków WCN-1 – WCN-5, WCN-7 – WCN-9 podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm.....	87

Rysunek 33. Wykresy chromatyczności (trójkąt barw) zgodnie z normą CIE 1931 związków WCN-1 – WCN-5, WCN-7 – WCN-9, WCN-12 – WCN-14 i WCN-16 – WCN-18	87
Rysunek 34. Widma absorpcyjne oraz emisyjne związków (a) WCN-19 i (b) WCN-20 dla warstw i CHCl_3	91
Rysunek 35. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponent stanowią związki WCN	91
Rysunek 36. (a) Widmo EL diody zawierającej związek WCN-1 oraz (b) wykres zależności intensywności EL od przyłożonego napięcia zewnętrznego związków WCN-7 – WCN-9 stanowiących samodzielną warstwę aktywną oraz zdjęcia działających diod.....	92
Rysunek 37. Wartości energii HOMO oraz LUMO pochodnych malonitrylu WCN-1 – WCN-9 , PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al ^[32,232]	92
Rysunek 38. Widmo EL diody zawierającej PVK : PBD w warstwie aktywnej dla różnych wartości przyłożonego napięcia (nad wykresem znajduje się struktura diody).....	93
Rysunek 39. Widmo EL diody zawierającej (a) związek WCN-2 oraz (b) związek WCN-4 o 15 % zawartości w matrycy PVK : PBD i (a) zdjęcie działającej diody.....	93
Rysunek 40. Widma EL diod zawierających związek WCN-9	94
Rysunek 41. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin AzTc-1, AzTc-2 i AzTc-3	99
Rysunek 42. (a) Schemat reakcji otrzymywania diaminy DAT oraz (b) budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin AzTh-1 – AzTh-4	100
Rysunek 43. Zdjęcia związków AzTh-1 – AzTh-4 w świetle dziennym.....	101
Rysunek 44. Widma ¹ H NMR związków AzTh-1 – AzTh-4 wykonane w temperaturze (a) 25 °C oraz w temperaturze (b) 60 °C z podanymi wartościami δ grupy $-\text{NH}_2$	103
Rysunek 45. (a) Wykres przesunięcia chemicznego grupy aminowej w zależności od stężenia oraz (b) widmo ¹ H NMR związku AzTh-4 (strzałka wskazuje wzrost stężenia) w $\text{DMSO}-d_6$	104
Rysunek 46. (a) Wykres przesunięcia chemicznego grupy aminowej w zależności od stężenia oraz (b) widmo ¹ H NMR związku AzTh-4 (strzałka wskazuje wzrost stężenia) w CDCl_3	104
Rysunek 47. (a-b) Krzywe termogravimetryczne oraz (c-d) krzywe różniczkowe DTG azometin z jednym wiązaniem iminowym.....	105
Rysunek 48. Termogramy DSC (a) AzTc-1 i (b) AzTh-4	107
Rysunek 49. Woltamogramy CV procesu (a) utleniania oraz (b) redukcji azometin AzTh-3 i AzTh-4 z jednym wiązaniem iminowym (Pt; $v = 0,1\text{V/s}$; $0,1\text{ mol/dm}^3$ Bu_4NPF_6 w CH_2Cl_2).....	107
Rysunek 50. Widma absorpcji (a) w roztworze chloroformu azometin AzTc oraz (b-d) warstw, blend z PVK i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK ($\lambda_{\text{wzb}} = 340\text{ nm}$).....	110
Rysunek 51. Widma emisyjne w (a) chloroformie dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji oraz (b) trójwymiarowe widmo wzbudzeniowo – emisyjne (3D) w NMP związku AzTc-3 ($c = 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$).....	111
Rysunek 52. Zdjęcia azometin AzTc podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm w postaci blendy z PMMA oraz roztworu w chloroformie.....	112
Rysunek 53. Widma fotoluminescencji azometin AzTc rozproszonych molekularnie w PVK razem z nałożoną emisją matrycy.....	113
Rysunek 54. Widma absorpcji azometin AzTh-1 – AzTh-4 w roztworze (a) chloroformu oraz (b) NMP ($c = 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$).....	114
Rysunek 55. Widma absorpcji (a-d) azometin AzTh-1 – AzTh-4 warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{\text{wzb}} = 340\text{ nm}$).....	115
Rysunek 56. Widma emisyjne w (a) CHCl_3 i (b) NMP dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$).....	116
Rysunek 57. Zdjęcia azometiny AzTh-2 w CHCl_3 oraz AzTh-1 i AzTh-3 w postaci proszków podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm.....	118
Rysunek 58. Widma PL w badanych mediach azometin AzTh-1 i AzTh-2 dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{\text{wzb}} = 310\text{ nm}$)... 119	

