



Uniwersytet Łódzki

Wydział Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

Synteza oraz badanie właściwości aplikacyjnych luminescencyjnych azyn aldehydu salicylowego

Synthesis and investigation of application properties of luminescent salicylaldehyde azines

Mgr Justyna Anna Adamczyk

Promotor: dr hab. Michał Rachwalski, prof. UŁ Promotor pomocniczy: dr Adam Marek Pieczonka

Łódź, 2024

Składam serdeczne podziękowania promotorowi dr hab. Michałowi Rachwalskiemu za życzliwość, merytoryczne rady i wskazówki udzielone podczas pisania tej pracy.

Za nieocenioną pomoc przy pisaniu pracy dyplomowej, dziękuję promotorowi pomocniczemu dr Adamowi Markowi Pieczonka, którego wskazówki były dla mnie niezwykle cenne i pozwoliły lepiej zrozumieć poruszany temat. Korzystając z okazji życzę dalszych sukcesów naukowych.

> Rodzicom i bliskim dziękuję za wsparcie, słowa otuchy i zrozumienie.

Ponadto podziękowania kieruję również w stronę kolegów i koleżanek z Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, współautorów publikacji z Politechniki Łódzkiej oraz pracowników Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej Bionanoparku w Łodzi za pomoc w badaniach.

SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów oraz akronimów

Streszczenie w języku polskim

Streszczenie w języku angielskim

- 1. Wprowadzenie
- 2. Założenia i cel pracy
- 3. Część literaturowa
- 3.1. Zjawisko emisji indukowanej agregacją
 - 3.1.1. Charakterystyka zjawiska emisji indukowanej agregacją (AIE)
 - 3.1.2. Mechanizmy odpowiedzialne za AIE
 - 3.1.3. Wybrane przykłady zastosowań systemów AIE
- 3.2. Materiały wykorzystywane w elektronice organicznej
 - 3.2.1. Budowa diod OLED
 - 3.2.2. Różnice w budowie wyświetlaczy OLED, w porównaniu z LCD i QLED
 - 3.2.3. Techniki wytwarzania cienkich warstw ciała stałego
 - 3.2.4. Przykłady organicznych materiałów półprzewodnikowych
- 3.3. Ogólna charakterystyka azyn
 - 3.3.1. Pochodne aldehydu salicylowego i wybrane przykłady ich zastosowań
 - 3.3.2. Azyny aldehydu salicylowego
- 4. Badania własne
 - 4.1. Zjawisko AIE oraz ESIPT w azynach aldehydu salicylowego
 - 4.2. Pierwsze próby wytworzenia diody OLED z wykorzystaniem jednej z najprostszych pochodnych aldehydu salicylowego
 - 4.3. Symetryczne azyny aldehydu salicylowego zawierające podstawniki alkoksylowe
 - 4.4. Symetryczne azyny aldehydu salicylowego zawierające podstawniki aromatyczne i heteroaromatyczne
 - 4.5. Hydrazony aldehydu salicylowego
 - 4.6. Niesymetryczne azyny aldehydu salicylowego
 - 4.7. Możliwości wykorzystania azyn aldehydu salicylowego- aktywność biologiczna
 - 4.8. Możliwość wykorzystania azyn aldehydu salicylowego- diody OLED
- 5. Część eksperymentalna

- 5.1. Metody analityczne
- 5.2. Przepisy preparatywne
 - 5.2.1. Synteza aldehydów
 - 5.2.2. Synteza ligandów azirydynowych
 - 5.2.3. Synteza hydrazonów aldehydu salicylowego
 - 5.2.4. Synteza symetrycznych azyn
 - 5.2.5. Synteza niesymetrycznych azyn
- 6. Wnioski końcowe
- 7. Literatura
- 8. Działalność naukowa

WYKAZ SKRÓTÓW ORAZ AKRONIMÓW

AIEE, ang. Aggregation-Induced Emission Enhancement – wzmocnienie emisji indukowanej agregacją

ACQ, ang. Aggregation-Caused Quenching - wygaszanie spowodowane agregacją

DDPD, ang. *N*, *N*-dicyclohexyl-1,7-dibromo-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide – *N*,*N*-dicykloheksylo-1,7-dibromo-3,4,9,10-diiimid-perylenotetrakarboksylowy

THF, ang. Tetrahydrofuran – tetrahydrofuran

OLED, ang. Organic Light Emitting Diode – organiczna dioda elektroluminescencyjna

AIE, ang. Aggregation-Induced Emission – emisja indukowana agregacją

CQ, ang. Concentration Quenching – wygaszanie stężeniowe

HPS, ang. Hexaphenylsilole – heksafenylosilol

UV, ang. Ultraviolet - promieniowanie ultrafioletowe

EtOH, ang. Ethanol – etanol

PL, ang. Photoluminescence – fotoluminescencja

PLQY, **ΦF**, ang. Photoluminescence Quantum Yield- wydajność kwantowa fotoluminescencji

RIM, ang. Restriction of Intramolecular Motions – zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych

RIR, ang. Restriction of Intramolecular Rotations – zahamowanie rotacji wewnątrzcząsteczkowej

RIV, ang. Restriction of Intramolecular Vibrations – zahamowanie drgań wewnątrzcząsteczkowych

JAF, ang. J-aggregate formation – tworzenie agregatów typu J

ESIPT, ang. Excited-State Intramolecular Proton Transfer– wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym

TPE, ang. Tetraphenylethene – tetrafenyloeten

THBA, ang. 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo [a, d],[7] annulenylidene – 10,10',11,11'tetrahydro-5,5'-bidibenzo [a, d],[7]annulenyliden

EZI, ang. E-Z isomerization – izomeryzacja E-Z

¹**H NMR,** ang. Proton Nuclear Magnetic Resonance – widmo protonowe magnetycznego rezonansu jądrowego

MeTHF, ang. Methyl-tetrahydrofuran – metylo-tetrahydrofuran

MeOH, ang. Methanol – metanol

MCH, ang. Methylcyclohexane – metylocykloheksan

TIBI, ang. 2,3-dimethylbenzo[d]thiazol-3-ium iodide – jodek 2,3-dimetylobenzo[d]tiazolo-3-tetrafenyloimidazolowy

Cu NC, ang. Cu nanoclusters – nanoklastery miedzi

TLC, ang. Thin Layer Chromatography - chromatografia cienkowarstwowa

Eq, ang. equivalent- równoważnik (ekwiwalent) molowy

ITO, ang. Indium tin oxide- tlenek indowo-cynowy

HTL, ang. Hole Transport Layer- warstwa transportująca dziury

EML, ang. Emissive Layer- warstwa emisyjna

ETL, ang. Electron Transfer Layer- warstwa transportująca elektrony

HIL, ang. Hole Injection Layer- warstwa wstrzykująca dziury

LED, ang. Light-Emitting Diode- dioda elektroluminescencyjna

SMOLED, ang. Small Molecule OLED – małocząsteczkowa OLED

POLED, ang. Polymer OLED- polimerowa OLED

PMOLED, ang. Passive- Matrix OLED- OLED z pasywną matrycą

AMOLED, ang. Active Matrix OLED- OLED z aktywną matrycą

TFT, ang. Thin-Film Transistor- tranzystor cienkowarstwowy

LCD, ang. Liquid crystal display- wyświetlacz ciekłokrystaliczny

QLED, ang. Quantum Dot Light Emitting Diode- dioda elektroluminescencyjna wykorzystująca kropki kwantowe

PVD, ang. Physical Vapor Deposition- Osadzanie z fazy gazowej

PVK, ang. Poly (N-vinylcarbazole) - Poli (N-winylokarbazol)

PEDOT: PSS, ang. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen): sulfonian polistyrenu

PBD, ang. 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazole- 2-*tert*-butylofenylo-5bifenylo-1,3,4-oksadiazol

BCP, ang. 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline- 2,9-dimetylo-4,7-difenylo-1,10-fenantrolina

Alq3, ang. tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum- tris(8-hydroksychinolino) glin

TPBi, ang. 2,2',2"-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris (1-phenyl-1-H-benzimidazole -2,2',2"-(1,3,5-benzinotriylo)-tris(1-fenylo-1-H-benzimidazol

NPB, ang. (1,4-Bis (1- naphtylphenylamine) biphenyl- (1,4-Bis(1- naftylofenyloamino)bifenyl

TCTA, ang. 4,4',4"-Tris(carbazol-9-yl) triphenylamine -4,4',4"-tris(karbazo-9-il)trifenyloamina

HOMO, ang. Highest Occupied Molecular Orbital- najwyższy obsadzony orbital molekularny

LUMO, ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital- najniższy nieobsadzony orbital molekularny

DMF, ang. Dimethylformamide- Dimetyloformamid

PHOLED, ang. Phosphorescent Organic Light Emitting Diode- fosforescencyjna organiczna dioda elektroluminescencyjna

mCP, ang. 1-Methylcyclopropene- 1-metylocyklopropen

TmPyPB, ang. 1,3,5-Tri(m-pyridin-3-ylphenyl) benzene- 1,3,5-Tri (*m*-pirydyno-3 ylofenylo)benzen

SEM, ang. Scanning Electron Microscope- skaningowy mikroskop elektronowy

Eg, ang. Energy gap- bariera energetyczna

HB, ang. Hydrogen bond- wiązanie wodorowe

IMHB, ang. Intramolecular Hydrogen Bond- wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe

Rpm, ang. Revolutions per minute- obroty na minutę

Acl, ang. Acceleration index- wskaźnik przyspieszenia

1,2- DCB, ang. 1,2- dichlorobenzene-1,2-dichlorobenzen

EDG, ang. Electron Donating Group- grupa dostarczająca elektrony

EWG, ang. Electron-Withdrawing Group- grupa wyciągająca elektrony

CV, ang. Cyclic Voltammetry- woltamperometria cykliczna

Tg, ang. Thermogravimetry- analiza termogravimetryczna

IC50, ang. Inhibitory Concentration- stężenie, przy którym proliferacja/żywotność komórek zostaje zahamowana w 50%, w odniesieniu do kontroli.

CDCl₃, ang. Deuterated chloroform- chloroform deuterowany

Streszczenie w języku polskim

Wiele organicznych luminoforów wykazuje intensywną emisję poprzez całe spektrum światła widzialnego, co pozwala na szerokie zastosowania tych związków głównie w naukach o życiu, jako markery fluorescencyjne i sondy biologiczne, a co najważniejsze w wytwarzaniu urządzeń organicznej optoelektroniki, tranzystorów cienkowarstwowych oraz czujników fluorescencyjnych.

Niniejsza praca ma charakter interdyscyplinarny i pokazuje przegląd biblioteki nowych związków należących do grupy azyn aldehydu salicylowego, począwszy od metod syntezy cząsteczek tego typu, poprzez właściwości fizykochemiczne wynikające z ich struktury, a kończąc na możliwościach aplikacyjnych. Ścieżka syntezy azyn opiera się w pierwszej części na modyfikacjach aldehydu salicylowego z wykorzystaniem popularnych reakcji alkilowania grupy hydroksylowej oraz sprzegania Suzukiego-Miyaury i Buchwalda-Hartwiga. Druga część dotyczy reakcji addycji hydrazyny w postaci wodzianu hydrazyny do cząsteczki odpowiednio zmodyfikowanego aldehydu, w celu otrzymania zarówno symetrycznych, jak i niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego. Azyny wvkazuja właściwości luminescencyjne oraz charakteryzują się występującymi w nich dwoma efektami, czyli fotoindukowanym, ultraszybkim przeniesieniem protonu w ciele stałym (ESIPT) oraz wzmocnieniem emisji indukowanym agregacją (AIE). Dzięki swoim unikatowym właściwościom azyny mogą znaleźć szereg zastosowań m.in., jako znaczniki fluorescencyjne wykazujące aktywność biologiczną, czy też warstwy emisyjne w diodach OLED. Badania biologiczne dla azyn były prowadzone na popularnych liniach nowotworowych takich jak HeLa i HT29. Aby móc wykorzystać związek chemiczny w elektronice organicznej najczęściej należy wytworzyć z niego cienką warstwę ciała stałego. W związku z tym przeprowadzono pełną analizę właściwości fizykochemicznych oraz optymalizację warunków procesu otrzymywania cienkich warstw, w konsekwencji, czego wybrano trzy azyny, dla których z powodzeniem wytworzono diody OLED.

Streszczenie w języku angielskim

Many organic luminophores exhibit intense emission across the entire visible light spectrum, which allows for wide applications of these compounds mainly in life sciences as fluorescent markers and biological probes, and most importantly in the production of organic optoelectronic devices, thin-film transistors and fluorescent sensors.

This work is of an interdisciplinary nature and presents an overview of the library of new compounds belonging to the group of salicylaldehyde azines, starting from the methods of synthesizing molecules of this type, through physicochemical properties resulting from their structure, and ending with application possibilities.

The azine synthesis path is based in the first part on modifications of salicylaldehyde using popular alkylation reactions of the hydroxyl group and Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig couplings. The second part concerns the addition reaction of hydrazine in the form of hydrazine hydrate to an appropriately modified aldehyde molecule to obtain both symmetric and nonsymmetric azines of salicylaldehyde. Azines exhibit luminescent properties and are characterized by two effects, i.e., photo induced ultrafast proton transfer in a solid state (ESIPT) and aggregation-induced emission enhancement (AIE). Thanks to their unique properties, azines can find a few applications, including as fluorescent tags showing biological activity, or emission layers in OLED diodes. Biological studies for azines have been conducted on popular cancer lines such as HeLa and HT29. To use a chemical compound in organic electronics, it is usually necessary to produce a thin layer of a solid from it. Therefore, a full analysis of the physicochemical properties and optimization of the process conditions for obtaining thin films was carried out, as a result of which three azines were selected for which OLEDs were successfully produced.

1. Wprowadzenie

Fluorescencyjne materiały organiczne przyciągnęły w ciągu ostatnich dwudziestu lat dużą uwagę badaczy z całego świata głównie ze względu na możliwości ich zastosowania w czujnikach chemicznych, przy bioobrazowaniu, czy w urządzeniach elektroniki organicznej. Problem polega na tym, że większość tych układów jest dobrze skoniugowana, co wpływa negatywnie na fluorescencję, powodując jej wygaszanie, gdy cząsteczki są zbyt blisko siebie. Poszukuje się, więc związków chemicznych, dla których intensywność emisji będzie wzrastała wraz ze wzrostem stężenia. Takie struktury wykazuja efekt wzmocnienia emisji indukowanej agregacją (AIEE, ang. Aggregation Induced Emission Enhancement). Przyczyna występowania tego efektu jest ściśle związana z zahamowaniem ruchów wewnątrzcząsteczkowych (ruchy rotacyjne i wibracyjne). Odkrycie zdolności cząsteczek do agregacji i tym samym wzmocnienia emisji fotoluminescencji daje szerokie możliwości na wykorzystanie związków tego typu w wielu dziedzinach nauki. Do najczęściej powtarzających się pojęć charakteryzujących medycynę przyszłości należą: medycyna personalizowana, teranostyka i medycyna precyzyjna. Teranostyka łączy w sobie elementy diagnozy i terapii i w skrócie polega na bioobrazowaniu miejsca zmienionego chorobowo oraz precyzyjnej, celowanej terapii pozwalającej na podjęcie działań, które umożliwiają dostarczenie terapeutyków bezpośrednio do obszarów objętych procesem chorobowym. Drugim obszarem badań, w którym z powodzeniem można wykorzystać molekuły AIEE jest optoelektronika, w której cząsteczki najczęściej wykorzystywane są w wysokich stężeniach lub w ciele stałym. Optoelektronika należy do dynamicznie rozwijającej się dziedziny, która łączy w sobie elektronikę i optykę w celu wykorzystania światła do przetwarzania informacji.

Optoelektronika bazuje na zjawiskach oddziaływania światła i innych form promieniowania elektromagnetycznego z materiałami półprzewodnikowymi. Dzięki temu oddziaływaniu możliwa jest konwersja sygnałów elektrycznych na optyczne i odwrotnie. Urządzenia elektroniczne wykorzystują efekty takie jak fotowoltaika, fotoemisyjność, fotoelektryczność czy elektroluminescencja w celu detekcji, emisji oraz modulacji światła.

Aby sprostać wymaganiom współczesnego świata podczas planowania nowych struktur chemicznych trzeba wziąć pod uwagę następujące aspekty: wydajna i mało kosztowna synteza, unikanie efektów mających destrukcyjny wpływ na emisję promieniowania (samoabsorpcja powodująca zmniejszenie wydajności emisji), otrzymywanie stabilnych związków chemicznych, które są dobrze rozpuszczalne w popularnych rozpuszczalnikach organicznych, cechujące się niską cytotoksycznością. Pozyskanie nowych molekuł, które będą zawierały

w sobie te wszystkie cechy staje się, więc nie lada wyzwaniem, z którym mierzy się coraz więcej grup badawczych na całym świecie.

2. Założenia i cel pracy

Celem mojej pracy była synteza biblioteki nowych związków organicznych, które w swej strukturze zawierają motyw azynowy i wykazują zjawisko emisji indukowanej agregacją. Substratami do syntezy zamierzonych molekuł były pochodne aldehydu salicylowego. Hipoteza postawiona na początku badań zakładała, że azyny aldehydu salicylowego ze względu na swoje unikalne właściwości mogą znaleźć zastosowanie zarówno w elektronice organicznej, jak i w biologii, do bioobrazowania albo teranostyki. Aby potwierdzić założoną hipotezę wykorzystałam w głównej mierze dwa dostępne handlowo aldehydy salicylowe, aldehyd 2,4-dihydroksysalicylowy, który jest doskonałym substratem w reakcjach substytucji nukleofilowej na grupie hydroksylowej w pozycji 4 oraz aldehyd 5-bromosalicylowy, który dzięki obecności atomu bromu pozwala na wykorzystanie go w reakcjach sprzęgania tj. sprzęganie Suzukiego-Miyaury i sprzęganie Buchwalda-Hartwiga.

Część azyn aldehydu salicylowego, zwłaszcza tych symetrycznych jest znana w literaturze. Dotychczas związki te wykorzystywane były m.in., jako sondy ratiometryczne, ligandy w chemii koordynacyjnej, chemosensory, związki o właściwościach przeciwbakteryjnych czy przeciwgrzybiczych. W trakcie badań do pracy magisterskiej zsyntezowałam kilka symetrycznych azyn aldehydu salicylowego zawierających w swej strukturze zarówno łańcuchy alkoksylowe, jak i pierścienie aromatyczne. Podczas badań wstępnych okazało się, że związki zawierające w swej strukturze łańcuchy alkoksylowe są zdecydowanie lepiej rozpuszczalne i mają lepsze właściwości filmotwórcze w porównaniu do struktur wzbogaconych w pierścienie aromatyczne. Wykorzystując dotychczasową wiedzę przygotowałam plan dalszych badań, który w pierwszym etapie opierał się na opisie zjawisk charakterystycznych dla azyn aldehydu salicylowego, czyli efekcie ESIPT oraz AIE, a następnie zakładał syntezę oraz zbadanie właściwości związków organicznych wzbogaconych o wspomniane wcześniej łańcuchy alkoksylowe. Kolejne kroki polegały na podjęciu próby wytworzenia organicznej diody elektroluminescencyjnej (badania wykonywane podczas stażu i praktyk w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej), w której zsyntezowane produkty będą pełniły rolę warstwy emisyjnej. Druga część pracy skupiała się na optymalizacji syntezy aldehydów z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury oraz Buchwalda-Hartwiga. Na tym etapie postanowiłam przeprowadzić nowatorskie próby syntezy aldehydów z wykorzystaniem ligandów azirydynowych w celu poprawy wydajności reakcji. Powstałe w ten sposób aldehydy zostały wykorzystane w trzeciej części do syntezy symetrycznych azyn oraz hydrazonów, które z kolei są substratami w syntezie nowych, niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego. Jako że nie ze wszystkich aldehydów uzyskano

zamierzone hydrazony, postanowiłam przy współpracy z badaczami z Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UŁ zbadać wpływ podstawników na właściwości hydrazonów pochodnych aldehydu salicylowego. Posiadając niezbędną wiedzę przeszłam do syntezy niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego, zbadania ich właściwości fizykochemicznych oraz porównania ich z wcześniej zsyntezowanymi, symetrycznymi azynami. Końcowy etap prac polegał na wybraniu najlepszych związków i prób wykorzystania ich w praktyce. Ponieważ pierwotny plan zakładał zastosowanie azyn, jako warstw emisyjnych w diodach OLED, kontynuowałam ten tok myślowy, tym razem z wykorzystaniem niesymetrycznych azyn. Jak już wspomniano we wstępie, azyny należą do grupy diimin i jednocześnie do zasad Schiffa, w związku, z czym postanowiłam zbadać ich aktywność biologiczną (jednocześnie we współpracy z Wydziałem Biologii i Ochrony Środowiska UŁ oraz Uniwersytetem Medycznym w Łodzi) pod kątem wykorzystania, jako fluorescencyjne sondy do wykrywania komórek nowotworowych lub jako sondy, które jednocześnie mogłyby niszczyć komórki nowotworowe, co jest teraz bardzo popularne w dziale nauki nazywanym teranostyką.

3. Część literaturowa

3.1. Zjawisko emisji indukowanej agregacją

Materiały luminescencyjne były przedmiotem intensywnych badań od dziesięcioleci głównie ze względu na ich szerokie zastosowanie np. w urządzeniach emitujących światło, jako chemosensory, a także przy bioobrazowaniu komórkowym. Zazwyczaj badania nad zjawiskami związanymi z emisją światła takimi jak na przykład fluorescencja były badane dla rozcieńczonych roztworów, w których cząsteczki organiczne są znacznie rozproszone i oddalone od siebie bez interakcji części chromoforowych, które odpowiadają za absorpcję oraz emisję promieniowania.¹ Badania nad roztworami pozwoliły na wyjaśnienie wielu procesów związanych z luminescencją, jednak wyciągniętych wniosków nie dało się zastosować dla roztworów stężonych, w których cząsteczki są blisko siebie i można obserwować oddziaływanie jednych molekuł na drugie.

3.1.1. Charakterystyka zjawiska emisji indykowanej agregacją (AIE)

W 1955 roku Forster i Kasper odkryli, że fluorescencja pirenu słabnie wraz ze wzrostem jego stężenia w roztworze i wkrótce uznano, że jest to zjawisko ogólne dla wielu związków aromatycznych. Stwierdzono, że efekt ten jest spowodowany tworzeniem się ekcymerów i ekscypleksów, które powstaja w wyniku interakcji miedzy czasteczkami aromatycznymi w stanach podstawowych i wzbudzonych.² Osłabienie lub wygaszenie luminescencji wraz ze wzrostem stężenia roztworu, czy to w postaci ciała stałego powszechnie znane jest, jako "wygaszanie stężeniowe" (ang. concentration quenching).³ Za główną przyczynę procesu wygaszania uznaje się tworzenie agregatów, a zjawisko nazywa się wygaszaniem spowodowanym agregacją (ACQ- ang. Aggregation-Caused Quenching).⁴ Duże podstawniki aromatyczne sąsiadujących fluoroforów są płaskie i kształtem przypominają dyski, które ze względu na silne oddziaływania π - π powodują tworzenie agregatów. Stany wzbudzone utworzonych agregatów rozpadają się poprzez ścieżki nieradiacyjne, ograniczając przez to wydajność emisji światła. Przykładem związków wykazujących efekt ACQ jest pochodna perylenu przedstawiona na Rysunku 1. Dla rozcieńczonego roztworu (10 µM) N, N*dicykloheksylo*-1,7-dibromo-3,4,9,10-diiimidu-perylenotetrakarboksylowego (1) (DDPD)

¹ J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!, *Chemical Review*, **2015**, *115*, 11718–11940

 ² T. Forster, K. Kasper, Concentration reversal of the fluorescence of pyrene, *Electrochemie*, **1955**, 59, 976–980
 ³ H. Wang, E. Zhao, J. W.Y. Lam, B. Z. Tang, AIE luminogens: emission brightened by aggregation, *Materials Today*, **2015**, *18*, 365-377

⁴ J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, London, **1970**

w THF obserwujemy intensywną luminescencję.⁵ Dodanie do takiego roztworu wody, w której DDPD się nie rozpuszcza osłabia jego emisję w THF, ponieważ zwiększa się lokalne stężenie luminoforu i następuje agregacja cząsteczek. Kiedy mieszanina osiągnie zawartość wody na poziomie 70% objętościowych, emisja światła przez DDPD zostaje całkowicie wygaszona, ze względu na niską moc solwatacji mieszaniny THF/woda. Większość cząsteczek DDPD zostaje w ten sposób zagregowana, a tworzące się ekscymery skutkują obserwacją efektu ACQ.



Rysunek 1. (A) Wzór strukturalny związku **1** przypominającego kształtem dysk (B). Obrazowe przedstawienie fluorescencji dla roztworu/zawiesiny w mieszaninie THF/woda.⁵

Liczne grupy badawcze na całym świecie poczyniły wiele badań na efektem ACQ i próbami zniwelowania jego skutków, ponieważ zjawisko to jest uważane za niekorzystne ze względu na ograniczenie zastosowania związków fluorescencyjnych w przemyśle. Przykładem może być wykorzystanie omawianych fluoroforów w elektronice organicznej, do wytworzenia wydajnej organicznej diody elektroluminescencyjnej (OLED), W którei ieden z najważniejszych elementów, czyli warstwa emisyjna występuje w postaci cienkiego filmu ciała stałego. W ciele stałym stężenie luminoforu osiąga maksimum ze względu na brak rozpuszczalnika, a zatem efekt ACQ staje się najintensywniejszy. Aby złagodzić efekt ACQ, stosuje się różne podejścia i procesy chemiczne, fizyczne i inżynieryjne. Na przykład wprowadzanie rozgałęzionych łańcuchów do pierścieni aromatycznych może utrudnić tworzenie agregatów, ale przyłączenie ich może także okazać się destrukcyjne dla cząsteczki, gdyż zawada steryczna może powodować skręcenie konformacji i wpłynąć niekorzystnie na koniugację π -elektronów. Podejścia tego typu wymagają często żmudnego wysiłku syntetycznego, a czasami procesów fizycznych i skomplikowanej kontroli technicznej, która ostatecznie prowadzi do spadku wydajności emisji fluorescencji. Problem polega na tym, że próby przeciwdziałania w tworzeniu się agregatów sa działaniami przeciwnymi do naturalnych

⁵ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Aggregation-induced emission, *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*, 5361–5388

procesów obserwowanych w luminoforach, ponieważ molekuły te mają wewnętrzną tendencję do tworzenia agregatów w stężonych roztworach lub w ciele stałym.

W 2001 r. zaproponowano nową koncepcję zwaną "emisją indukowaną, czyli inaczej wywołaną agregacją" (AIE- *ang. Aggregation-Induced Emission*). Została ona po raz pierwszy zaproponowana przez grupę badawczą profesora Tanga pochodzącą z Chin. W przeciwieństwie do konwencjonalnego ACQ luminogeny AIE (AIEgens) miały wykazywać słabą lub znikomą emisję w rozcieńczonym roztworze, ale intensywnie emitować w stanie zagregowanym lub stałym. Luminofory AIE stałyby się, więc dokładnym przeciwieństwem ACQ. W rzeczywistości już około roku 1853 zgłoszono kilka systemów z silniejszą fotoluminescencją (PL) w stanie stałym niż w rozcieńczeniu, jednak nie poświęcono wtedy zbyt wiele uwagi na próby wyjaśnienia tego zjawiska. Zaciekawienie tematem spowodowało opracowanie wielu nowatorskich systemów AIE, które wraz z pełną charakterystyką zjawiska i mechanizmami za nie odpowiedzialnymi zostaną przedstawione w kolejnych rozdziałach.

Do pierwszych, prototypowych luminoforów AIE można zaliczyć pochodne silolowe. Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że na przykład heksafenylosilol (HPS) (**2**) ma kształt niepłaskiego śmigła, co znacznie odróżnia go od konwencjonalnego luminoforu takiego jak płaski perylen w kształcie dysku (*Rys. 2*).⁶ Strukturę HPS charakteryzuje sześć pierścieni fenylowych, które podlegają dynamicznym obrotom wewnątrzcząsteczkowym względem rdzenia. W rozcieńczonym roztworze energia w stanie wzbudzonym zostaje wykorzystana właśnie na te obroty i cząsteczka staje się "nie-luminescencyjna". Inaczej dzieje się w stanie zagregowanym, w którym cząsteczki HPS nie mogą układać się w stosy dysków, co ogranicza oddziaływania π - π w tych układach. Znacznie ograniczone zostają również obroty wewnątrzcząsteczkowe, które powodowały niepromienistą ścieżkę emisji i otwiera się droga promienistej emisji, ponieważ cząsteczki nie muszą już zużywać energii na ruchy wewnątrzcząsteczkowe. Skutkiem tych wszystkich działań jest to, że związki przypominające strukturalnie śmigła stają się silnie emisyjne w stanie zagregowanym. Jeżeli skupimy się bardziej na procesach agregacji oraz emisji cząsteczek, możemy spróbować zaplanować strukturę związków organicznych, które będą się cechowały silną luminescencją w ciele stałym.

⁶ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications, *Chemical Communications*, **2009**, *29*, 4332-4353



Rysunek 2. (A) Wzór strukturalny związku **2** przypominającego kształtem śmigło (B) Obraz fluorescencji dla roztworu/zawiesiny w mieszaninie THF/woda.⁸

Procesy zachodzące na poziomie molekularnym nie są łatwe do zrozumienia. Aby pojąć, dlaczego jedne cząsteczki są bardziej, a drugie mniej fluorescencyjne, należałoby przyjrzeć się szczegółowo pierwszej grupie związków, dla których potwierdzono występowanie zjawiska AIE. Uwagę grupy badawczej profesora Tanga przyciągnęły cząsteczki o nazwie "silole" o liniowo sprzężonej strukturze. Podczas procesu oczyszczania 1-metylo-1,2,3,4,5pentafenylosilolu (3) (Rys. 3) zaobserwowano, że gdy kropla roztworu 3 została umieszczona na płytce TLC, miejsce to było praktycznie niewidoczne, ale po wyschnieciu plamka, (gdy rozpuszczalnik odparował) stała się wyraźnie widoczna (po oświetleniu światłem UV).⁷ Z obserwacji można było wysnuć pierwsze wnioski, że związek wykazywał luminescencję nie po rozpuszczeniu, czyli w roztworze, ale w postaci ciała stałego, po odparowaniu rozpuszczalnika. Dalsze badania obejmowały analizę rozcieńczonego i stężonego roztworu związku 3. Rozcieńczony roztwór związku 3 w etanolu wzbudzony przy 381 nm, nie wykazywał praktycznie żadnych sygnałów fotoluminescencji (PL). Dopiero przy 100-krotnym powiększeniu dało się zaobserwować pik emisji, co oznacza, że 3 jest bardzo słabym emiterem, gdy jego cząsteczki są rozpuszczone w dobrym rozpuszczalniku. Sytuacja zmieniła się, kiedy do roztworu tego samego związku w etanolu dodano wodę (końcowe stężenia utrzymywane na niezmienionym poziomie 10 µM), w której pochodna 3 się nie rozpuszcza. Zaobserwowano wtedy intensywne widmo fotoluminescencji z maksimum około 490 nm (Rys. 3A). Wyjaśnieniem tego zjawiska było to, że cząsteczki 1-metylo-1,2,3,4,5-pentafenylosilolu (3) były nierozpuszczalne w wodzie i stworzyły agregaty. Przetestowano również emisję dla cienkiego filmu ciała stałego, który został przygotowany poprzez osadzanie związku z fazy gazowej.



Rysunek 3. Wzór strukturalny związku **3** (A) widmo PL dla zawiesiny etanol/woda, roztworu etanolu i ciała stałego, (B) wykres zależności wydajności kwantowej od składu zawiesiny etanol/woda.⁷

W roztworach pochodnych silolu nie dało się gołym okiem zaobserwować tworzenia agregatów, czy też osadu, co świadczy o tym, że agregaty silolowe mają wymiar nano. Emisja zbadana dla cienkiego filmu ciała stałego potwierdziła wcześniejsze założenia, ponieważ zaobserwowano intensywny pik PL. Zbadanie wydajności kwantowej fotoluminescencji (Φ_F) pozwoliło uzyskać obraz ilościowy. W tym celu przygotowano roztwory związku 3 w etanolu i mieszaninach woda-etanol, przy użyciu 9,10-difenylantracenu, jako odnośnika (Rys. 3B). Wartość Φ_F dla roztworu etanolu wynosiła 0,63*10⁻³ mieszcząc się w zakresie wartości literaturowych $(0,31-5,13*10^{-3})$ i pozostała prawie niezmieniona aż do momentu dodatku wody na poziomie 50%. Kiedy frakcja wodna osiągnęła 90%, Φ_F wzrosła, do 0,21, czyli 333 razy wiecej niż dla czystego roztworu etanolu. Zmiana $\Phi_{\rm F}$ sugeruje, że rozpuszczony zwiazek 3 zaczyna wraz ze wzrostem frakcji wodnej powyżej 50% skupiać się w agregaty. Zmianę widma PL w zależności od zmiany składu rozpuszczalników uznano za szczególny typ włączania/wyłączania solwatochromizmu, a procesów emisji światła przez agregację/dezagregację zaczęto się doszukiwać w innych typach związków chemicznych.

3.1.2. Mechanizmy odpowiedzialne za AIE

Dynamiczne badania prowadzone w ostatnim dziesięcioleciu zaowocowały opracowaniem wielu potencjalnych mechanizmów odpowiadających za emisję indukowaną agregacją. Wśród nich wyróżnić można: zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych (RIM- *ang. Restriction of Intramolecular Motions*)⁷, na które składa się zahamowanie wewnątrzcząsteczkowej rotacji (RIR- *ang. Restriction of Intramolecular Rotations*)⁸ oraz zahamowanie wewnątrzcząsteczkowej wibracji (RIV- *ang. Restriction of Intramolecular Vibrations*)⁹. Ogólnie mechanizmy RIM uznawane są, jako główne przyczyny AIE, jednak oprócz nich analizowane są także mechanizmy takie jak tworzenie agregatów typu *J* (JAF- *ang. J-aggregate formation*)¹⁰, wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonów w stanie wzbudzonym (ESIPT- *ang. Excited-State Intramolecular Proton Transfer*)¹¹ i wiele innych.

Aby znaleźć odpowiedni mechanizm działania zwiazków wykazujących AIE, trzeba się najpierw zastanowić nad różnicami między typowymi luminoforami AIE i ACQ. Znacząca różnica wynika z samej budowy strukturalnej obydwu typów związków. Struktury ACQ charakteryzują duże, płaskie cząsteczki, przypominające dyski, a w przypadku związków AIE obserwujemy mocno skrecone struktury przypominające śmigło. Ruchy wewnatrzczasteczkowe (obroty i wibracje) w molekułach takich jak silol, czy tetrafenyloeten (TPE) obserwowane w rozcieńczonym roztworze powodują utratę energii, a co za tym idzie wygaszanie emisji fluorescencji. Z drugiej strony, ze względu na wysoce skręconą konformację tych struktur, zarówno międzycząsteczkowe oddziaływania $\pi - \pi$, jak i wewnątrzcząsteczkowe obroty i wibracje w stanie zagregowanym są znacznie ograniczone, stąd też radiacyjna szybkość zaniku promieniowania prowadzi do polepszenia wydajności kwantowej fotoluminescencji. RIM jest, więc uznawany za główny mechanizm AIE, poparty przez liczne dane eksperymentalne i analizy symulacji teoretycznych, które wskazują, że różnica między stałą nieradiacyjną, a radiacyjną dla luminoforów AIE wynosi maksymalnie cztery rzędy wielkości, a stała radiacyjna wykazuje niewielką różnicę w agregatach lub w stanie stałym.

Zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych (RIM)

Z praw fizyki wynika, że każdy ruch zużywa pewną energię. Do ruchów molekularnych zaliczamy obroty i wibracje. Wcześniejsze przykłady pokazują, że HPS (2) to najlepszy

⁷ N. L. C. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, Q. Miao, J. W. Y. Lam, B.Z. Tang, Restriction of Intramolecular Motions: The General Mechanism behind Aggregation-Induced Emission, *Chemistry: A European Journal*, **20**14, *20*, 15349-15353.

⁸ J. Chen, B. Z. Tang, Aggregation-Induced Emission: Fundamentals, *JohnWiley & Sons*, London, 2013

⁹ C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, S. Yamaguchi, Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Aceneimide Wings for Multiluminescent Flapping π Systems, *Chemistry: A European Journal*, **2014**, 20, 2193–2200

¹⁰ A. Eisfeld, J.S. Briggs, The J- and H-bands of organic dye aggregates, *Chemical Physics*, **2006**, *324*, 376–384 ¹¹ J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, P. Yang, Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, *14*, 8803–8817

przykład związku wykazującego AIE, w którym sześć pierścieni fenylowych przymocowanych jest do rdzenia silolu i może podlegać dynamicznym obrotom wokół pojedynczego wiązania. Konformacja cząsteczek związku **2** przypomina śmigło, czego dowodem są duże kąty skręcenia między pierścieniami, a rdzeniem (*Rys. 4A*), powodujące także odpychanie steryczne pierścieni fenylowych od siebie. Przez to nie jest możliwe gęste upakowanie tych cząsteczek w stanie stałym, w wyniku, czego w praktycznie nie występują w nich oddziaływania π - π .¹ Z *Rysunku 4B* wynika, że duże odległości między rdzeniami siloli (9,363-10,043 Å) w komórce elementarnej kryształu HPS przejawiają się brakiem oddziaływań chromoforowych. Nie można jednak mówić o całkowitym braku interakcji między sąsiednimi cząsteczkami, ponieważ *Rysunek 4C* pokazuje, że istnieją międzycząsteczkowe interakcje C – H … π między sąsiednimi cząsteczkami HPS oraz wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania C – H … π w pojedynczych kryształach.



Rysunek 4. (A) Konformacje molekularne HPS z zaznaczonymi kątami dihedralnymi (B) komórka elementarna kryształu HPS, (C) oddziaływania C – H … π dwóch kryształów względem osi *b*.¹

To właśnie te niekowalencyjne oddziaływania pozwalają utrzymać cząsteczki razem i ograniczają obroty pierścieni fenylowych. Wykorzystując HPS, jako prototyp obrazujący zmiany luminescencji zbadano także takie parametry jak zwiększanie ilości rozpuszczalnika, zwiększanie ciśnienia, zmiany lepkości czy obniżanie temperatury roztworu. Zauważono, że związek **2** emituje z większą wydajnością w bardzo lepkim rozpuszczalniku, pod zwiększonym ciśnieniem oraz w niższej temperaturze, co pozwala twierdzić, proces RIR jest rzeczywiście przyczyną występowania efektu AIE.

Niestety, nie wszystkie systemy AIE mogą być w pełni wyjaśnione za pomocą procesów RIR. Analiza strukturalna 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo [*a*, *d*],[7]annulenylidenu

(THBA) (4), który nie zawiera żadnych elementów obrotowych (*Rys. 5A*) wskazuje, że cząsteczka ta składa z dwóch elastycznych elementów, z których każdy zawiera trzy części aromatyczne połączone ze sobą. ^{4,12} Cząsteczka nie jest płaska, może się w roztworze swobodnie zginać lub wibrować, co z kolei prowadzi do bezpromienistej relaksacji stanów wzbudzonych. Ruchy te są w pewnym stopniu podobne do ruchów oddechowych małża lub przegrzebka, co ilustruje *Rysunek 5B*. W momencie agregacji cząsteczek ze względu na fizyczne ograniczenia związane z rozmiarami molekuł, wewnątrzcząsteczkowe wibracje zostają zahamowane, co prowadzi do otwarcia kanału emisji promienistej dla cząsteczek THBA w stanie zagregowanym.



Rysunek 5. (A) Wzór strukturalny THBA, (B) ilustracja obrazująca kształt THBA.⁴

Z powyższego wynika, że zarówno procesy RIV, jak i RIR odpowiadają za działanie luminoforów AIE. Z analizy przedstawionych przykładów oraz danych literaturowych można wywnioskować, że RIR i RIV są głównymi przyczynami zjawisk AIE obserwowanych w układach luminescencyjnych w kształcie "śmigła" i "muszli", a za ogólny mechanizm AIE w luminoforach uznaje się zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych (RIM) zawierających zarówno obroty jak i wibracje.

Pochodne tetrafenyloetenu (TPE) (**5**) mogą podlegać procesom izomeryzacji E - Z indukowanej przez światło (EZI- *ang. E-Z isomerization*).¹ W TPE cztery pierścienie fenylowe są połączone z rdzeniem pojedynczymi wiązaniami, przez co mają dużą swobodę obracania się lub skręcania. Podobnie jak w HPS, także dla TPE aktywne obroty służą, jako kanał relaksacyjny dla niepromienistego powrotu cząsteczek ze stanów wzbudzonych do stanu podstawowego. Tak samo również w stanie zagregowanym ruchy wewnątrzcząsteczkowe są ograniczone, dzięki czemu uaktywnia się ścieżka emisji promienistej. Pytanie dotyczy jednak

¹² J. Luo, K. Song, G.L. Gu, Q. Miao, Switching of non-helical overcrowded tetrabenzoheptafulvalene derivatives, *Chemical Science*, **2011**, *2*, 2029–2034

tego, czy to mechanizm RIR, czy może jednak EZI odgrywa kluczową rolę w wygaszaniu i wzmacnianiu luminescencji. Dzięki mechanizmowi EZI w roztworze, w stanie wzbudzonym cząsteczki TPE tracą energię na zmiany izomerii, natomiast zmniejszone prawdopodobieństwo procesu EZI w stanie zagregowanym powoduje wzrost intensywności luminescencji. Aby zbadać proces EZI należy użyć próbek czystych stereoizomerów. Aby wyizolować czyste steroizomery wprowadzono do szkieletu cząsteczek grupy triazolowe, które powodują różnicę między konformerami i pozwalają na rozdzielenie izomerów na poziomie makroskopowym (*Rys. 6A*).^{4,13}. Zmodyfikowane, czyste stereoizomery podobnie jak ich forma nadrzędna (TPE), wykazywały wyraźny efekt AIE (*Rys.6B*).



Rysunek 6. (A) Izomery *E*/Z dla związku **5**, (B) Ilustracja dla roztworu (ACQ) oraz dla kryształu (AIE).¹⁵

Analizując widma ¹H NMR można zaobserwować, że wiele pików rezonansowych izomeru *E* jest przesuniętych w porównaniu z jego odpowiednikiem *Z*. Charakterystyczna różnica występuje w regionie występowania protonów aromatycznych w granicach δ 7,04–7,14 ppm. Izomerowi *E* można przypisać pik przy $\delta \sim 7,09$, a izomer *Z* posiada duży pik rezonansowy przy $\delta \sim 7,06$. Zmiany na widmie NMR wskazują, że izomer *Z* można wygenerować przez napromieniowanie izomeru *E* lampą UV o dużej mocy (1,10 mW/cm²). W pierwszych 50 minutach naświetlania udział izomeru *Z* w fotogenerowanej mieszaninie *E/Z* rośnie prawie liniowo do 35%, a po 150 min osiąga ~50%. Izomer *Z* można również otrzymać przez ogrzewanie izomeru *E* w wysokiej temperaturze (około 203 °C). Problem w tym, że przy standardowym pomiarze widma fotoluminescencji (PL), moc naświetlania (~52 µW/cm²) i temperatura (temperatura pokojowa lub ~20 °C) są dużo mniejsze. Aby więc uzyskać

¹³ J. Wang, J. Mei, R. Hu, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, Click Synthesis, Aggregation-Induced Emission, E/Z Isomerization, Self-Organization, and Multiple Chromisms of Pure Stereoisomers of a Tetraphenylethene-Cored Luminogen, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 9956-9966

odpowiedź na pytanie, czy zachodzi proces EZI, roztwór izomeru *E* poddano ciągłemu naświetlaniu lampą ksenonową przez 30 min ($X_{ex} = 332$ nm). Praktycznie identyczne widma ¹H NMR przed i po naświetlaniu lampą wskazują, że proces EZI nie wystąpił. Podobne wyniki otrzymano dla konformera *Z*. Wniosek z tej części badań jest taki, że procesy *EZI* nie odgrywają znaczącej roli w procesie AIE, a dominującymi mechanizmami, uznawanymi za przyczynę efektu AIE, dla cząsteczek podobnych do HPS, czy TPE są procesy RIM.

Pozostałe mechanizmy odpowiedzialne za AIE

• AIE w połączeniu z JAF

Jak wykazano w poprzednich rozdziałach, procesy RIM są główną przyczyną zjawiska AIE, jednak w literaturze można spotkać jeszcze inne mechanizmy pozwalające intensyfikować emisję cząsteczek przy zwiększonym stężeniu roztworu.

Przed przystąpieniem do porównywania RIM z innymi mechanizmami należy zdefiniować znaczenie wyrażenia "agregatu typu J". Mianowicie "agregat typu J" jest rodzajem związku, który charakteryzuje się przesunięciami batochromowymi, czyli w kierunku większej długości fali i wzrastającą ostrością piku (wyższy współczynnik absorpcji), gdy agreguje pod wpływem rozpuszczalnika lub zmiany stężenia w wyniku supramolekularnej samo-organizacji. Związek ten można dodatkowo scharakteryzować niewielkim przesunięciem Stokesa.¹⁴ Należy pamiętać przy tym, że nie każdy związek tworzący agregaty typu J będzie wykazywał AIE.¹² Rysunek 7 przedstawia przykładowe związki organiczne, tworzące agregaty typu J, które wykazują AIE oraz te, u których tego efektu nie da się zaobserwować. Związek 7, czyli 9,10-bis (p-dimetyloaminostyrenylo) antracen w roztworze wykazuje bardzo słabą fluorescencję. Z widm absorpcyjnych i fotoluminescencyjnych oraz danych krystalograficznych wynika, że związek 7 przyjmuje ściśle określony tryb upakowania w krysztale, tj. agregaty typu J. Porównując rozcieńczony roztwór i zawiesinę wodną można zauważyć, że agregaty typu J są przesunięte ku czerwieni, charakteryzują się maksimum emisji fluorescencji przy 586 nm i wykazują wysoką wydajność emisji fluorescencji ($\Phi_{\rm F} \sim 59\%$), potwierdzając tym samym obserwowany dla nich efekt AIE. W następnej kolejności należy rozpatrzeć pochodną 8, która jednak nie tworzy agregatów typu J, ale także wykazuje efekt AIE. Analogiczne obserwacje można zauważyć dla pary związków 9 i 10. Pochodna 9 tworzy agregaty typu J i jednocześnie wykazuje efekt AIE. Cząsteczki tego luminoforu są słabo fluorescencyjne w roztworze i silnie emisyjne w stanie agregacji (Φ_F jest około 700 razy wyższa

¹⁴ J-aggregate: http://en.wikipedia.org/wiki/J-aggregate

w stanie agregacji niż w rozcieńczonym roztworze). Luminofor **10** wykazuje efekt AIE, z Φ_F w stanie stałym wynoszącą 26,5% (Φ_F dla rozcieńczonego roztworu wynosi 0,4%), jednakże mimo podobieństwa strukturalnego do pochodnej **9**, nie tworzy on agregatów typ *J*, a w jego kryształach nie obserwuje się interakcji π - π .



Rysunek 7. Przykłady związków organicznych ilustrujące zależność między AIE i JAF.⁴

Omówione pary luminoforów **7/8 i 9/10** udowadniają, że JAF nie jest niezbędny dla AIE i wskazują, że nie jest wewnętrzną przyczyną efektu AIE. W agregatach wykazujących zjawisko AIE cząsteczki mogą być zarówno polarne, jak i niepolarne, ich upakowanie w krysztale może być losowe lub ściśle uporządkowane, widma emisji fluorescencji mogą być niezmienione lub przesunięte w porównaniu z widmami absorpcji, a przesunięcia Stokesa mogą być duże lub małe. Jeżeli jednak skupić się na cząsteczkach, które tworzą agregaty typu *J*, można wysnuć kilka wniosków. Zazwyczaj agregaty typu *J* tworzą związki, które posiadają ugrupowanie donor-akceptor, układają się w wysoce uporządkowany sposób, cechują się przesunięciami ku czerwieni w widmach emisyjnych oraz obserwuje się dla nich bardzo małe przesunięcia Stokesa. Wynika z tego, że luminofory tworzące agregaty typu *J* można traktować, jako podgrupę systemów AIE oraz jako skuteczny sposób na usztywnienie konformacji molekularnej i ograniczenie ruchów wewnątrzcząsteczkowych.

• AIE w połączeniu z ESIPT

Jako ESIPT definiuje się ultraszybki, fotoindukowany proces transferu protonów z wykorzystaniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.¹³ Ze względu na wewnętrzne specyficzne, czteropoziomowe procesy przenoszenia protonów, związki ESIPT to rodzina szeroko badanych materiałów. Wiadomo, że związki ESIPT zarówno w stanie

podstawowym i wzbudzonym tworzą dwie formy: enolową (E) i ketonową (K). Czterostopniowy cykl: $E \rightarrow E^* \rightarrow K^* \rightarrow K$ jest obserwowany natychmiast po fotowzbudzeniu cząsteczki. Związkom tego typu towarzyszą bardzo duże przesunięcia Stokesa, dzięki którym można uniknąć samoabsorpcji. Przykładem cząsteczki wykazującej zarówno ESIPT, jak i AIE jest związek 11.4 Znaczący wpływ na obserwowanie efektu ESIPT ma rozpuszczalnik, gdyż wewnątrzcząsteczkowy transfer protonów może zostać zahamowany przez tworzenie międzycząsteczkowego wiązania wodorowego z otoczeniem (Rys. 8A). Zatem w aprotycznym rozpuszczalniku, tj. metylotetrahydrofuranie (MeTHF), związek 11 wykazuje dwa maksima emisji fotoluminescencji widoczne przy ~ 416 i 538 nm, które przypisuje się do emisji form E i K (widmo I na Rys. 8B). Dla związku 11 rozpuszczonego w polarnym, protycznym rozpuszczalniku tj. metanol (MeOH), nadal obserwuje się dwa maksima, jednak pasmo E przy 416 nm jest zdecydowanie silniejsze niż pasmo K przy 538 nm (widmo II na Rys. 8B). Wynika to z tego, że w roztworze metanolu, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe zostaje zastąpione przez międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe między cząsteczkami luminoforu, a rozpuszczalnika. Z kolei, kiedy pochodną 11 rozpuści się rozpuszczalniku niepolarnym, tj. metylocykloheksanie (MCH), można zauważyć tylko jedno pasmo emisji z maksimum przy 538 nm (widmo III na Rys. 8B). Luminofor w tym rozpuszczalniku przechodzi pełny proces ESIPT i całkowicie zmienia się w formę K. Struktura ta staje się elastyczna i skręcona, co w rezultacie powoduje, że ruchy wewnątrzcząsteczkowe rozpraszają większość energii w roztworze rozcieńczonym.



Rysunek 8. (A) Struktury przedstawiające dwie formy enolowe (E) oraz ketonowe (K) związku 11 w różnych rozpuszczalnikach, (B) wykres intensywności PL dla różnych form (E/K), (C) Schematyczna ilustracja procesu ESIPT.¹³

Inaczej wszystko wygląda, kiedy cząsteczki luminoforu są zagregowane. Po wzbudzeniu cząsteczek następuje przeniesienie protonu i przejście większości cząsteczek w formę K, co skutkuje także zahamowaniem rotacji. Forma K odpowiada za emisję cząsteczek w stanie stałym powodując jednocześnie bardzo duże wartości przesunięcia Stokesa. Schemat procesu ESIPT jest przedstawiony na *Rysunku 8C*. Jak wynika z przedstawionego przykładu, proces ESIPT podobnie jak JAF nie jest bezpośrednią przyczyną występowania zjawiska AIE, a tylko efektem wspomagającym, ponieważ główną przyczyną jest zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych.

Podsumowując tę część, za główną przyczynę występowania efektu AIE uznaje się zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych. Inne proponowane mechanizmy tj. *EZI*, *JAF*, czy ESIPT są podgrupami RIM i nie mogą być uznane, jako jedyne przyczyny występowania emisji indukowanej agregacją.

3.1.3. Wybrane przykłady zastosowań systemów AIE

Od 2001 roku zjawisko emisji indukowanej agregacją stało się powszechnie znane i stosowane. *Rysunek 9* przedstawia roczny przyrost publikacji zawierających w tytule frazę *"aggregation-induced emission"* wykonany na podstawie danych z bazy PubMed do sierpnia 2024 roku.



Rysunek 9. Wykres przedstawiający roczną ilość publikacji zawierających w tytule frazę "aggregation-induced emission" wg bazy Pub Med (od stycznia 2001 roku do sierpnia 2024 roku).

Z wykresu wynika, że z roku na rok rośnie zainteresowanie tematyką związaną z AIE, ponieważ efekt ten nadal pozostaje jeszcze nie do końca poznanym zjawiskiem.

Ten rozdział przedstawia jedne z ostatnich, a zarazem najciekawszych doniesień na temat związków organicznych wykazujących efekt AIE oraz możliwości wykorzystania tych struktur.