Rysunek 59. Widmo absorpcji oraz emisji w chloroformie azometin (a) AzTh-1 i (b) AzTh-4 dla wzbudzeń (a) $\lambda_{wzb} = 310$ nm i (b) $\lambda_{wzb} = 340$ nm.....	120
Rysunek 60. Schemat przyrządów OLED w których (a,c) warstwę aktywną lub (b,d) jej komponentu stanowią azometiny z jednym wiązaniem iminowym.....	122
Rysunek 61. (a) Widma elektroluminescencji diody ITO/PEDOT:PSS+AgNWs/ AzTc-3 /Al oraz (b) wykres zależności intensywności elektroluminescencji od przyłożonego napięcia zewnętrznego.....	122
Rysunek 62. Widma elektroluminescencji diod w których związki AzTh-1 , AzTh-2 i AzTh-4 stanowią warstwę aktywną (a) w przypadku związku AzTh-1 lub (b-e) są jej komponentami oraz (b) zdjęcie działającej diody.....	123
Rysunek 63. Wartości energii HOMO oraz LUMO azometin z jednym wiązaniem iminowym, PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al ^[32,232]	125
Rysunek 64. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin AzTh-5 – AzTh-8	128
Rysunek 65. Zdjęcia związków AzTh-5 - AzTh-8 w świetle dziennym.....	128
Rysunek 66. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometin AzTh-9 – AzTh-14	129
Rysunek 67. Krzywe termograwimetryczne azometin z dwoma wiązaniami iminowymi.....	132
Rysunek 68. Termogramy DSC (a) AzTh-6 , (b) AzTh-11 i (c) AzTh-13 oraz (d) temperatury zeszklenia otrzymanych azometin z dwoma wiązaniami iminowymi.....	133
Rysunek 69. Woltamogramy CV procesu (a) utleniania oraz (b) redukcji azometin AzTh-7 , AzTh-8 i AzTh-9 z dwoma wiązaniami iminowymi (Pt; $v = 0,1$ V/s; $0,1$ mol/dm ³ Bu ₄ NPF ₆ w CH ₂ Cl ₂).....	135
Rysunek 70. Widma absorpcji azometin AzTh-5 – AzTh-14 w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	137
Rysunek 71. Widma absorpcji wybranych azometin AzTh warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} = 340$ nm).....	140
Rysunek 72. Widma emisyjne azometin z dwoma wiązaniami iminowymi w NMP dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	141
Rysunek 73. Zdjęcia azometin podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w NMP oraz proszków.....	144
Rysunek 74. Krzywa zaniku fluorescencji azometiny AzTh-8 wraz z dopasowaniem.....	145
Rysunek 75. Widma emisyjne w badanych mediach wybranych azometin dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} =$ (a,d) 310 nm lub (b,c) 340 nm).....	147
Rysunek 76. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponentu stanowią azometiny z dwoma wiązaniami iminowymi.....	149
Rysunek 77. Widma elektroluminescencji diod w których związki AzTh stanowiły (c) warstwę aktywną lub były (a,b,d-i) jej komponentami oraz (e,f) jej komponentami oraz (e,f) zdjęcia działających diod.....	151
Rysunek 78. Wartości energii HOMO oraz LUMO wybranych imin AzTh z dwoma wiązaniami iminowymi, PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al.....	152
Rysunek 79. (a) Schemat reakcji otrzymywania aminy ANI oraz (b) budowa chemiczna azometinoimidów AzNI-1 – AzNI-17	156
Rysunek 80. (a) Krzywe termograwimetryczne oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym.....	159
Rysunek 81. Termogramy DSC (a) AzNI-6 , (b) AzNI-7 i (c) AzNI-10 otrzymanych azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym.....	160
Rysunek 82. Woltamogramy CV procesu (a,c) utleniania oraz (b,d) redukcji wybranych azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym (Pt; $v = 0,1$ V/s; $0,1$ mol/dm ³ Bu ₄ NPF ₆ w CH ₂ Cl ₂).....	162
Rysunek 83. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO azometinoimidów AzNI-1 – AzNI-7	165