Chemosensory wrażliwe na wysoce toksyczne związki arsenu mają ogromne znaczenie głównie ze względów środowiskowych. Jedna z ostatnio opisanych strategii wykrywania arsenu opierała się na zjawisku AIE. Sondy AIE wykazują ogólnie słabą fluorescencję w roztworach, ale z powodu ograniczonej swobodnej rotacji wewnątrzcząsteczkowej stają się silnie fluorescencyjne w stanie zagregowanym. Przykładem sondy bazującej na zjawisku AIE jest pochodna karbazolu **12**, której strukturę przedstawiono na *Rysunku 10.*¹⁵ Ten aktywny chemosensor AIE posłużył do ultraczułego i selektywnego wykrywania jonów As³⁺ w mieszaninach THF – woda (v/v, 3/7). Badania pokazały, że As³⁺ wiąże się z wolną grupą –

¹⁸ D. Banik, S. Kumar Manna, A. Kumar Mahapatra, Recent development of chromogenic and fluorogenic chemosensors for the detection of arsenic species: Environmental and biological applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2021**, *246*, 119047

SH obecną w cysteinie, co prowadziło do wzmocnienia fluorescencji przy naświetlaniu falą o długości 455 nm ze względu na efekt AIE.



Rysunek 10. Struktura chemiczna sondy **12**.¹⁷

Stężenie As³⁺ badane było w zakresie od 0 do 120 ppb (czyli 10⁻⁹) i ustalono, że limit wynosi 1,32 ppb. Określenie selektywności sondy **12** zostało również zbadane w podobnych warunkach eksperymentalnych wobec konkurencyjnych analitów takich jak kationy: As⁵⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ oraz aniony i nie stwierdzono w żadnym przypadku zauważalnych zmian fluorescencji. Ponadto, z powodzeniem zastosowano sondę **12**, aby wykryć As³⁺ w rzeczywistych próbkach wody.

Skuteczne wykrywanie ważnych biologicznie i środowiskowo związków chemicznych ma duże znaczenie. Kolejnym przykładem jest sonda wrażliwa na erytromycyne oraz jony Zn^{2+} , Cd²⁺, Cu²⁺. Erytromycyna jest antybiotykiem makrolidowym i może być stosowana do leczenia różnych infekcji bakteryjnych. Na całym świecie zużycie tego antybiotyku przekracza 100 000 ton rocznie, a pozostałości erytromycyny są obecne w wodach powierzchniowych i żywności pochodzenia zwierzęcego. Jon Zn²⁺ jest bardzo ważnym jonem metalu w ludzkim ciele i odgrywa kluczową rolę w różnych procesach fizjologicznych, ale zaburzenie metabolizmu tego jonu może powodować wiele schorzeń m.in. zaburzenia neurologiczne, padaczke i drgawki. Z kolei Cd²⁺ to bardzo toksyczny jon metalu, który może gromadzić się w układzie pokarmowym człowieka wywołując szereg chorób np. raka płuc, prostaty czy nerki. Także długoterminowe narażenie na wysokie stężenia Cu²⁺ może spowodować uszkodzenie wątroby i nerek. Jony miedzi były szeroko stosowane w rolnictwie i przemyśle, co spowodowało poważne zanieczyszczenie środowiska. W konsekwencji, dokładne wykrywanie tych jonów jest niezbędne i ważne dla zdrowia człowieka, ale ze względu na podobne właściwości między Cd²⁺ i Zn²⁺, znalezienie prostej metody jest bardzo trudne. Do badań wykonano sondę **13**, której 3,5-di-*tert*-butylo-2-hydroksybenzaldehydzie i struktura opiera się 2na

hydrazynobenzotriazolu (*Rys.11*).¹⁶ Badanie mechanizmu działania sondy sugerowało procesy dysocjacji dimerów i ponownej agregacji z analitem (efekt AIE). Ponadto, sonda **13** wykazywała doskonałą przepuszczalność komórkową i mogłaby być biosensorem w żywych komórkach. Na *Rysunku 11* przedstawiono strukturę chemiczną sondy, wykres pokazujący właściwości AIE oraz wykres zmian fluorescencji w zależności od obecności erytromycyny i jonów metali.



Rysunek 11. Struktura chemiczna sondy **13**, (A) widmo fluorescencji dla mieszaniny EtOH/Woda ze zmienną zawartością wody, (B) widmo fluorescencji dla sondy w obecności erytromycyny i jonów metali.¹⁸

Cukry to naturalne związki występujące powszechnie w środowisku. Bioaktywne sacharydy przyciągają coraz więcej uwagi w dziedzinie biochemii i biomateriałów. Jak się okazuje, cząsteczki na bazie cukrów mogą być wykrywane za pomocą luminoforów AIE. Przykładowo, heparyna jest rodzajem siarczanowego polisacharydu należącego do rodziny glikozaminoglikanów. Heparyna posiada wysoki ładunek ujemny, a dodatnio naładowane cząsteczki AIE mogą powodować powstawanie oddziaływań elektrostatycznych między heparyną a związkiem AIE. Tworzące się w ten sposób agregaty będą prowadziły do wzrostu fluorescencji. W rezultacie, cząsteczki AIE z ładunkiem dodatnim mogą być uważane za przydatne narzędzia do wykrywania heparyny w biosystemach. Na *Rysunku 12* pokazano przykład modyfikowanego jodku 2,3-dimetylobenzo [d] tiazolo-3-tetrafenyloimidazolowego (TIBI) (14), który w obecności heparyny i dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym z nią

¹⁶ N. Li, J. Xue, X. Zhang, N. Shi, W. Liu, R. Wu, C. Fan, G. Xu, S. Bi, Y. Fan, A novel dimer-induced AIE material as a nano-sensor for colormetric and ratiometric sensing of Erythromycin and metal ions (Zn2+, Cd2+ and Cu2+) with different dissociation and re-aggregation processes and cellular imaging applications, *Dyes and Pigments*, **2021**, *184*, 108872

tworzy emisyjne agregaty w zakresie światła czerwonego, dzięki czemu może być uznany za doskonały związek pozwalający na detekcję heparyny.¹⁷



Rysunku 12. Struktura heparyny (X= H lub SO³⁻, Y= Ac, SO³⁻ lub H), (A) Schematyczna ilustracja łączenia się związku **14** z heparyną i wywołania efektu AIE.¹⁹

Inną możliwością wykorzystania luminoforów AIE jest bioobrazowanie. Teranostyka, czyli ścisłe połączenie diagnostyki i terapii ma ogromne zalety w porównaniu z konwencjonalnymi terapiami. W ostatnich latach odnotowano znaczący postęp m.in. w chemioterapii, terapii fotodynamicznej, radioterapii, terapii genowej i immunoterapii. Połączenie obrazowania i terapii w systemie teranostycznym może przynieść najlepsze efekty. Wśród technik obrazowania najpopularniejsza jest fluorescencja, jednak tradycyjne fluorofory takie jak fluoresceina, rodamina czy pochodne cyjaniny, ulegają zjawisku wygaszania fluorescencji po akumulacji w tkance. Nowotwory charakteryzuja się kwaśnym mikrośrodowiskiem ze względu na efekt Warburga, dlatego przy konstrukcji fluoroforów do obrazowania trzeba wziąć pod uwagę zmiany pH. Przykładowo, nanoklastery miedzi (Cu NC) (15) są aktywne AIE i mają wiele zalet: duże przesunięcie Stokesa, wysoką fotostabilność i łatwą modyfikację. W celu zbadania złożonego środowiska wewnątrzkomórkowego zsyntetyzowano reagujący na pH i aktywny AIE nanoklaster miedzi (Cu NCs) (Rys. 15), który wykazywał stałą pomarańczowo-czerwoną emisję przy pH 4,5.¹⁸ Emisja światła ulegała zmianie na zieloną przy pH 7,4. Co ciekawe, wewnątrzkomórkowa szybkość kinetyczna zwiększania zielonej emisji (Cu NC) w komórkach nowotworowych MCF-7 była 3-krotnie wyższa niż w przypadku normalnych komórek HEK-293, co sugeruje, że związek 15 można wykorzystać do różnicowania komórek raka z normalnymi komórkami. Na Rysunku 13 przedstawiono schematyczne działanie nanoklasterów na komórki nowotworowe. Teranostyka

 ¹⁷ Y. Wang, J. Nie, W. Fang, L. Yang, Q. Hu, Z. Wang, J. Z. Sun, B. Z. Tang, Sugar-Based Aggregation-Induced Emission Luminogens: Design, Structures, and Applications, *Chemical Reviews*, **2020**, *120*, 4534–4577
 ¹⁸ M. Gao, B. Z. Tang, AIE-based cancer theranostics, *Coordination Chemistry Reviews*, **2020**, 402, e213076

jest prężnie rozwijającą się terapią, a przykładów wykorzystania luminoforów AIE jest bardzo dużo. Badania na żywym organizmie trwają jednak bardzo długo i zawierają wiele aspektów, które determinują wykorzystanie danego związku, jako leku.



Rysunek 13. Ilustracja pokazująca akumulację nanoklasterów miedzi (**15**) w komórkach nowotworowych HEK 293 (komórki zdrowe) oraz MCF-7 (komórki raka piersi).²⁰

Powyższe przykłady pokazują, że zjawisko AIE nie jest tylko efektem teoretycznym niemającym wykorzystania w praktyce. W ciągu roku przybywa coraz więcej doniesień na temat nowych związków charakteryzujących się intensywną luminescencją w ciele stałym oraz możliwości ich wykorzystania. Najwięcej wyników można znaleźć na temat sond fluorescencyjnych czy chemosensorów. Zaraz obok wykorzystania w chemii bardzo dużą pulę tworzą związki, które znalazły zastosowanie w biologii i medycynie.

Podsumowując, zjawisko emisji indukowanej agregacją (AIE) polega na emisji światła w stanie zagregowanym/ciele stałym. Głównym mechanizmem odpowiedzialnym za agregację cząsteczek jest zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych (RIM). Konwencjonalne luminofory ze względu na silne oddziaływania π - π , cechują się silną fotoluminescencją w roztworze, jednak w miarę zwiększania stężenia następuje wygaszanie stężeniowe, wskutek czego praktyczne wykorzystanie tych związków jest mocno ograniczone. Zatem, poszukiwanie nowych molekuł wykazujących właściwości AIE stało się głównym zadaniem dla wielu grup badawczych. Efekt AIE jest z kolei bardzo korzystny ze względu na jego późniejsze możliwości aplikacyjne. Do głównych zastosowań należy wykorzystanie luminoforów AIE, jako sondy fluorescencyjne, chemosensory, czy elementy urządzeń elektroniki organicznej. Inną dziedziną, w której intensywnie wykorzystuje się efekt AIE, jest również bioobrazowanie,

a dokładniej teranostyka, czyli nowoczesna metoda polegająca na połączeniu obrazowania z jednoczesnym niszczeniem komórek nowotworowych.

3.2. Materiały wykorzystywane w elektronice organicznej

Elektroluminescencia jest to zjawisko emitowania światła pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego. Pierwsze przykłady elektroluminescencji związków organicznych zaobserwowano już w latach 60. XX wieku, ale to lata 90 uważane są za te, w których zaczęło pojawiać się coraz więcej publikacji na temat emitowania światła pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Jako pierwszy związek organiczny, dla którego zaobserwowano emisję światła pod wpływem przyłożonego napięcia elektrycznego, uważa się polifenylenowinylen. W roku 1996 firma Cambridge Display Technology zaprezentowała pierwszy monochromatyczny wyświetlacz OLED. Od tego czasu technologia zaczęła się bardzo szybko rozwijać, a pierwszym seryjnie produkowanym urządzeniem z wyświetlaczem OLED był palmtop CLIE PEG-VZ90 firmy Sony. Ta sama firma w roku 2007 zaprezentowała prototyp telewizora z ekranem wyprodukowanym w technologii OLED o przekątnej 11 cali,¹⁹ a w 2020 roku można już było obserwować na rynku pierwsze telewizory wyposażone w elastyczny ekran OLED pozwalający na zwijanie o wielkości nawet 80 cali.²⁰ Dzieki swojej prostocie produkcji, elastyczności i doskonałemu odwzorowaniu kolorów, technologia OLED zdobywa coraz większą popularność w telewizorach, smartfonach i innych urządzeniach.

3.2.1. Budowa diody OLED

Dioda OLED emitująca światło składa się z kilku kluczowych elementów:

- Transparentne podłoże, na które nanoszone są pozostałe warstwy. Podłoże może być wykonane z różnych materiałów, takich jak szkło lub tworzywo sztuczne.
- Transparentna anoda, czyli elektroda dodatnia, za pomocą, której wstrzykuje się tzw. "dziury", w warstwę organiczną. Najczęściej w roli anody wykorzystuje się tlenek indowo-cynowy (*ITO- Indium Tin Oxide*).
- Warstwa transportująca "dziury" HTL (ang. *Hole Transport Layer*), której zadaniem jest ułatwienie przepływu tzw. "dziur", (czyli brakujących elektronów) z anody do warstwy organicznej, gdzie zachodzi proces emisji światła.
- Warstwa emisyjna EML (ang. *Emissive Layer*), w której zachodzi proces emitowania światła.

¹⁹ Z. Porada, Wprowadzenie do optoelektroniki i techniki światłowodowej, Podręcznik dla elektryków, Zeszyt 44, INPE SEP, Bełchatów, **2014**

²⁰ http://www.benchmark.pl/aktualnosci/zwijane-telewizory-oled-od-lg-moga-pojawic-sie-juz-za-kilka-lat.html

- Warstwa transportująca elektrony ETL (ang. *Electron Transport Layer*), którą tworzą związki organiczne, które dzięki swej strukturze dobrze stabilizują ładunek ujemny.
- Katoda, czyli elektroda ujemna, za pomocą, której wstrzykuje się elektrony do warstwy
 organicznej pod wpływem przyłożonego napięcia. Materiał wykorzystywany, jako
 katoda musi charakteryzować się niską pracą wyjścia w celu odpowiedniego
 wstrzyknięcia elektronów do warstwy organicznej. Najpopularniejsze katody wykonane
 są z metali takich jak glin lub wapń, przy czym niewymagana jest tutaj przezroczystość
 materiału.
- Warstwa hermetyzująca, powstająca w procesie enkapsulacji, chroniąca wszystkie elementy diody, które są bardzo wrażliwe na tlen i wilgoć.

Każda z wytworzonych warstw w diodzie jest możliwie jak najcieńsza, dzięki temu dioda osiąga grubość zaledwie do kilkuset nanometrów. Produkcja diody OLED polega na nakładaniu na siebie poszczególnych warstw tworzących urządzenie, według odpowiednich procesów technologicznych (*Rysunek 14*).



Rysunek 14. Budowa prostej diody OLED.

Głównym zadaniem diody jest przetworzenie energii elektrycznej w energię świetlną.²¹ Gdy do diody zostanie przyłożone napięcie elektryczne, elektrony w warstwie organicznej zyskują energię i przechodzą na wyższe poziomy energetyczne. Elektrony, które zyskały energię powracając na niższy poziom energetyczny emitują światło widzialne o określonej długości fali. Pomimo, że schemat budowy diody OLED jest uproszczony, to produkcja diod OLED jest zacznie bardziej kosztowna, co przekłada się na wciąż wysoką cenę urządzeń

²¹ R. Mertens, The OLED Handbook. A guide to OLED Technology, Industry & Market, Ron Mertens, Israel **2015**

wykorzystujących tą technologię. Priorytetem produkcyjnym jest, więc obniżenie kosztów produkcji poprzez udoskonalenie procesów technologicznych oraz wykorzystanie możliwie jak najtańszych materiałów.

3.2.2. Różnice w budowie wyświetlaczy OLED, w porównaniu z LCD i QLED

OLED-y to rodzina diod elektroluminescencyjnych, które są wytwarzane ze związków organicznych. Diody OLED służą, jako powierzchniowe źródła światła wykorzystywane w różnych urządzeniach, takich jak wyświetlacze, telewizory, smartfony. W przeciwieństwie do tradycyjnych diod LED (ang. Light-Emitting Diode), OLEDs emitują światło bezpośrednio, co pozwala na uzyskiwanie prawdziwej czerni i doskonałego współczynnika kontrastu. Coraz większy nacisk kładzie się na to, aby diody były wykonane w większości z materiałów organicznych, które po połączeniu i przyłożeniu prądu elektrycznego emitują światło. Ze względu na budowę związku organicznego wykorzystywanego w diodzie wyróżnić można między innymi: SMOLED (ang. Small Molecule OLED), w których rolę emitera pełni związek małocząsteczkowy lub POLED (ang. Polymer OLED), w których rolę emitera pełnią bardziej skomplikowane, duże, polimerowe struktury. Matryce OLED produkowane są w dwóch wariantach, jako matryce pasywne PMOLED (ang. Passive- Matrix OLED) do najprostszych typów urządzeń o niewielkich przekątnych ekranu oraz bardzo popularne ostatnimi czasy matryce AMOLED (ang. Active Matrix OLED), które wykorzystują tranzystory cienkowarstwowe TFT (ang. Thin-Film Transistor), jako półprzewodniki, dzięki czemu wyświetlacze są znacznie bardziej wydajne. W wyświetlaczach do smartfonów, czy w ekranach monitorów lub telewizorów wykorzystuje wyłącznie matryce AMOLED.

Ważnym aspektem, który wyróżnia wyświetlacze wytworzone w technologii OLED, w porównaniu do wyświetlaczy ciekłokrystalicznych LCD (ang. *Liquid crystal display*) jest to, że diody OLED samodzielnie wytwarzają światło za sprawą odpowiedniego przepływu elektronów, nie ma, więc potrzeby ich podświetlania, w przeciwieństwie do LCD, w których światło generowane jest poprzez podświetlenie matrycy ciekłokrystalicznej. Stosunkowo prosta budowa diod OLED generuje jedną z ich najważniejszych zalet – mogą być wyjątkowo cienkie i osiągać grubość do 500 nm. Związane jest to z konstrukcją najmniejszych jednolitych elementów obrazu, które zostają wyświetlane na ekranie, czyli pikseli. W diodzie OLED poza obecnością jednego z podstawowych modeli barw RGB (ang. *Red, Green, Blue*), obecny jest także dodatkowy subpiksel o barwie białej, co znacznie wzmacnia odwzorowanie kolorów. Dodatkowo wyświetlacze OLED charakteryzują się doskonałym kontrastem, ponieważ diody
mogą się całkowicie wyłączyć, co pozwala uzyskać prawdziwą czerń, w przeciwieństwie do ekranów LCD, w których podświetlenie nie jest w stanie całkowicie wyłączyć obrazów oglądanych pod kątem.^{22,23} W ostatnich latach pojawiły się również wyświetlacze wykorzystujące kropki kwantowe QLED (ang. *Quantum Dot Light Emitting Diode*), w których wykorzystuje się diody LED z filtrem Quantum Dots. Diody LED podświetlają matrycę, a kropki kwantowe konwertują długość fal padającego na nie światła. Wyświetlacze QLED mają bardzo dobry kontrast, ale nie osiągają takiej samej czerni jak OLED. Kolejną zaletą wyświetlaczy OLED jest fakt, że są bardziej energooszczędne i mogą być stosowane w giętkich wyświetlaczach.

3.2.3. Techniki wytwarzania cienkiej warstwy ciała stałego

Warstwy tworzące urządzenie muszą być kolejno naniesione jedna na drugą. Związki chemiczne tworzące warstwy w OLED-ach występują w postaci ciała stałego. Stąd też pojawia się wyzwanie dotyczące znalezienia optymalnej techniki nanoszenia cienkich warstw ciała stałego. W zależności od cech danego materiału i właściwości fizykochemicznych, dobierane są odpowiednie techniki, które pozwolą utworzyć odpowiedniej grubości warstwę.

Do głównych metod zalicza się metodę wirującego podłoża oraz naparowywanie próżniowe. Obydwie techniki pozwalają na wytworzenie jednolitej warstwy przy odpowiednim doborze parametrów procesu. Techniki różnią się między innymi tym, że metoda wirującego podłoża to metoda rozpuszczalnikowa, co oznacza, że związek nanosi się z roztworu, a przy naparowywaniu próżniowym cząsteczki nanosi się w postaci ciała stałego. Alternatywą dla obu metod może być drukowanie warstw ciała stałego, co pozwoli na uproszczenie procesu technologicznego oraz na znaczną redukcję jego kosztów.

• Spin-Coating

Technika wirującego podłoża, częściej nazywana z języka angielskiego *spin- coating* należy do chemicznych metod otrzymywania warstw.²⁴ Sam proces tworzenia warstwy polega na zbliżaniu się atomów do podłoża i trwałym wiązaniu z nim. W trakcie jego trwania mogą zachodzić konkurencyjne procesy, takie jak odbijanie od podłoża lub też desorpcja, czyli

²² http://www.benchmark.pl/tematyka/oled.html

²³ https://www.spidersweb.pl/2016/08/dlaczego-oled-2.html

²⁴ https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf

parowanie powodujące zmniejszenie grubości warstwy, stąd też bardzo ważnym elementem jest dobór odpowiednich warunków procesu.



Rysunek 15. Spin-coater.

Proces składa się z kilku etapów.²⁵ Pierwszym jest przygotowanie podłoża oraz przymocowanie go do tarczy obrotowej spin-coatera (Rysunek 15). W tym celu najczęściej wykorzystuje się podciśnienie. Kolejnym krokiem jest dozowanie odpowiedniej ilości materiału, który chcemy nanieść na podłoże. W pierwszym etapie należy sporządzić roztwór powlekanej substancji w odpowiednim rozpuszczalniku. Do dozowania można użyć pipety, strzykawki lub innego odpowiedniego urządzenia dozującego, pamiętając o tym, aby substancję nanieść na środkową część podłoża, co ułatwi równomierne pokrycie. Następnie, uruchamiana jest tarcza obrotowa, która wprawiona w ruch pozwala na pokrycie całego podłoża substancją powlekającą. Jest to metoda statyczna, ale alternatywą może być również metoda dynamiczna, w której na początku tarczę wprawia się w ruch obrotowy, a później dozuje roztwór substancji powlekającej. Pod wpływem ruchu obrotowego podłoże zostaje pokryte cienką warstwą cieczy. Nadmiar roztworu zostaje samoczynnie usunięty poza podłoże i następuje proces suszenia. Choć proces wydaje się prosty, dobranie odpowiednich warunków zajmuje dużo czasu, gdyż pod uwagę należy wziąć między innymi siły odśrodkowe, siły przylegania, napięcie powierzchniowe oraz lepkość roztworu, która zmienia się w czasie. Najczęściej optymalizację procesu wykonuje się doświadczalnie, zmieniając prędkość kątową

²⁵ D. W. Schubert, T. Dunkel, Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution, *Materials Research Innovations*, **2003**, *7*, 314-321

wirowania w zależności od czasu oraz przyspieszenia. Przyjmuje się, że grubość warstwy jest wprost proporcjonalna do lepkości i odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z prędkości kątowej wirowania.²⁶ *Spin-coating* wymaga rozpuszczenia związku w rozpuszczalniku organicznym, stąd też w metodzie tej pojawia się kolejne ograniczenie dotyczące właśnie rozpuszczalności substancji. Zaletą tworzenia cienkich warstw ciała stałego za pomocą tej metody jest z kolej jej niski koszt.

• Napylanie próżniowe

Napylanie próżniowe jest jednym z rodzajów osadzania powłoki z fazy gazowej PVD (ang. *Physical Vapor Deposition*) i należy do termicznych metod wytwarzania cienkich warstw, w których napylany materiał jest odparowywany z molibdenowej łódeczki. Cały proces odbywa się w próżni i polega na transferze cząsteczek ze źródła parowania do elementu, który ma być pokryty. Umieszczona w napylarce piezokwarcowa sonda pozwala kontrolować grubość warstwy powstającej podczas napylania, a dodatkowo im niższe ciśnienie uda się uzyskać w komorze tym lepiej. Pożądany poziom ciśnienia wynosi około 10⁻⁷ mbara. Jest to bardzo korzystna metoda wytwarzania cienkich warstw głównie ze względu na zachowanie składu chemicznego materiału, ponieważ jest to proces fizyczny i nie zachodzi tu żadna reakcja chemiczna. Po osadzeniu się cząsteczek powierzchnia podłoża jest schładzana i dochodzi do kondensacji. Technika ta niestety wiąże się z bardzo wysokim kosztem oraz wyspecjalizowanym sprzętem (Rys. 16)



Rysunek 16. System komór rękawicowych (glow-box), w którym znajduje się napylarka.

²⁶ M. D. Tyona, A theoritical study on spin coating technique, Advances in Materials Research, 2013, 2, 195-208

• Drukowanie

Drukowanie jest procesem wielokrotnego powielania informacji (ilustracji, grafiki, tekstu), polegającym na nanoszeniu materiału barwiącego na podłoże za pomocą nośnika obrazu.²⁷ Drukowanie natryskowe (ang. *ink-jet*) należy do technik drukowania cyfrowego, w których proces drukowania odbywa się na podstawie zapisanych w pamięci komputera danych cyfrowych.²⁸ Sprzętem wykorzystywanym przy drukowaniu natryskowym są specjalne urządzenia drukujące, wyposażone w głowice natryskowe. Głowice te posiadają zestaw dysz, z których w odpowiednim momencie wypuszczane są krople atramentu. Do druku dochodzi wówczas, gdy elektroniczny system sterujący wyśle do głowicy sygnał w postaci impulsu elektrycznego.²⁹ Proces drukowania materiałów organicznych jest kontrolowany dzięki zamontowanym kamerom. Daje również możliwość zaprojektowania własnego nadruku. Jedną z zalet tej techniki jest szeroki zakres stosowanych podłoży, a szybki rozwój pozwala na zwiększenie rozdzielczości, a także zwiększenie, jakości nadruku. W przypadku drukowania natryskowego związki organiczne nanoszone są w postaci atramentu (rozpuszczone w zależności od używanej drukarki w rozpuszczalnikach organicznych). Atramenty muszą spełniać standardowe wymagania i posiadać ściśle określone właściwości fizykochemiczne, narzucane przez stosowane różnego rodzaju głowice drukujące, stąd też dobranie odpowiedniego związku organicznego do wyrobu atramentu jest procesem czasochłonnym.

Metoda ta znalazła zastosowanie w fotowoltaice i elektronice organicznej dzięki temu, że jest to sposób drukowania bezkontaktowego – nadaje się do drukowania wielkoformatowego na wybranym podłożu jak również do drukowania precyzyjnego. Podkreślić należy, że podłoże może być dowolnego kształtu oraz może być elastyczne. Obecnie druk natryskowy jest najbardziej dynamicznie rozwijającą się techniką drukowania, która pozwala na kontrolę powstających warstw i zapewnia odpowiednią szybkość powlekania przy niezbyt wygórowanych kosztach. Wadą tej metody jest jednak przygotowanie odpowiedniego atramentu, który czasami musi składać się z wielu komponentów, aby spełnić parametry wydruku, dlatego kierunek rozwoju tego typu techniki w elektronice organicznej będzie skupiał się w głównej mierze na badaniach przy przygotowaniu odpowiedniego tuszu.

²⁷http://repozytorium.p.lodz.pl/bitstream/handle/11652/1796/Druk_natrys_ink_jet_Jakucewicz_2017.pdf

²⁸ S. Khadzhynova, S. Jakucewicz, K. Piłczyńska, Drukowanie natryskowe (ink-jet), Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, **2017**

²⁹ H. Chichon, Natryskowe metody drukowania cyfrowego, Przegląd Papierniczy, nr 7, 2006, 377-381

3.2.4. Przykłady organicznych materiałów półprzewodnikowych

Do organicznych materiałów półprzewodnikowych zaliczamy dwie grupy związków: polimery i związki małocząsteczkowe, czyli molekuły.³⁰ Molekuły są to najmniejsze jednostki, wykazujące charakterystyczne dla danego związku chemicznego właściwości. Polimery to związki wielkocząsteczkowe zbudowane z powtarzających się jednostek strukturalnych zwanych merami. Zdolność materiałów polimerowych, czy też małocząsteczkowych związków organicznych do przewodzenia prądu elektrycznego i absorbowania/emitowania promieniowania elektromagnetycznego w obszarze widma widzialnego i ultrafioletu związana jest z atomami węgla o hybrydyzacji $sp^{2,31}$ Jest to możliwe dzięki koniugacji, czyli sprzeganiu się cząsteczek oraz zdelokalizowanym systemem π -elektronowym. Liczne badania w tym aspekcie wykazały, że związki chemiczne o takiej budowie umożliwiają półprzewodzenie (dziurowe lub elektronowe) prądu. Wiązanie π jest znacznie słabsze od wiązania σ tworzącego szkielet cząsteczki. Wynikiem tego, wzbudzenie elektronowe sprzężonych molekuł, występujące podczas przejścia π - π *, jest najmniej energetyczne. Przejście typu π - π * wynika z absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, a następnie dochodzi do emisji w zakresie światła widzialnego. W zależności od stopnia sprzężenia konkretnych układów w cząsteczce, możliwa jest kontrola i modyfikacja emisji światła związków organicznych.

Ze względu na właściwości fizyczne, a zwłaszcza elektryczne związków chemicznych będących ciałami stałymi, możemy podzielić je na przewodniki (metale), półprzewodniki oraz izolatory (dielektryki).³² Główną cechą odróżniającą od siebie przewodniki, półprzewodniki i izolatory są pasma energetyczne. Wyróżniamy dwa rodzaje pasm: walencyjne (podstawowe) i przewodnictwa.³³ Pasmo walencyjne określa, jaką energię mają elektrony walencyjne związane z jądrem atomu (pasmo wypełnione elektronami), natomiast pasmo przewodnictwa określa zakres energii, jaką mają elektrony walencyjne będące swobodnymi nośnikami ładunku w ciele stałym). W metalach pasma te nachodzą na siebie, dzięki czemu możliwe jest przemieszczanie się elektronów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. W metalach

¹³ J. Sanetra, Efekt fotowoltaiczny w organicznych ogniwach słonecznych, Politechnika Krakowska, Kraków, 2006, 15-21

³¹ A. Świst, J. Sołoducho, CHEMIK 2012, 66, 4, Wrocław 2012, 289-296

³² J. E. Garbarczyk, Wstęp do fizyki ciała stałego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2017

³³ http://home.agh.edu.pl/~radecka/doc/Wyk2_niest.pdf

koncentracja elektronów przewodnictwa jest duża (ok. 10²⁸ m³), ruchliwości są rzędu 10⁻³ m²/V·s, a przewodność elektryczna wynosi ok 10⁷ S/m. W związkach, które nie wykazują własności metalicznych, pasma energetyczne nie zachodzą na siebie, ale są oddzielone pasmami wzbronionymi. Pasma wzbronione są zakresami stanów energetycznych, których elektrony nie mogą przyjmować. W izolatorach przerwa energetyczna między pasmami wynosi 5-10 eV i przyjmuje się, że nie przewodzą one prądu. W przypadku półprzewodników bariera energetyczna wynosi około 1-2 eV. Podczas przeniesienia elektronu z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa, w tym pierwszym pozostaje wolny poziom energetyczny nazywany dziurą elektronową, która może się przemieszczać w pasmie podstawowym. Traktuje się to, jako przemieszczanie dodatniego ładunku.

Czyste półprzewodniki noszą nazwę półprzewodników samoistnych. Podczas przenoszenia elektronów z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa (kosztem energii cieplnej lub energii pochłanianych fotonów) powstają nośniki elektron-dziura. Liczbę nośników można zwiększyć poprzez dodanie odpowiednich domieszek powodujących wychwyt elektronów z pasma podstawowego bądź dostarczenie dodatkowych nośników do pasma przewodnictwa. Jeżeli do półprzewodnika wprowadzi się domieszkę atomów zawierających o jeden więcej elektron walencyjny (arsen wprowadzony do germanu), to ten nadmiarowy elektron stanie się swobodnym i znacznie podniesie przewodnictwo układu. Mówimy wtedy o przewodnictwie typu n. Wprowadzenie atomów, które posiadają jeden elektron walencyjny mniej (bor wprowadzony do germanu) powoduje wytworzenie w układzie dziur elektronowych, w takim przypadku mamy do czynienia z przewodnictwem typu p.

Przewodnictwo półprzewodników można stosunkowo precyzyjnie kontrolować, a to decyduje o szerokich i różnorodnych zastosowaniach praktycznych (np. w tranzystorach, diodach półprzewodnikowych, fotokomórkach półprzewodnikowych). Wyróżnić można dwa typy przewodnictwa. Pierwszym z nich jest przewodnictwo dziurowe, gdzie stosuje się opis przewodnictwa za pomocą poruszającej się "dziury" o ładunku dodatnim, drugie to przewodnictwo elektronowe - nośnikami ładunku są elektrony.

Wyższość polimerów nad małocząsteczkowymi związkami wynika głównie ze względu na ich znakomite właściwości wykorzystywane podczas tworzenia warstw. Materiały te wyróżnia duża odporność mechaniczna oraz łatwość modyfikacji. Ważną cechą polimerów jest to, że w wyniku niewielkich zmian w składzie można łatwo modyfikować ich właściwości fizykochemiczne, np. zmianę przewodnictwa. Można wyróżnić przewodniki samoistne oraz domieszkowane. Dodanie dodatkowej grupy chemicznej do istniejącego układu na drodze syntezy chemicznej daje wiele możliwości kontrolowania właściwości makrocząsteczek. Cechą, która pozwala tym cząsteczkom na dobrą organizację w warstwie, jest ich dobra rozpuszczalność w wielu różnych rozpuszczalnikach. Umożliwia to uzyskanie dowolnej grubości i kształtu materiału przewodzącego. Przykładem związku wielkocząsteczkowego wykorzystywanego jako materiał w diodach organicznych jest poli(*N*-winylokarbazol) (PVK) (**16**) (*Rys.17*).



Rysunek 17. Poli(N-winylokarbazol) (16).

Małocząsteczkowe materiały półprzewodnikowe stają się jednak coraz bardziej popularne. Istnieje cała gama komercyjnie dostępnych materiałów. W zależności od funkcji danej warstwy tworzącej diodę, stosuje się związki chemiczne o odpowiednich właściwościach wynikających z ich struktury i budowy. Obecnie są one już wykorzystywane na dużą skalę, wciąż bada się nowe grupy związków, próbując znaleźć dla nich jak najlepsze parametry, aby mogły znaleźć zastosowanie w wielkowymiarowej, nowoczesnej technologii OLED. Zaletą materiałów małocząsteczkowych jest łatwość ich modyfikacji w celu uzyskania oczekiwanych właściwości oraz wysoka wydajność kwantowa luminescencji, tak rzadko spotykana dla materiałów polimerowych. Badania właściwości małocząsteczkowych związków chemicznych skupiają się na wielu parametrach, które pozwoliłyby na zastosowanie ich w produkcji OLED. Są to, obok odpowiednich właściwości elektronowych, przede wszystkim zdolność wytwarzania cienkich i jednolitych warstw. Aby uzyskać ciągłą, warstwę o odpowiedniej grubości, zsyntezowany związek powinien cechować się dobrą rozpuszczalnością. Niemalże w każdej metodzie wytwarzania warstw, przygotowanie próbki wymaga wcześniejszego rozpuszczenia związku. W przypadku, gdy właściwości te są słabe, towarzyszą temu niepożądane efekty związane z gorszą, jakością otrzymanych warstw. Po przyłożeniu napięcia, następuje sprawny, jednolity przepływ elektronów, co w rezultacie prowadzi do efektywnej emisji światła. Kolejnym ważnym parametrem jest odpowiedni efekt fluorescencji. Na wszystkie te parametry duży wpływ ma wyjściowy etap, czyli synteza związków

i przeprowadzenie dokładnej analizy metodami spektroskopowymi w celu identyfikacji otrzymanych produktów. Związki te powinny posiadać także duży układ chromoforowy, który odpowiada za efekt fluorescencji.