Rysunek 84. Widma absorpcji azometinoimidów AzNI w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	166
Rysunek 85. Widma absorpcji wybranych azometinoimidów warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{ex} = 340$ nm).....	169
Rysunek 86. Widma emisyjne w chloroformie związków AzNI dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	170
Rysunek 87. (a) Trójwymiarowe widmo wzbudzeniowo – emisyjne (3D) związku AzNI-7 ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³) oraz (b) zdjęcia związków AzNI podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w chloroformie.....	170
Rysunek 88. Zdjęcia związków AzNI podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm w postaci roztworu w NMP.....	174
Rysunek 89. Zdjęcia związków AzTh-1, AzTh-6, AzTh-8, AzTh-10, AzTh-16 i AzTh-17 podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm.....	176
Rysunek 90. Widma emisyjne wybranych AzNI w badanych mediach dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{ex} = 310$ nm)....	177
Rysunek 91. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponent stanowią azometinoimidy z jednym wiązaniem iminowym.....	179
Rysunek 92. Widma elektroluminescencji diod w których związki AzNI-1, AzNI-5 i AzTh-13 stanowiły warstwę aktywną.....	179
Rysunek 93. Wybrane widma EL diod w których AzNI stanowiły komponent warstwy aktywnej oraz (e,f,h,j) zdjęcia działających przyrządów.....	182
Rysunek 94. Wartości energii HOMO oraz LUMO wybranych azometin AzNI , PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al ^[32,232]	183
Rysunek 95. Budowa chemiczna oraz schemat reakcji otrzymywania azometinoimidów AzDNI	185
Rysunek 96. (a) Krzywe termogravimetryczne oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azometinoimidów AzDNI	186
Rysunek 97. Termogramy DSC (c) AzDNI-1 i (d) AzDNI-2	187
Rysunek 98. Voltamogramy CV procesu (a) utleniania oraz (b) redukcji azometinoimidów z dwoma wiązaniami iminowymi (Pt; $v = 0,1$ V/s; $0,1$ mol/dm ³ Bu ₄ NPF ₆ w CH ₂ Cl ₂).....	188
Rysunek 99. Widma absorpcji azometinoimidów AzDNI w (a) roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³) oraz (b-d) warstw, blend z PVK : PBD i roztworów wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{ex} = 340$ nm).....	190
Rysunek 100. Widma emisyjne w (a) chloroformie i (b) NMP związków AzDNI dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	193
Rysunek 101. Zdjęcia związku AzDNI-1 w roztworze NMP oraz w postaci proszku, jak również zdjęcia AzDNI w postaci blend PMMA podczas wzbudzania lampą UV o długości fali 366 nm.....	194
Rysunek 102. Widma emisyjne AzDNI w badanych mediach dla wzbudzeń o najintensywniejszej fotoluminescencji wraz z nałożoną emisją PVK : PBD ($\lambda_{wzb} =$ (a,b) 310 nm lub (c) 340 nm).....	195
Rysunek 103. Schemat przyrządów OLED w których (a) warstwę aktywną lub (b) jej komponent stanowią azometinoimidy z dwoma wiązaniami iminowymi.....	197
Rysunek 104. Widma EL diod w których związki AzDNI stanowią komponent warstwy aktywnej oraz zdjęcia działających przyrządów.....	198
Rysunek 105. Wartości energii HOMO oraz LUMO azometin AzDNI , PEDOT:PSS, PVK, PBD oraz praca wyjścia ITO i Al ^[32,232]	200