Jako związki emisyjne doskonale sprawdzają się duże układy aromatyczne z wieloma wiązaniami podwójnymi. W przypadku syntezy związków bardzo ważne są reakcje umożliwiające utworzenie nowego wiązania węgiel-węgiel, lub węgiel-heteroatom, natomiast w wytworzonym już urządzeniu istotne są dwa parametry, takie jak wydajność kwantowa luminescencji oraz luminancja. Wydajność kwantowa luminescencji jest to natężenie promieniowania emisji w stosunku do natężenia promieniowania wzbudzającego, luminancja natomiast jest miarą wrażenia wzrokowego, jakie odbiera oko ze świecącej powierzchni, inaczej jest to właściwość fotometryczna, która jest miarą natężenia oświetlenia padającego w danym kierunku. Wyrażana jest w kandelach na metr kwadratowy.

Poniżej przedstawiono przykłady małocząsteczkowych związków, które w ciągu ostatnich lat zostały przetestowane, jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych oraz podzielono je ze względu na metody nanoszenia warstwy emisyjnej.

Jednym z przykładów związków nanoszonych metodą spin-coating mogą być pochodne 1,3,4-tiadiazoli.³⁴ Na *Rysunku 18* przedstawiono przykładowy związek **17**, który z powodzeniem został wykorzystany, jako warstwa emisyjna w diodzie OLED.



Т-4

Rysunek 18. 2,5,-Bis(5'oktyl-2,2'ditiofen-5-yl)-1,3,4-tiadiazol (17).

Schemat diody to ITO/PEDOT:PSS/Warstwa emisyjna/BCP/Alq₃/Ca/Al, gdzie PEDOT:PSS to mieszanina poli(3,4-etylenodioksytiofenu) i poli(styrenosulfonianu)

³⁴ R. Grykien, B. Luszczynska, I. Glowacki, E. Kurach, R. Rybakiewicz, K. Kotwica, M. Zagorska, A. Pron, P. Tassini, M. G. Maglione, A. De Girolamo Del Mauro, T. Fasolino, R. Rega, G. Pandolfi, C. Minarini, S. Aprano, Photo- and electroluminescent properties of bithiophene disubstituted 1,3,4-thiadiazoles and their application as active components in organic light emitting diodes, *Optical Materials*, **2014**, *37*, 193-199

stanowiących warstwę wstrzykującą elektrony. Warstwę emisyjną tworzył związek **17**, który został zawieszony w matrycy, którą stanowiła mieszanina polimerów składająca się w 70 wt% z PVK i 30 wt% to 2-*tert*-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolu (PBD). BCP to 2,9-dimetylo-4,7-difenylo-1,10-fenantrolina (warstwa blokująca dziury), a Alq₃ to tris(8-hydroksychinolinato) glin (warstwa transportująca elektrony). Wydajność świetlna tak wykonanego urządzenia wynosiła 0.4 cd/A, a luminancja sięgała 750 cd/m². Długie łańcuchy alifatyczne wprowadzane do cząsteczek pozwoliły na lepszą organizację cząsteczek w cienkiej warstwie ciała stałego.

Związki mające w swej strukturze ugrupowania tiofenowe są bardzo popularne, ponieważ cechuje je wzmacnianie luminescencji.³⁵ Ugrupowania oksadiazolowe również zostały przebadane pod kątem wykorzystania, jako warstwy emisyjne w diodzie OLED.



Rysunek 19. 2,5-Bis(3-decylo-2,2'-ditiofen-5-yl)-1,3,4-oksadiazol (18).

Charakterystyka związków opierała się na widmach absorpcji i widmach emisji. Maksima dla pochodnej **18** przedstawionej na *Rysunku 19* wynosiły kolejno 376 nm, dla absorpcji oraz 440 i 465nm dla emisji. Wydajność kwantowa luminescencji dla tej pochodnej wynosiła 0,42, a bariera energetyczna 2,87 eV. Dioda posiadająca warstwę emisyjną typu gość-gospodarz, wytworzoną metodą spin-coating, składała się z 1,4 wt% luminoforu osadzonego w matrycy złożonej w 70 wt% z PVK i 30 wt% z PBD. Anodę stanowił tlenek indowo-cynowy (ITO), a katodę glin. Urządzenie z kolei charakteryzowało się emisją światła od niebieskiego do seledynowego oraz luminancją w okolicach 71,5 cd/m². Uzyskanie barwy emisji koloru niebieskiego jest bardzo ważne, ponieważ niewiele związków emituje światło w tym kolorze.

Im więcej sprzężonych układów wiązań podwójnych w cząsteczce tym lepiej, ponieważ to właśnie dzięki nim następuje silna absorpcja promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-Vis oraz możliwa jest zmiana barwy emisji, poprzez wprowadzanie ugrupowań powodujących przesunięcia bato- lub hipsochromowe. Synteza dużych układów jest, więc

³⁵ A. Kostyuchenko, V. Yurpalov, A. Kurowska, W. Domagala, A. Pron, A. Fisyuk, Synthesis of new, highly luminescent bis(2,2'-bithiophen-5-yl) substituted 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2014**, *10*, 1596–1602

czymś bardzo pożądanym w dziedzinie elektroniki organicznej. Do takich dużych ugrupowań należą układy indantronowe. Indantron jest bardzo dobrze znanym błękitnym barwnikiem kadziowym odkrytym w 1901 roku.³⁶ Wykorzystano go do syntezy związku **19** (*Rys.20*).



Rysunek 20. Tetraalkoksydinaftylo[2,3-a;2',3'-h] fenazyna (19)

Z badań wynika, że związki tego typu mają tendencję do samoorganizacji w dobrze uporządkowane struktury 2D.³⁷ Zostało to potwierdzone poprzez zbadanie mikroskopem skaningowym na podłożu HOPG, czyli wysoko zorientowanym graficie pirolitycznym. W kolejnym etapie wykonano diodę OLED. Wykorzystano układ typu "gość-gospodarz", w którym cząsteczki luminoforu zostały zawieszone w mieszance polimerów, a następnie naniesione metodą spin-coating. Ta trójskładnikowa mieszanina składała się z matrycy (70 wt% z PVK, 30 wt% z PBD), w której zawieszono emiter. Natomiast schemat urządzenia wyglądał następująco: ITO/PEDOT:PSS/trójskładnikowa warstwa emisyjna/LiF/Al. Wydajność kwantowa luminescencji badanego związku wynosiła 60%, a luminancja otrzymanej diody 1670 cd/m².

Innym przykładem związków, z wykorzystaniem których wytworzono warstwę emisyjną poprzez spin-coating są pochodne trifenyloaminoimidazolu **20**. Wykazują one niebieską fluorescencję i zostały sprawdzone, jako diody OLED o konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/emiter/TPBi/LiF/Al.³⁸ Bariera energetyczna dla związku **4**, którego struktura przedstawiona jest na *Rysunku 21* wynosi 2,16 eV. Posiada on właściwości transportujące

³⁷ K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna- Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, Structural, Spectroscopic, Electrochemical, and Electroluminescent Properties of Tetraalkoxydinaphthophenazines: New Solution-Processable Nonlinear Azaacenes, *Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, *119*, 10700-10708

³⁸ J. Tagare, D. K. Dubey, J. H. Jou, S. Vaidyanathan, Synthesis, photophysical, theoretical and

electroluminescence study of triphenylamine-imidazole based blue fluorophores for solution-processed organic light emitting diodes, *Dyes and Pigments*, **2019**, *160*, 944-956

³⁶ https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/indantron;3914480.html

dziury i elektrony. Urządzenie, które zostało wykonane z jego udziałem charakteryzowało się luminacją 994 cd/m², a wydajność świetlna 2,6 cd/A.



Rysunek 21. Struktura pochodnej trifenyloaminoimidazolu (20).

Wartymi przedstawienia są również pochodne karbazolu, ponieważ są one popularnymi blokami budulcowymi w małocząsteczkowych związkach wykazujących interesujące właściwości elektrochemiczne. W 2017 roku grupa polskich naukowców opracowała struktury pochodnych karbazolu (**21** i **22**), które różniły się miejscem podstawienia (*Rysunek 22*).³⁹ Wykazywały one silną absorpcję w zakresie 300-380 nm odpowiadającą przejściu π - π *

³⁹ Ł. Skórka, P. Kurzep, G. Wiosna-Sałyga, B. Łuszczyńska, I. Wielgus, Z. Wróbel, J. Ulański, I. Kulszewicz-Bajer, New diarylaminophenyl derivatives of carbazole: Effect of substituent position on their redox, spectroscopic and electroluminescent properties, *Synthetic Metals*, **2017**, *228*, 1-8





Rysunek 22. 4,4'-(9-4-Heksyloksyfenylo)-9*H*-karbazolo-2,7-diylo) bis(*N*,*N*-bis(4metoksyfenylo)anilina (**20**) 3,3'-(9-metoksyfenylo)-9*H*-karbazolo-3,6-diylo)bis(*N*,*N*-bis(4metoksyfenylo)anilina (**21**).

Cechą odróżniającą obydwie pochodne okazała się znacząca różnica w maksimach absorpcji, w zależności od typu podstawienia grupy aminofenylowej. Dodatkowo, związek 20 cechował się bardzo dużą wydajnością kwantową fotoluminescencji, która zależała od rozpuszczalnika, i w toluenie wynosiła 68%, a w THF sięgała nawet 90%. Te wyniki skłoniły do badań nad właściwościami elektroluminescencyjnymi tego układu. Pochodna 20 wykazywała w świetle UV emisję światła barwy niebieskiej, co również przyczyniło się do szczegółowych badań w kierunku wykorzystania, jako emiter. Wytworzone zostały testowe których diody "gość-gospodarz", schematy wyglądały następująco: typu ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD + 1% (3%) 20/Ca/Ag oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD + 1% (3%) 20/Lift/Al. Emisję warstwy aktywnej sprawdzano przy różnych dodatkach emitera w matrycy polimerowej wynoszących odpowiednio 1% i 3%. Badając dalej działanie urządzeń testowych otrzymano luminancję rzędu 800 cd/m², dla diody z Ca/Ag oraz 1000 cd/m² dla diody z LiF/Al. Te wstępne badania dla prostych urządzeń testowych pokazały, że diody wykazują obiecujące właściwości optoelektroniczne.

Do grupy związków, których warstwy aktywne nanosi się za pomocą metod naparowywania próżniowego ciała stałego, należą heteroaceny. Dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym mają one dużą przewagę nad innymi ugrupowaniami. Przykładem jest bis [(1,2) (5,6)indoloantracen (**22**) (*Rys.23*), łączący strukturę indolu i antracenu, dwóch ugrupowań wykazujących się silnymi właściwościami luminescencyjnymi.⁴⁰



Rysunek 23. Bis [(1,2) (5,6)]indoloantracen (22).

Badając szereg właściwości układu **22** okazało się, że wykorzystując go, jako warstwę emisyjną w diodzie można uzyskać luminancję rzędu 10 000 cd/m². Barwa emitowanego światła określona została, jako błękitna. Co ciekawe, widać znaczące różnice w barwie emitowanego światła, w zależności od stanu skupienia związku. W ciele stałym emitowane było światło barwy zielonej, w roztworze - barwy niebieskiej.

Opracowanie emiterów o barwie niebieskiej ma kluczowe znaczenie dla wyświetlaczy, dlatego bardzo często poszukuje się związków pozwalających na emisję niebieskiego światła. Przykładem takich związków są pochodne pirenu, które cechowały się wysoką stabilnością i wzmocnieniem emisji w ciele stałym (AIE).⁴¹ Piren należy do wielopierścieniowych

 ⁴⁰ K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wiosna-Salyga, B. Luszczynska, Highly Luminous Sky-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on the Bis[(1,2)(5,6)]indoloanthracene Emissive Layer, *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, *120*, 6206-6217
⁴¹ J. Yang, J. Huang, Q. Li, Z. Li, Blue AIEgens: approaches to control the intramolecular conjugation and the

optimized performance of OLED devices, *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, *4*, 2663–2684.

węglowodorów aromatycznych i przyciąga znaczną uwagę ze względu na swoje doskonałe właściwości luminescencyjne.⁴² Struktury emiterów **23** i **24** przedstawia *Rysunek* 24.⁴³



Rysunek 24. 7-*Tert*-butylo-1,3-difenylo-5,9-bis[4-(1,2,2-trifenylwinylo) fenylo]piren (**23**) oraz 7-*tert*-butylo-1,3-difenylo-5,9-bis(1,2,2-trifenylwinylo)piren (**24**).

Bariera energetyczna wynosiła odpowiednio 3.00 eV dla związku 23 oraz 2,98 eV dla związku 24, a wydajność kwantowa luminescencji wynosiła odpowiednio 3,35% dla związku 23 oraz 1,27 % dla związku 24. Związki wykorzystywane w diodach OLED muszą cechować się wysoką stabilnością termiczną. Dla badanych pochodnych pirenu analiza termiczna wskazała 451 i 428 °C przy 5 % ubytku masy. Dla każdego związku wykonano urządzenie testowe, w którym warstwy nanoszono metodą naparowywania próżniowego. Schemat diody wyglądał następująco ITO/NPB/TCTA)/emiter 23 lub 24/TPBi/LiF/Al, gdzie NPB, TCTA i TPBi pełniły funkcję odpowiednio związku transportującego dziury, blokującego ekscytony oraz transportującego elektrony. Diody wykazywały emisję światła barwy niebieskiej i są to jedne z najbardziej wydajnych niedomieszkowanych materiałów emitujących światło barwy niebieskiej. Drukowanie małocząsteczkowych związków organicznych niesie za sobą wiele zalet. Przede wszystkim jest to prostota w tworzeniu cienkiego filmu, wysoka wydajność urządzeń, a także niski koszt drukowania. Aby uzyskać wysokowydajne urządzenie poprzez drukowanie, konieczne są dobre właściwości filmotwórcze materiałów. Grupa naukowców z Iranu postanowiła sprawdzić pochodne diketopiroli, jako atramenty do drukowania

⁴² TM. Figueira-Duarte, K. Müllen, Pyrene-Based Materials for Organic Electronics, *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 7260-7314

⁴³ X. Yang, Z. Zhao, H. Ran, J. Zhang, L. Chen, R. Han, X. Duan, H. Sun, J. J. Hu, New pyrene-based butterflyshaped blue AIEgens: Synthesis, structure, aggregation-induced emission and their nondoped blue OLEDs, *Dyes and Pigments*, **2020**, *173*, 107881

natryskowego.⁴⁴ Diketopirole są związkami, które wykorzystywano między innymi, jako barwniki w farbach czy barwne filtry w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych ze względu na ich wysoką stabilność i jasne barwy. Później ukazało się kilka doniesień o wykorzystaniu w ogniwach słonecznych, diodach OLED, czy sondach fluorescencyjnych.^{45,46,47} Do najważniejszych właściwości tych związków należy stabilność na warunki atmosferyczne i światło oraz odporność na czynniki chemiczne. Znaczące są także właściwości optyczne, czyli wysoka emisja fluorescencji i wysoka wydajność kwantowa luminescencji. W badaniach wykorzystano m. in. związek **25**, czyli 3,6-di-(4-metylofenylo)-*N*,*N*'-dioctanopirolo[3,4c]pirolo-1,4-dion (*Rys.25*).



Rysunek 25. 3,6-Di-(4-metylofenylo)-*N*,*N*'-dioctanopirolo[3,4-c]pirolo-1,4-dion (25).

Bariera energetyczna dla tego związku wynosiła 2,82 eV, wydajność kwantowa luminescencji 0,54%, a maksimum fotoluminescencji było przy 530 nm. Tusz przygotowano w stężeniach od 0,05% do 0,3% wag. i zaobserwowano, że im wyższe stężenie, tym większa intensywność emisji fluorescencji. Jednakże przy zwiększeniu stężenia do 2% zaobserwowano

⁴⁴ M. M. Irani, F. Nourmohammadian, S. Bastani, F. Najafi, N. M. Mahmoodi, Photophysical properties of novel functionalized fluorescent dyes based on diketopyrrolopyrrole and application in inkjet printing ink, *Journal of Luminescence*, **2018**, *199*, 499-508

⁴⁵ S. Loser, S.J. Lou, B.M. Savoie, C.J. Bruns, A. Timalsina, M.J. Leonardi, J. Smith, T. Harschneck, R. Turrisi, N. Zhou, C.L. Stern, A.A. Sarjeant, A. Facchetti, R.P.H. Chang, SS.I. Stupp, M.A. Ratner, L.X. Chen, T.J. Marks, Systematic evaluation of structure–property relationships in heteroacene – diketopyrrolopyrrole molecular donors for organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, *5*, 9217-9232

⁴⁶ Z. Fei, L. Chen, Y. Han, E. Gann, A.S.R. Chesman, C.R. McNeill, T.D. Anthopoulos, M. Heeney, A. Pietrangelo, Alternating 5,5-Dimethylcyclopentadiene and Diketopyrrolopyrrole Copolymer Prepared at Room Temperature for High Performance Organic Thin-Film Transistors, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139*, 8094-8097

⁴⁷ J. Wang, Y. Hang, H. Tan, T. Jiang, X. Qu, J. Hua, two new colorimetric and ratiometric fluorescent probes based on diketopyrrolopyrrole (DPP) for detecting and imaging of mitochondrial SO2 derivatives in cancer cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2017**, *346*, 265-272

spadek intensywności emisji. Gotowe tusze wydrukowano na podłożu polimerowym. Tak wytworzone elastyczne warstwy wykazywały zieloną fluorescencję.