9. Spis tabel

Tabela 1. Temperatury rozkładu, topnienia, położenie λ_{maks} oraz energii HOMO i LUMO związków oznaczonych w rozprawie jako WCN-7 – WCN-9 opisanych w pracy ^[77]	26
Tabela 2. Położenie λ_{em} związków oznaczonych w rozprawie jako WCN-7 – WCN-9 opisanych w pracy ^[79]	27

Tabela 3. Temperatura rozkładu, topnienia, położenie λ_{maks} , λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO związku oznaczonego w rozprawie jako WCN-9 opisanego w pracy ^[47]	28
Tabela 4. Temperatura topnienia, położenie λ_{maks} i λ_{em} związków oznaczonych w rozprawie jako WCN-10, WCN-14 - WCN-17 opisanych w pracy ^[88]	29
Tabela 5. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO związku oznaczonego w rozprawie jako WCN-17 opisanego w pracy ^[90]	30
Tabela 6. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO azometin 26 - 26i przedstawionych na rysunku 10 ^[174,175]	43
Tabela 7. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO azometin 27 - 27j przedstawionych na rysunku 11 ^[160,176]	44
Tabela 8. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO azometin 28 - 28c przedstawionych na rysunku 12 ^[126]	46
Tabela 9. Położenie λ_{maks} , λ_{em} , Φ_{PL} oraz τ_{PL} związków opisanych w pracy ^[217]	50
Tabela 10. Położenie λ_{maks} i λ_{em} oraz energii HOMO i LUMO związków opisanych w pracy ^[224]	54
Tabela 11. Właściwości termiczne pochodnych malononitrylu.....	67
Tabela 12. Potencjały utleniania i redukcji pochodnych malononitrylu i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.....	71
Tabela 13. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis pochodnych malononitrylu WCN-1 - WCN-9	74
Tabela 14. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis pochodnych malononitrylu WCN-10 - WCN-20	75
Tabela 15. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu WCN-1 - WCN-6	79
Tabela 16. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu WCN-7 - WCN-12	80
Tabela 17. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu WCN-13 - WCN-20	81
Tabela 18. Właściwości fotoluminescencyjne pochodnych malononitrylu WCN-19 - WCN-20	82
Tabela 19. Czasy zaniku fluorescencji (τ) pochodnych malononitrylu WCN-7 - WCN-9 wykonane w chloroformie ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	84
Tabela 20. Przesunięcia Stokesa w roztworze CHCl ₃ i NMP pochodnych malononitrylu.....	85
Tabela 21. Położenie maksimumów pasm emisji w postaci proszku pochodnych malononitrylu.....	88
Tabela 22. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/WCN/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:WCN/Al.....	92
Tabela 23. Właściwości termiczne azometin z jednym wiązaniem iminowym.....	106
Tabela 24. Potencjały utleniania i redukcji azometin z jednym wiązaniem iminowym i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.....	108
Tabela 25. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometin AzTc	110
Tabela 26. Właściwości fotoluminescencyjne azometin AzTc	112
Tabela 27. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometin AzTh-1 - AzTh-4	115
Tabela 28. Właściwości fotoluminescencyjne azometin AzTh-1 - AzTh-4	117
Tabela 29. Czasy zaniku fluorescencji (τ) azometin AzTh-1 - AzTh-4 z jednym wiązaniem iminowym wykonane w NMP ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	118
Tabela 30. Przesunięcia Stokesa, λ_{maks} i λ_{em} w roztworze CHCl ₃ i NMP azometin AzTh-1 - AzTh-4	119
Tabela 31. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/AzTh/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:AzTh/Al (AzTh z jednym wiązaniem iminowym).....	124
Tabela 32. Właściwości termiczne azometin z dwoma wiązaniami iminowymi.....	132
Tabela 33. Potencjały utleniania i redukcji azometin z dwoma wiązaniami iminowymi obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.....	135
Tabela 34. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometin AzTh-5 - AzTh-14	138
Tabela 35. Właściwości fotoluminescencyjne azometin AzTh-5 - AzTh-14	142

Tabela 36. Właściwości fotoluminescencyjne azometin AzTh-10 – AzTh-14	143
Tabela 37. Czasy zaniku fluorescencji (τ) azometin AzTh-5 – AzTh-14 z dwoma wiązaniami iminowymi wykonane w NMP ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	145
Tabela 38. Przesunięcia Stokesa, λ_{maks} i λ_{em} w roztworze CHCl ₃ i NMP azometin AzTh-5 – AzTh-14	146
Tabela 39. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/ AzTh /Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD: AzTh /Al (AzTh z dwoma wiązaniami iminowymi).....	151
Tabela 40. Właściwości termiczne azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym.....	159
Tabela 41. Potencjały utleniania i redukcji azometinoimidów z jednym wiązaniem iminowym i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.....	163
Tabela 42. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometinoimidów AzNI-1 – AzNI-8	167
Tabela 43. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometinoimidów AzNI-9 – AzNI-17	168
Tabela 44. Właściwości PL azometinoimidów AzNI-1 – AzNI-6	171
Tabela 45. Właściwości PL azometinoimidów AzNI-7 – AzNI-12	172
Tabela 46. Właściwości PL azometinoimidów AzNI-13 – AzNI-17	173
Tabela 47. Czasy zaniku fluorescencji (τ) azometinoimidów AzNI-1 – AzNI-17 z jednym wiązaniem iminowym wykonane w chloroformie ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	175
Tabela 48. Przesunięcia Stokesa w roztworze CHCl ₃ i NMP azometinoimidów AzNI	176
Tabela 49. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/ AzNI /Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD: AzNI /Al.....	180
Tabela 50. Właściwości termiczne AzDNI z dwoma wiązaniami iminowymi.....	187
Tabela 51. Potencjały utleniania i redukcji azometinoimidów AzDNI i obliczone na ich podstawie IP i EA oraz wartości przerwy energetycznej.....	189
Tabela 52. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis azometinoimidów AzDNI z dwoma wiązaniami iminowymi.....	191
Tabela 53. Właściwości fotoluminescencyjne azometinoimidów AzDNI z dwoma wiązaniami iminowymi.....	193
Tabela 54. Czasy zaniku fluorescencji (τ) AzDNI wykonane w CHCl ₃ ($c = 10^{-5}$ mol/dm ³).....	194
Tabela 55. Przesunięcia Stokesa w roztworze CHCl ₃ i NMP azometinoimidów AzDNI	195
Tabela 56. Intensywność EL oraz położenie maksimum pasma EL diod o budowie ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD: AzDNI /Al.....	199
Tabela 57. Warunki syntezy związków WCN-1 – WCN-10, WCN-12, WCN-14 – WCN-18	209
Tabela 58. Warunki syntezy związków AzTh	226

10. Dorobek naukowy

Symaryczny Impact Factor (IF) = **72,691**

Indeks Hirsha = **5** (wg bazy Web of Science na dzień 04.06.2019)