Cechą wyróżniającą drukowanie jest niski koszt procesu, w porównaniu z metodami próżniowymi, gdzie potrzebny jest wyspecjalizowany sprzęt. Na początku, większość doniesień naukowych przyjmowała polimery, jako preferowane związki do drukowania, jednak polimery mają pewne wady związane z ich późniejszym oczyszczaniem i czasem życia urządzenia. Cząsteczki o małej masie z kolei posiadają dobrze zdefiniowaną strukturę, są łatwe do oczyszczenia, ale problemy związane są z ich rozpuszczalnością. W 2012 roku naukowcy z Korei sprawdzili, czy można uzyskać podobne parametry dla diod OLED, w których warstwy aktywne nanoszone są metodami naparowywania próżniowego oraz druku.⁴⁸ W tym celu wykorzystali małocząsteczkowy związek 4,4-bis(karbazo-9-ilo)bifenyl (CBP) (**26**), jako warstwę emitującą światło domieszkowaną 5% wag. tris(2-fenylopirydyna) irydem (II) (*Rys.* 26).



Rysunek 26. 4,4-Bis(karbazol-9-ilo) bifenyl (26).

Schematy urządzeń, w których warstwy aktywne były nanoszone odpowiednio metodą próżniową i druku wyglądały następująco: ITO/TCTA/TCTA:CBP:Ir(ppy)₃/BCP/Alq₃/LiF/Al oraz ITO/TCTA:CBP:Ir(ppy)₃/ BCP/Alq₃/LiF/Al, gdzie TCTA to 4,4',4"-tris(karbazo-9-il) trifenyloamina (warstwa transportująca dziury). Okazało się, że parametry takie jak wydajność kwantowa luminescencji dla warstw drukowanych były bardzo zbliżone do tych nanoszonych próżniowo, co powoduje, że metody drukowania są bardzo obiecującymi technikami w wytwarzaniu diod OLED.

Szybki rozwój elektroniki organicznej przyczynił się do wzrostu zainteresowania małocząsteczkowymi związkami organicznymi o właściwościach fluorescencyjnych. Główne zastosowanie tych materiałów to warstwy emisyjne w organicznych diodach

⁴⁸ S. H. Jung, J. J. Kim, H. J. Kim, High performance inkjet printed phosphorescent organic light emitting diodes based on small molecules commonly used in vacuum processes, *Thin Solid Films*, **2012**, *520*, 6954–6958

elektroluminescencyjnych (*OLED*). Materiały do warstwy aktywnej nanoszone są w postaci cienkiej warstwy ciała stałego, a do najpopularniejszych technik należą: metoda wirującego podłoża (*spin-coating*) oraz metoda naparowywania próżniowego. Coraz bardziej popularne staje się również drukowanie natryskowe, a wzrost zainteresowania tą metodą wynika głównie z niskiego kosztu procesu oraz szybkości wykonania urządzenia, gdyż po zoptymalizowaniu procesu można nadrukować wiele warstw, w krótkim czasie.

3.3. Ogólna charakterystyka azyn

W dzisiejszych czasach pojawia się coraz to większa potrzeba zastąpienia tradycyjnego krzemu nieorganicznego materiałami, które mogłyby zaoferować porównywalne właściwości. Ciagle poszukuje się prostszych i tańszych technologii w dziedzinach elektroniki organicznej, do wytwarzania urządzeń tj. wyświetlacze elektroniczne, tranzystory, detektory i organiczne urządzenia fotowoltaiczne. Niezwykłe właściwości organicznych materiałów półprzewodnikowych, takie jak niskie koszty syntezy i kompatybilność z elastycznymi podłożami dają ogromne możliwości do wytwarzania innowacyjnych, wysokowydajnych urządzeń elektronicznych, takich jak ogniwa słoneczne, emitujące światło diody, tranzystory i lasery. Właściwości organicznych materiałów półprzewodnikowych, czy to polimerów, czy małocząsteczkowych związków organicznych zależą w dużej mierze od sprzężonych układów elektronów π . Badania struktur zawierających sprzężone wiązania podwójne ze zdelokalizowanym systemem π -elektronowym, który przejawia się różnymi właściwościami molekularnymi, takimi jak na przykład wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku to jeden dynamicznie rozwijających się obszarów badawczych w chemii Z kluczowych, heterocyklicznej.

Przykładem związków, które, mimo, że są znane od dawna to ciągle cieszą się coraz większym zainteresowaniem, są azyny. Azyny i ich pochodne stanowią poliwalentną klasę związków w chemii organicznej. Pierwszym przykładem azyny opisanym w literaturze jest zsyntetyzowana przez Curtiusa i Thuna w 1891 roku dimetyloketazyna, powstała w wyniku reakcji dwóch cząsteczek acetonu z hydrazyną⁴⁹. Ogólnie mówiąc, azyny są produktem kondensacji aldehydu lub ketonu z hydrazyną i mogą występować w wariancie symetrycznym i niesymetrycznym. Związki te są uważane za analogi 2,3-diazabutadienu i powszechnie określane, jako zasady Schiffa ze względu na obecność w ich strukturach grup diiminowych C=N-N=C. Dwa wiązania iminowe, które tworzą ugrupowanie azynowe można uznać za polarne grupy akceptorowe. Na podstawie ich podobieństwa z butadienem, można spodziewać się także delokalizacji elektronów w cząsteczkach azyn i wynikających z niej dwóch struktur rezonansowych.⁵⁰ Azyny wniosły duży wkład w rozwój chemii koordynacyjnej jako związki

⁴⁹ S. S. Chourasiya, D. Kathuria, A.A. Wani, P. V. Bharatam, Azines: synthesis, structure, electronic structure and their applications, *Organic Biomolecular Chemistry*, **2019**, *17*, 8486

⁵⁰ J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, Structure, synthesis and application of azines: a historical perspective, *RSC Advanced*, **2014**, *4*, 46224-46249

o działaniu chelatującym.^{51,52} Poliazyny są w znacznym stopniu stosowane, jako nieliniowe materiały optyczne (NLO) ze względu na ich przezroczystość optyczną.⁵³ Mają one szczególne znaczenie w rozwoju technologii opartej na świetle. Związki te wykazują aktywność biologiczną, mogą działać przeciwzapalnie, jako środki przeciwbólowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwnowotworowe, przeciw- HIV i środki przeciwdrobnoustrojowe.⁵⁴ Azyny odgrywają również ważną role w obrębie projektowania leków, organokatalizy i syntezy związków heterocyklicznych.

3.3.1. Pochodne aldehydu salicylowego i wybrane przykłady ich zastosowań

Aldehyd salicylowy jest prekursorem wielu reakcji chemicznych. W swej strukturze posiada zarówno grupę aldehydową, którą przekształcić można w grupę karbonylową, jak i hydroksylową. Grupa karbonylowa wykazuje charakter polarny. Atom węgla grupy karbonylowej jest obdarzony cząstkowym ładunkiem dodatnim, co warunkuje reaktywność chemiczną tej grupy związków z odczynnikami nukleofilowymi. W najbardziej charakterystycznych reakcjach addycji nukleofilowej związków karbonylowych powstają, między innymi azotowe pochodne aldehydu salicylowego, takie jak na przykład hydrazony. Ogromna liczba zastosowań aldehydu salicylowego wskazuje na ważną funkcję tego związku w różnych obszarach nauki.

Pochodne aldehydu salicylowego powstałe w wyniku reakcji z pierwszorzędowymi aminami zalicza się do zasad Schiffa, przez co zyskują one wiele możliwości aplikacyjnych. Zasady Schiffa po raz pierwszy odkrył w 1864 roku Hugo Schiff, niemiecki chemik.⁵⁵ Ligandy wykorzystujące zasady Schiffa są bardzo często wykorzystywane w chemii koordynacyjnej, ze

⁵¹ M. Yahyaoui, A. Bouchama, B. Anak, C. Chiter, A. Djedouani, F. Rabilloud, Synthesis, molecular structure analyses and DFT studies on new asymmetrical azines based Schiff bases, *Journal of Molecular Structure*, **2019**, *1177*, 69-77

⁵² V. Nishala, D. Singha, A. Kumara, V. Tanwara, I. Singha, R. Srivastavab, P. S. Kadyana, A new zinc–Schiff base complex as an electroluminescent material, *Journal of Organic Semiconductors*, **2014**, *2*, 15-20

⁵³ V. A. Sauro and M. S. Workentin, Evaluation of the Extent of Conjugation in Symmetrical and Asymmetrical Aryl-Substituted Acetophenone Azines Using Electrochemical Methods, *Journal of Organic Chemistry*, **2001**, *66*, 831–838

⁵⁴ J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, A. Thangamani, M. Padmavathy, Synthesis, AM1 calculation, and biological studies of thiopyran-4-one and their azine derivatives, *Medicinal Chemistry Resarch*, **2007**, *16*, 266–279

⁵⁵ M.A. Ashraf, K. Mahmood, A. Wajid, Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases, 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process, Press, Singapore, **2011**, *10*, 1–7

względu na tworzenie trwałych kompleksów z jonami metalu.^{56,57,58,59} Charakterystyczne dla zasad Schiffa inaczej nazywanych iminami jest występujące w ich strukturze wiązanie iminowe -CH=N-, które w dużym stopniu odpowiada za aktywność biologiczną tych związków i pomaga w wyjaśnieniu procesów transaminowania i racemizacji w układach biologicznych.

Ogólnie rzecz biorąc, kompleksy metali z zasadami Schiffa wykazują płaską strukturę, która wykazuje wyższą wydajność kwantową emisji niż wolne ligandy. Wśród kompleksów metali przejściowych to zasady Schiffa tworzące kompleksy z cynkiem znajdują się wśród najlepiej przebadanych. Kompleksy zasad Schiffa z dużymi podstawnikami takimi jak grupy *tert*-butylowe i trifenyloaminowe, cechują się najwyższą wydajnością w urządzeniach OLED dzięki tzw. agregacji lub tworzeniu ekscymerów ⁶⁰. W 2017 roku grupa naukowców z Chin przeprowadziła reakcję kondensacji aldehydów salicylowych z wykorzystaniem aniliny i 2,4,5-trifluoroaniliny, w wyniku, czego otrzymali pięć monokleszczowych ligandów zasad Schiffa HL1, HL2, HL3, HL4 i HL5. Kompleksy platyny(II): Pt(L1)₂, Pt(L2)₂, Pt(L3)₂, Pt(L4)₂, Pt(L5)₂ i Pt(L5)DMSO otrzymano poprzez metalowanie ligandów za pomocą K₂PtCl₄.⁶¹ Z wyników badań można wywnioskować, że poziomy energetyczne HOMO w badanych związkach lokalizują się głównie na fragmentach fenolanowych, a LUMO znajdują się głównie w części iminowej. Dzięki zmianie podstawników można zmieniać luki energetyczne HOMO-LUMO, długość fal emisji i nieco poprawić efektywność emisji. Poddając podstawiony aldehyd salicylowy 27 reakcji z aniliną można otrzymać przykładową zasadę Schiffa 28, która posłużyła, jako ligand w kolejnym etapie. Ligand 28 poddany został reakcji z solą potasową tetrachloroplatyny (II) i wodorotlenkiem potasu w 70 °C, w DMF, w wyniku, czego otrzymano odpowiedni kompleks trans-bis(salicyloimino)platyny (II) 29, który z kolei wykorzystany został do budowy diody PHOLED.

⁵⁶ K. K. Upadhyay, A. Kumar, S. Upadhyay, P. C. Mishra, Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavenging activity of some Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, **2008**, *873*, 5–16

⁵⁷ W. Radecka-Paryzek, I. Pospieszna-Markiewicz, M. Kubicki, Self-assembled two-dimensional salicylaldimine lanthanum (III) nitrate coordination polymer, *Inorganic Chimica Acta*, **2007**, *360*, 488–496.

⁵⁸ X.P. Yang, S.Q. Wang, L.J. Zhang, S.M. Huang, Z.P. Li, C.R. Wang, T. Zhu, L. Bo, First NIR luminescent polymeric high-nuclearity Cd–Ln nanoclusters from a long-chain Schiff base ligand, *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, 4, 1589-1593

⁵⁹ G. Marinescu, A.M. Madalan, M. Andruh, New heterometallic coordination polymers based on zinc (II) complexes with Schiff-base ligands and dicyanometallates: synthesis, crystal structures, and luminescent properties, *Journal of Coordination Chemistry*, **2015**, *68*, 479-490

⁶⁰ J. Zhang, F.C. Zhao, X.J. Zhu, W.K. Wong, D.G. Ma, W.Y. Wong, New phosphorescent platinum(ii) Schiff base complexes for PHOLED applications, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 16448-16457

⁶¹ J. Zhang, X. Zhu, A. Zhong, W. Jia, F. Wu, D, Li, H. Tong, Ch. Wu, W. Tang, P. Zhang, L. Wang, D. Han, New platinum (II) one-armed Schiff base complexes for blue andorange PHOLEDs, *Organic Electronics*, **2017**, 42, 153-162



Schemat 1. Ścieżka syntezy ligandów oraz kompleksów z platyną (II).

Kompleksy zasad Schiffa z platyną charakteryzowały się stabilnością termiczna oraz stosunkowo łatwą dostępnością substratów, wykazywały absorpcję promieniowania ultrafioletowego w zakresie 200-450 nm, gdzie dla kompleksu 29 dało się zaobserwować intensywny pik przy 374 nm, pochodzący od fragmentu 4-dietyloaminofenylowego, który powodował wewnątrz-ligandowe przejście n- π^* . Fosforescencję układów zaobserwowano dla ciała stałego. Kompleksy emitowały światło od zielonego do pomarańczowego. Kompleksy łatwo sublimowały w próżni, dzięki czemu możliwe było ich napylenie termiczne, w celu uzyskania prototypu urzadzenia. Schemat urządzenia wyglądał nastepujaco: ITO/MoO₃/NPB/mCP/3 wt % kompleksu Pt (II)/ TPBI/LiF/Al, gdzie mCP to 1metylocyklopropen, a NPB (1,4-bis(1- naftylofenyloamino) bifenyl)), TPBI (1,3,5-tri(1-fenylo-1H-benzo[d]imidazo-2-yl)fenyl) posłużyły odpowiednio, jako warstwy transportujące dla dziur i elektronów. Maksymalna wydajność prądowa, wydajność energetyczna i jasność dla 3,0% wag. kompleksu Pt(L3)₂ wynoszą odpowiednio 1,12 cd*A⁻¹, 0,62 lm/W 1 i 1521 cd/m² Biorąc pod uwagę syntetyczną prostotę i łatwość zmienności strukturalnej, wyniki wskazują, że te platynowe kompleksy zasad Schiffa są dobrymi kandydatami na fosforyzujące diody OLED.

Wykorzystanie pochodnych aldehydu salicylowego w reakcjach z jonami metali odnotowano również w 2020 roku przez grupę badawczą z Kenii, która wykorzystała aldehyd 5-chlorosalicylowy **30** i 4-fluoroanilinę do syntezy ligandu tworzącego serię kompleksów z Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) i Zn (II) (*Schemat 2*).⁶² Z danych analizy elementarnej wynikało, że utworzone kompleksy metali miały wzory ogólne [M(L)2(H₂O)₂], gdzie L, to ligand, czyli zasada Schiffa, a M to jony metalu (schemat). Na podstawie danych FT-IR, widm elektronowych i NMR, wykazano, że atomy donorowe "O" i "N" ligandu zasady Schiffa uczestniczyły w koordynacji z jonami metalu (II), a zatem zaproponowano geometrię oktaedryczną dla wszystkich tych kompleksów.

⁶² F. K. Ommenya, E. A. Nyawade, D. M. Andala, J. Kinyua, Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Schiff Base, 4-Chloro-2-{(E)-[(4-Fluorophenyl)imino]methyl}phenol Metal (II) Complexes, *Hindawi Journal of Chemistry*, **2020**, 1745236



Schemat 2. Reakcja syntezy kompleksów zasady Schiffa z jonami metali.

Ligand salicylowy i jego kompleksy z metalami przebadano *in vitro* w celu oceny ich działania bakteriobójczego na bakterie Gram-ujemne (*Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa*) oraz bakterie Gram-dodatnie (*Bacillus subtilis* i *Staphylococcus typhi*) metodą dyfuzyjno-krążkową. Wyniki oceny antybakteryjnej wykazały, że kompleksy z metalami cechowały się wyższą aktywnością przeciwbakteryjną niż sam ligand. Można wywnioskować także, że hamowanie wzrostu bakterii wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia zsyntezowanych kompleksów.

Z kolei w artykule z 2020 roku przedstawiono łatwy i efektywny sposób otrzymania dwóch nowych asymetrycznych zasad Schiffa, czyli 1-((E)-(((E)-furano-2-ylometyleno) - hydrazono)metylo)naftalen-2-olu (**31**) oraz <math>1-((E)-(((E)-(1H-pirolo-2-ylo)metyleno)-hydrazono)-metylo)naftalen-2-olu (**32**).⁶³ Asymetryczne azyny powstały przez połączenie 2-hydroksy-1-naftaldehydu (**33**) z dwoma różnymi aldehydami na drodze syntezy jedno- lub dwuetapowej (*Schemat 3*).

⁶³ Ch. Chiter, A. Bouchama, T. Nardjes Mouas, H. Allal, M. Yahiaoui, I. Warad, A. Zarrouk, A. Djedouani, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and hirshfeld surface analysis, NCI-RDG, DFT computations and antibacterial activity of new asymmetrical azines, *Journal of Molecular Structure*, **2020**, *1217*, *e*128376



Schemat 3. Ścieżka syntezy kompleksów 31 i 32.

Pochodne aldehydu salicylowego **31** i **32** zostały przebadane *in vitro* pod kątem silnego działania, jako środki przeciwbakteryjne przeciwko czterem szczepom referencyjnym, *E. coli, P. aeruginosa, K. pneumonia, S. aureus* przy użyciu dyfuzji krążkowej z agarem Mullera-Hintona, jako podłożem. Wyniki badań pokazały, że związek **31** wykazywał wysoką aktywność przeciwbakteryjną wobec wszystkich badanych szczepów, zwłaszcza przeciwko *S. aureus*, gdzie wynik był zbliżony do wartości, jaką wykazuje antybiotyk Nalidixique na ten sam szczep. Podobny efekt obserwowano wobec *K. pneumonia* w porównaniu z antybiotykiem, jakim jest gentamycyna. W przypadku związku **32**, wykazywał on dobre działanie przeciwbakteryjne wobec *K. pneumonia* w porównaniu z działaniem antybiotyku gentamycyny, hamował także aktywność dla pozostałych szczepów bakteryjnych.