10.1. Publikacje naukowe wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej

1. **S. Kotowicz**, M. Siwy, M. Filapek, J. G. Malecki, K. Smolarek, J. Grzelak, S. Mackowski, A. Slodek, E. Schab-Balcerzak, "New donor-acceptor-donor molecules based on quinoline acceptor unit with Schiff base bridge: synthesis and characterization", *J. Lumin.*, 183, 2017, 458-469.
IF: 2,686; pkt MNiSW: 35
2. **S. Kotowicz**, M. Siwy, S. Golba, J. G. Malecki, H. Janeczek, K. Smolarek, M. Szalkowski, D. Sek, M. Libera, S. Mackowski, E. Schab-Balcerzak, "Spectroscopic, electrochemical, thermal properties and electroluminescence ability of new symmetric azomethines with thiophene core", *J. Lumin.*, 192, 2017, 452-462.
IF: 2,686; pkt MNiSW: 35
3. **S. Kotowicz**, S. Kula, M. Filapek, A. Szłapa-Kula, M. Siwy, H. Janeczek, J. G. Małeckci, K. Smolarek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "2,2 – Dicyanovinyl derivatives - thermal, photophysical, electrochemical and electroluminescence investigations", *Mater. Chem. Phys.*, 209, 2018, 249-261.
IF: 2,084; pkt MNiSW: 30
4. **S. Kotowicz**, M. Korzec, M. Siwy, S. Golba, J. G. Małeckci, H. Janeczek, S. Maćkowski, K. Bednarczyk, M. Libera, E. Schab-Balcerzak, "Novel 1,8-naphthalimides substituted at 3-C position: synthesis and evaluation of thermal, electrochemical and luminescent properties", *Dyes Pigm.*, 158, 2018, 65-78.
IF: 3,473; pkt MNiSW: 40
5. **S. Kotowicz**, D. Sęk, S. Kula, A. Fabiańczyk, M. Siwy, M. Filapek, A. Szłapa-Kula, J. G. Małeckci, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "Malonitrile derivatives as push-pull molecules: structure – properties relationships characterization", *J. Lumin.*, 203, 2018, 455-466.
IF: 2,686; pkt MNiSW: 35
6. D. Sęk, **S. Kotowicz**, S. Kula, M. Siwy, A. Szłapa-Kula, J. G. Małeckci, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "Thermal, spectroscopic, electrochemical, and electroluminescent characterization of malonitrile derivatives with triphenylamine structure", *Spectrochim. Acta A*, 210, 2019, 136-147.
IF: 2,880; pkt MNiSW: 30

\sum IF = **16, 495**

\sum MNiSW = **210**

10.2. Publikacje inne

1. E. Grabiec, **S. Kotowicz**, M. Siwy, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, "Effect of Backbone Variation on Properties of Fluorinated Polyimides toward Optoelectronic Applications", *Macromol. Chem. Phys.*, 217, 2016, 1661-1670.
2. A. Slodek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, **S. Kotowicz**, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, J. G. Malecki, A. Jedrzejowska, G. Szafraniec-Gorol, A. Chrobok, B. Marcol, S. Krompiec, M. Matussek, "Highly Luminescence Anthracene Derivatives as Promising Materials for OLED Applications", *Eur. J. Org. Chem.*, 23, 2016, 4020-4031.
3. E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, G. Malecki, **S. Kotowicz**, M. Siwy, H. Janeczek, S. Golba, A. Praski, "Azomethine diimides end-capped with anthracene moieties: Experimental and theoretical investigations", *J. Mol. Struct.*, 1128, 2017, 462-470.
4. D. Sek, M. Siwy, M. Grucela, G. Małecki, E. M. Nowak, G. Lewinska, J. Sanetra, K. Laba, M. Lapkowski, **S. Kotowicz**, E. Schab-Balcerzak, "New anthracene – based Schiff bases: Theoretical and experimental investigations of photophysical and electrochemical properties", *Spectrochim. Acta A*, 175, 2017, 24-35.
5. D. Sęk, M. Siwy, J. G. Małecki, **S. Kotowicz**, S. Golba, E. M. Nowak, J. Sanetra, E. Schab-Balcerzak, "Polycyclic aromatic hydrocarbons connected with Schiff base linkers: Experimental and theoretical photophysical characterization and electrochemical properties", *Spectrochim. Acta A*, 175, 2017, 168-176.
6. S. Pluczyk, K. Laba, E. Schab-Balcerzak, K. Bijak, **S. Kotowicz**, M. Lapkowski, "Electrochemical and spectroelectrochemical properties of new polymers with diimide subunits", *J. Electroanal. Chem.*, 795, 2017, 90-96.
7. A. Maroń, S. Kula, A. Szlapa-Kula, A. Świtlicka, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małecki, R. Kruszyński, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, **S. Kotowicz**, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, H. Janeczek, M. Libera, "2,2':6',2"-terpyridine analogues – structural, electrochemical and photophysical properties of 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives", *Eur. J. Org. Chem.*, 19, 2017, 2730-2745.
8. T. Klemens, K. Czerwińska, A. Szlapa, S. Kula, A. Świtlicka, **S. Kotowicz**, M. Siwy, K. Bednarczyk, S. Krompiec, K. Smolarek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, "Synthesis, spectroscopic, electrochemical and computational studies of rhenium(I)tricarbonyl complexes based on bidentate-coordinated 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives", *Dalton Trans.*, 29,46, 2017, 9605-9620.
9. D. Zych, A. Słodek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Maślanka, S. Krompiec, **S. Kotowicz**, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Maćkowski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, "4'-phenyl-2,2':6',2"-terpyridine derivatives – synthesis, potential application and the influence of acetylene linker on their properties", *Dyes Pigm.*, 146, 2017, 331-343.

10. D. Zych, A. Kurpanik, A. Slodek, A. Maroń, M. Pająk, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, **S. Kotowicz**, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, "NCN-coordinating ligands based on pyrene structure with potential application in organic electronics", *Chem. Eur. J.*, 23, 2017, 15746-15758.
11. D. Zych, A. Slodek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, **S. Kotowicz**, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, K. Bednarczyk, M. Libera, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, "Highly Luminescent 4'-(4-ethynylphenyl)-2,2':6',2''-Terpyridine Derivatives as Materials for Potential Applications in Organic Light Emitting Diodes", *Chemistry Select*, 2, 2017, 8221-8233.
12. A. Szlapa-Kula, S. Kula, M. Filapek, A. Fabianczyk, K. Bujak, M. Siwy, **S. Kotowicz**, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Maćkowski, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, "Synthesis, electrochemistry and optical properties with electroluminescence ability of new multisubstituted naphthalene derivatives with thiophene and carbazole motifs", *J. Lumin.*, 196, 2018, 244-255.
13. I. Gryca, K. Czerwinska, A. Maroń, B. Machura, E. Schab-Balcerzak, **S. Kotowicz**, K. Smolarek, S. Maćkowski, "Cyclometalatedalkynylgold(III) complexes of 2-phenylpyridine and 2-(p-tolyl)-pyridine – Synthesis, Photophysical and Electroluminescence Properties", *J. Lumin.*, 198, 2018, 251-259.
14. M. Korzec, **S. Kotowicz**, K. Łaba, M. Łapkowski, J. G. Małecki, K. Smolarek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "Naphthalene diimides prepared by straightforward method and its characterization for organic electronics", *Eur. J. Org. Chem.*, 15, 2018, 1756-1760.
15. M. Matussek, M. Filapek, P. Gancarz, S. Krompiec, J.G. Małecki, **S. Kotowicz**, M. Siwy, S. Maćkowski, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, "Synthesis and photophysical properties of new perylene bisimide derivatives for application as emitting materials in OLEDs", *Dyes Pigm.*, 159, 2018, 590-599.
16. S. Kula, A. Szlapa-Kula, **S. Kotowicz**, M. Filapek, K. Bujak, M. Siwy, H. Janeczek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "Novel luminescent phenanthro[9,10-d]imidazole derivatives", *Dyes Pigm.*, 159, 2018, 646-654.
17. T. Klemens, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, M. Godlewska, **S. Kotowicz**, M. Siwy, K. Bednarczyk, M. Libera, S. Maćkowski, T. Pędziński, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, "Experimental and computational exploration of photophysical and electroluminescent properties of modified 2,2':6',2''-terpyridine, 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine and 2,6-di(pyrazin-2-yl)pyridine ligands and their Re(I) complexes", *Appl. Organomet. Chem.*, 32, 2018, e4611.
18. S. Kula, A. Szlapa-Kula, M. Filapek, K. Bujak, **S. Kotowicz**, M. Siwy, J. Grzelak, M. Szalkowski, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "Novel phenanthro[9,10-d]imidazole derivatives – effect of thienyl and 3,4-(ethylenedioxy)", *Synth. Met.*, 251, 2019, 40-48.

19. M. Korzec, S. Senkała, R. Rzycka-Korzec, **S. Kotowicz**, E. Schab-Balcerzak, J. Polański, "A highly selective and sensitive sensor with imine and phenyl-ethynyl-phenyl units for the visual and fluorescent detection of copper in water", *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2019. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.111893.

10.3. Konferencje naukowe

10.3.1. Prezentacje ustne

1. **S. Kotowicz**, M. Siwy, A. Słodek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, "Nowe azometyny z pierścieniami heterocyklicznymi", XX Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne 2016", 12-16.09.2016, Kazimierz Dolny.
2. **S. Kotowicz**, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "Azometinoimidy i pochodne malononitrylu jako warstwy aktywne lub jej komponenty w organicznych diodach elektroluminescencyjnych", VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt. "Pomiędzy Naukami", 14.09.2018, Chorzów.

10.3.2. Prezentacje plakatowe

1. **S. Kotowicz**, M. Siwy, A. Słodek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, "New Schiff bases bearing bithiophene unit", Movement in Chemistry Central European School on Physical Organic Chemistry, 06-10.06.2016, Przesieka.
2. **S. Kotowicz**, M. Siwy, S. Golba, K. Smolarek, E. Schab-Balcerzak, "Nowe symetryczne azometyny jako związki elektroluminescencyjne", Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2017, 06-08.09.2017, Warszawa.
3. **S. Kotowicz**, S.Kula, M. Filapek, K. Smolarek, E. Schab-Balcerzak, "Związki małowcząsteczkowe jako związki elektroluminescencyjne", VI Ogólnopolska Konferencja pt. "Pomiędzy Naukami", 15.09.2017, Chorzów.
4. P. Gnida, A. Pająk, **S. Kotowicz**, E. Schab-Balcerzak, "Charakterystyka spektroskopowa azometin zawierających strukturę tiofenu", XII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, 11.05.2018, Katowice.
5. **S. Kotowicz**, S. Golba, E. Schab-Balcerzak, "Nowe azometinoimidy jako związki elektroluminescencyjne", XXI Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne 2018", 03-07.09.2018, Łódź-Kolumna.
6. **S. Kotowicz**, A. Fabiańczyk, S. Kula, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, "Pochodne malononitrylu jako komponenty warstw aktywnych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych", 61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 17-21.09.2018, Kraków.
7. **S. Kotowicz**, A. Pająk, E. Schab-Balcerzak, "Związki małowcząsteczkowe dla optoelektroniki", XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2019 - Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju, 23-24.03.2019, Lublin.

8. **S. Kotowicz**, A. Pająk, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, "Small organic compounds for optoelectronics", Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics, 25-27.04.2019, Łódź.
9. **S. Kotowicz**, E. Grabiec, M. Siwy, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, "Fluorinated polyimides toward optoelectronic applications", Polymat 2016, 27-28.06.2016, Zabrze.
10. **S. Kotowicz**, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, "Nowe azometinodiimidy z pierścieniami antracenowymi", 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 19-23.09.2016, Poznań.

10.4. Patenty

1. Mateusz Korzec, **Sonia Kotowicz**, Ewa Schab-Balcerzak, "Sposób otrzymywania symetrycznych 2,6-dipodstawionych 1,4,5,8-naftalenodiimidów", P.422411, 01.03.2019.

10.5. Udział w projektach naukowych

1. Wykonawca projektu finansowanego przez NCBiR "*Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki*". Projekt nr PBS2/A5/40/2014 ORGANOMET, zadanie nr 8. Czas realizacji: 2014-2016. Konsorcjum realizujące: Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic (Lider), Uniwersytet Śląski, UAM w Poznaniu, UMK w Toruniu, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu i Firma Syntal Chemicals Sp. z o.o. z Gliwic.
2. Wykonawca projektu finansowanego przez NCN w konkursie OPUS 2017/25/B/ST5/01611 "*Od nowych kompleksów renu(I) z ligandami triiminowymi do efektywniejszych materiałów foto-i elektroluminescencyjnych*". Czas realizacji: 2018-2021.

10.6. Stypendia oraz wyróżnienia

1. Stypendium Rektora dla Najlepszych Doktorantów w roku akademickim 2017 – 2018 oraz 2018 – 2019.
2. Wyróżnienie JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach w roku akademickim 2017 – 2018.
3. Wyróżnienie komunikatu ustnego prezentowanego na VII Ogólnopolskiej Konferencji pt. „Pomiędzy Naukami” dnia 14.09.2018 w Chorzowie przez Polskie Towarzystwo Chemiczne Oddział Katowice.
4. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2018 – 2019.