Jeśli chodzi o współczesną chemię, zastosowanie syntezy chiralnej zyskuje na znaczeniu, ponieważ jest to jedna z najbardziej systematycznych metod tworzenia cząsteczek chiralnych, które można wykorzystać w sektorze farmaceutycznym. Chiralne kompleksy metali zapoczątkowały nowe innowacje poprzez tworzenie stereoselektywnych i enancjomerycznie czystych związków i ich wykorzystanie w przemyśle farmaceutycznym, jako odczynniki diagnostyczne, w reakcjach katalitycznych i biomimicznych układach modelowych, jako sondy kwasów nukleinowych. W 2023 roku pojawiła się publikacja przeglądowa, w której autorzy Saumya Jos i Suja N.R., zebrali serię ligandów wykorzystujących pochodne aldehydu salicylowego, jako substraty⁶⁴. Z przeglądu wynika między innymi, że kompleksy chelatujące

⁶⁴ J. Saumya, N.R. Suja, Chiral Schiff base ligands of salicylaldehyde: A versatile tool for medical applications and organic synthesis-A review, *Inorganica Chimica Acta*, **2023**, *547*, *e*121323

z metalem wykazują silniejsze działanie przeciwdrobnoustrojowe i przeciwzakrzepowe niż w przypadku samych ligandów. Aby zsyntezować taki układ, autorzy publikacji połączyli ze sobą Boc zabezpieczoną (R)2-(benzyloselenylo)1-fenyloetanoaminę (**34**) i pochodne aldehydu salicylowego **35** i **36** z wytworzeniem optycznie czystych ligandów Se **37** i **38**, a następnie skompleksowali je z Na₂[PdCl₄] otrzymując enancjomerycznie czyste, optycznie aktywne kompleksy Pd (II)-Se **39** i **40** (*Schemat 4*).



Schemat 4. Ścieżka syntezy kompleksów 39 i 40.

Nowe ligandy selenowe **37** i **38** i ich pochodne palladowe **39** i **40** zostały dalej przebadane pod kątem skuteczności zwalczania drobnoustrojów w stosunku do szczepów bakteryjnych *S. aureus, E. coli, P. desmolyticum* i *K. aerogenes*, a także względem szczepu grzybów *C. albicans*. Antykoagulantowy charakter świeżego osocza ludzkiego badano poprzez pomiar czasu ponownego zwapnienia osocza. Ze wstępnych badań okazało się, że pochodne *o*-waniliny wykazywały bardziej obiecującą aktywność. Ponadto, wszystkie kompleksy i ich ligandy cechowało wydłużenie czasu krzepnięcia od 40 do 100 sekund, a także pozytywne zachowanie w badaniu toksyczności RBC. W wyniku chelatacji wzrasta lipofilowy charakter chiralnego kompleksu wykazując w ten sposób zwiększone pozytywne działanie przeciwdrobnoustrojowe i przeciwzakrzepowe.

Innym przykładem opisanym w pracy przeglądowej są otrzymane poprzez kondensację (*1S*,2*R*)-1-amino-2,3-dihydroksy-*1H*-inden-2-olu (**41**) z różnymi pochodnymi aldehydu salicylowego **42-44** trzy nowe optycznie aktywne zasady Schiffa **45-47** (*Schemat 5*). Autorzy

skupili na wyjaśnieniu, jaki wpływ wywiera charakter podstawnika obecnego w chiralnej zasadzie Schiffa (elektronodonorowy, elektronoakceptorowy) na wiązanie CT-DNA. W celu zbadania rodzaju wiązania między zasadami, a DNA oraz mechanizmu interakcji wykorzystano wygaszanie fluorescencyjne oraz woltamperometrię cykliczną.



Schemat 5. Ścieżka syntezy zasad Schiffa 45-47.

Chiralna zasada z grupami wyciągającymi elektrony **46** wykazuje zmniejszone powinowactwo wiązania z DNA w porównaniu z chiralnymi ligandami z grupami dostarczającymi elektrony **45** i **47**. Przyczyną takiego zachowania może być obniżenie całkowitej gęstość elektronowej cząsteczki, co oznacza, że grupy silnie wyciągające elektrony zwiększają gęstość elektronów w części aromatycznej i powodują silniejsze wiązanie DNA.

W powyższej pracy opisano tylko dwa z kilkunastu przykładów wykorzystania pochodnych aldehydu salicylowego, jako substratów do syntezy chiralnych molekuł, ale przykłady te pokazują jak wielką rolę odgrywają pochodne salicylowe w świecie chemii.

Podsumowując tę część wykazano na kilku przykładach, że pochodne aldehydu salicylowego są doskonałymi substratami do syntezy wielu nowych cząsteczek organicznych wykazujących aktywność biologiczną oraz że mogą znajdować zastosowanie także w zupełnie innej dziedzinie, jaką jest elektronika organiczna. O ile artykułów na temat potencjalnego

wykorzystania pochodnych aldehydu salicylowego w medycynie jest wiele, to elektronika organiczna jest stosunkowo nową gałęzią, w której można rozwinąć te związki.

3.3.2. Azyny aldehydu salicylowego

Spośród całej grupy pochodnych aldehydu salicylowego na szczególną uwagę zasługują azyny aldehydu salicylowego, powstałe na skutek reakcji odpowiedniego aldehydu salicylowego z wodzianem hydrazyny. Azyny aldehydu salicylowego dzięki swoim właściwościom fluorescencyjnym, wykazywaniu efektu AIE oraz ESIPT^{65,66} znajdują zastosowanie, jako chemosensory⁶⁷, ratiometryczne sondy wrażliwe na zmiany pH⁶⁸, czy sondy fluorescencyjne wykorzystywane przy bioobrazowaniu. Poniżej przedstawiono kilka z wielu przykładów wykorzystania azyn aldehydu salicylowego.

Pierwszy przykład dotyczy wykorzystania pochodnych aldehydu salicylowego do obrazowania aktywności enzymów lizosomalnych znajdujących się w komórkach. Enzymy lizosomalne są odpowiedzialne za trawienie wewnątrzkomórkowe, a wszelkie nieprawidłowości z nimi związane prowadzą do wielu chorób. Obecna diagnoza z nimi związana opiera się na skomplikowanych testach.⁶⁹ Grupa badawcza z Singapuru i Chin zaproponowała syntezę sondy fluorescencyjnej AIE-Lyso-1 do wykrywania aktywności esteraz obecnych w lizosomach. Ścieżka syntezy sondy została przedstawiona na *Schemacie 6* i opiera się w pierwszym etapie na reakcji 2,4-di-hydroksybenzaldehydu (**48**) z 1,4-dibromobutanem. Otrzymany z wydajnością 65% produkt **49** reaguje następnie z wodzianem hydrazyny tworząc symetryczna azynę **50** z wydajnością 80%. Aby azyna **49** mogła swobodnie, a zarazem selektywnie przenikać do komórek poddano ją reakcji z bezwodnikiem octowym oraz morfoliną otrzymując sondę **51** (wydajność 81%). Sonda **51** gromadząc się w wodnym środowisku komórki wykazuje efekt AIE, dzięki czemu następuję intensywna fluorescencja pozwalająca na obrazowanie.

⁶⁵ W. Tang, Xiang, A. Tong, Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics, *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74, 2163–2166

⁶⁶ S. Poojary, D. Sunil, D. Kekuda, S. Sreenivasa, Fluorescent aromatic symmetrical azines: synthesis and appraisal of their photophysical and electrochemical properties, *Optical Materials*, **2018**, 85, 1–7

⁶⁷ Ch Gou, S.H. Qin, H.Q. Wu, Y. Wang, J. Luo, X.Y. Liu, A highly selective chemosensor for Cu 2+ and Al. 3+ in two different ways based on Salicylaldehyde Schiff, *Inorganic Chemical Communication*, **2011**, 14, 1622–1625

⁶⁸ X. Ma, J. Cheng, J. Liu, X. Zhou, H. Xiang, Ratiometric fluorescent pH probes based on aggregation-induced emission-active salicylaldehyde azines, *New Journal of Chemistry*, **2015**, *39*, 492–500

⁶⁹ M. Gao, Q. Hu, G. Feng, B. Z. Tang, B. Liu, A fluorescent light-up probe with "aIE + ESIPT" characteristics for specific detection of lysosomal esterase, *Journal of Materials Chemistry B*, **2014**, *2*, 3438-3442



Schemat 5. Ścieżka syntezy sondy 51.

Działanie sondy polega na uaktywnieniu esteraz lizosomalnych mających za zadanie rozcięcie wiązania estrowego, wskutek czego w pozycji *orto*- azyny powstaje grupa hydroksylowa, która dzięki efektowi ESIPT, a w konsekwencji tego AIE powoduje intensywną fluorescencję.

W tej samej grupie badawczej zsyntezowano jeszcze dwa przykłady sond fluorescencyjnych **52** i **53**, które selektywnie gromadzą się w mitochondriach, powodując ich wybarwianie, jednoczenie wykazując działanie przeciwnowotworowe. *Rysunek 27* przedstawia wzory chemiczne tych sond.^{70,71}

⁷⁰ Q. Hu, M. Go, G. Feng, B. Liu, Mitochondria-targeted cancer therapy using a light-up probe with aggregationinduced-emission characteristics, *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 14225-14229

⁷¹ M. Gao, C.K. Sim, C.W. Tung Leung, Q. Hu, G. Feng, F. Xu, B.Z. Tang, B. Liu, A fluorescent light-up probe with AIE characteristics for specific mitochondrial imaging to identify differentiating brown adipose cells, *Chemical Communication*, **2014**, *50*, 8312



Rysunek 27. Przykłady sond fluorescencyjnych 52 i 53 na bazie azyn aldehydu salicylowego.

Odpowiednio podstawione azyny gromadzą się w mitochondriach komórek nowotworowych (błona komórek nowotworowych jest bardziej przepuszczalna) powodując ich świecenie i jednoczenie zwiększając liczbę reaktywnych form tlenu, przez co następuje apoptoza komórki. Podsumowując, azyny po odpowiedniej modyfikacji chemicznej wykazują aktywność biologiczną i są zdolne do selektywnego gromadzenia się w organellach komórkowych umożliwiając ich detekcję.

Azyny aldehydu salicylowego doskonale sprawdzają się, jako chemosensory. Przykładem mogą być dwa związki **54** i **55**, za pomocą, których można wykryć jony fluorkowe.⁷² *Schemat* 6 przedstawia syntezę tych azyn.

⁷² Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B.Z. Tang, Electronic effect on the optical properties and sensing ability of AIEgens with ESIPT process based on salicylaldehyde azine, *Science China Chemical*, **2018**, 61, 76–87



Schemat 7. Ścieżka syntezy azyn 54 i 55.

Synteza azyn 54 i 55 opiera się w pierwszym etapie na reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury, gdzie odpowiedni ester boronowy zostaje poddany reakcji z aldehydem 5-bromosalicylowym (27), w skutek, czego otrzymuje się zmodyfikowane pochodne aldehydu salicylowego 56 i 57. aldehyd 5-(4-cyjanofenylo)salicylowy (56) Poddajac i aldehyd 5-(4difenyloaminofenylo)salicylowy (57) reakcji z wodzianem hydrazyny w stosunku molowym 2:1 otrzymuje się dwie symetryczne azyny 54 i 55. Następnie, zsyntezowane azyny rozpuszczono w bezwodnym acetonitrylu i dodano do roztworu fluorek tetrabutyloamoniowy (jako źródło jonów fluorkowych). Na Rysunku 28 pokazano widmo emisji fluorescencji pokazujące znaczne zmiany w maksimum emisji dla czystej azyny oraz dla azyny z jonami F⁻. Autorzy publikacji sugerują silne powinowactwo atomu wodoru, z grupy hydroksylowej azyny do jonów F⁻, z utworzeniem nowego wiązania wodorowego H⁻⁻⁻F⁻ powodujące znaczne zmiany emisji.



Rysunek 28. Widmo emisji fluorescencji dla azyn 54 i 55.

Te kilka przykładów doskonale pokazuje wszechstronność wykorzystania azyn aldehydu salicylowego w różnych dziedzinach nauki. W literaturze ciągle pojawiają się nowe publikacje dotyczące czy to pochodnych aldehydu salicylowego, czy już konkretnie azyn aldehydu salicylowego. Zainteresowanie tą grupą związków jest uzasadnione i związane z łatwością syntezy azyn i ich właściwościami, które wyróżniają je na tle innych luminoforów.

4. Badania własne

Celem przeprowadzonych badań była synteza związków organicznych nazywanych azynami aldehydu salicylowego, które w swej strukturze zawierają motyw azynowy i wykazują zjawisko emisji indukowanej agregacją. Hipoteza zakłada, że azyny aldehydu salicylowego ze względu na swoje unikalne właściwości mogą znaleźć zastosowanie zarówno w elektronice organicznej, jak i w biologii, do bioobrazowania albo teranostyki. Związkami wyjściowymi do syntezy docelowych molekuł są pochodne aldehydu salicylowego. Aby potwierdzić założoną hipotezę wykorzystałam w głównej mierze dwa dostępne handlowo aldehydy salicylowe, aldehyd 2,4-dihydroksysalicylowy, który jest doskonałym substratem w reakcjach substytucji nukleofilowej na grupie hydroksylowej w pozycji 4 oraz aldehyd 5-bromosalicylowy, który dzięki obecności atomu bromu pozwala na wykorzystanie go w reakcjach sprzęgania tj. sprzęganie Suzukiego-Miyaury i sprzęganie Buchwalda-Hartwiga.

4.1. Zjawisko AIE oraz ESIPT w azynach aldehydu salicylowego

Badania w ramach rozprawy doktorskiej zaczęłam od syntezy najprostszej znanej azyny aldehydu salicylowego niezawierającej dodatkowych podstawników. Najczęściej stosowaną metodą na otrzymywanie azyn, nazywanych inaczej diiminami, jest reakcja addycji nukleofilowej, polegająca na reakcji aldehydu salicylowego (1) z wodzianem hydrazyny w stosunku molowym 2:1 w polarnym rozpuszczalniku organicznym np. w etanolu (*Schemat 1*). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez około 4 godziny. Schemat ten można uznać za ogólny schemat otrzymywania symetrycznych azyn aldehydu salicylowego z uwzględnieniem zmiany czasu ogrzewania reakcji, ponieważ niektóre związki potrzebują nawet 24 godzin do zakończenia reakcji. Pierwszym, otrzymanym przez mnie, a zarazem najprostszym związkiem z biblioteki azyn aldehydu salicylowego jest *N,N*-bis-salicylidenohydrazyna (2), na przykładzie, której będę wyjaśniała wiele efektów i zjawisk występujących w azynach.



Schemat 1. Ścieżka syntezy azyny 2.

Azyny aldehydu salicylowego zyskały dużą popularność dzięki temu, że wykazują intensywną fluorescencję w ciele stałym oraz zjawisko emisji indukowanej agregacją (AIE).⁶⁵ Azyna **2** niezawierająca żadnych podstawników jest doskonałym przykładem potwierdzającym występowanie efektu AIE, który nie zależy od podstawnika. Na *Rysunku 1* przedstawiłam wzór strukturalny prostej, niepodstawionej azyny salicylowej **2** wraz z wiązaniami wodorowymi oraz wykonane dla niej widmo protonowe nuklearnego rezonansu magnetycznego ¹H NMR pokazujące charakterystyczne sygnały dla symetrycznych azyn aldehydu salicylowego.



Rysunek 1. Struktura chemiczna otrzymanej *N*,*N*-bis-salicylidenohydrazyny (**2**) oraz widmo ¹H NMR (CDCl₃, 600Hz).

Jak widać na Rysunku 1, azyny salicylowe w łatwy sposób mogą tworzyć stabilne wiązanie wodorowe między atomami azotu i tlenu. Przyglądając się sygnałom na widmie ¹H NMR można zaobserwować dwa charakterystyczne sygnały, pierwszy pochodzący od protonu grupy hydroksylowej, powyżej 11 ppm oraz drugi od protonu iminowego, powyżej 8,5 ppm. Powstawanie wiązania wodorowego jest kluczowym elementem odpowiadającym za to, że azyny wykazują efekt wzmocnienia emisji indukowanej agregacją (AIE). Jak wspomniałam we wstępie, głównym mechanizmem odpowiadającym za AIE jest zahamowanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych. Azyny, podobnie jak silole, w roztworze podlegają aktywnym obrotom wokół wiązania N-N, co powoduje u nich wygaszanie fluorescencji. W momencie, kiedy wzrasta lokalne stężenie roztworu, następuje zahamowanie obrotów i cząsteczka staje się fluorescencyjna. Na Rysunku 2 przedstawiłam eksperyment potwierdzający to, że azyny salicylowe wykazuja efekt AIE (na przykładzie azyny 2). W celu zobrazowania zjawiska, którego wynikiem jest emisja badanych związków, przeprowadziłam próbę polegającą na dodawaniu do klarownego roztworu emitera 2 rozpuszczonego w THF, frakcji wody dejonizowanej stanowiącej kolejno 50, 60, 70 oraz 90% objętości roztworu. Woda, czyli rozpuszczalnik, w którym azyny się nie rozpuszczają, powoduje zwiększenie lokalnego stężenia azyny w roztworze. Wraz ze wzrostem frakcji wodnej widzimy wzrost intensywności fluorescencji. Dodatkowo na Rysunku 2 przedstawiłam również fiolki z roztworem oświetlone lampa UV o długości fali 365 nm.



Rysunek 2. Widma emisji związku 2 zarejestrowane dla roztworów o różnym udziale objętościowym wody dejonizowanej; dł. fali wzbudzenia wynosiła 370 nm oraz zdjęcie obrazujące 2 dla roztworów o różnym udziale objętościowym wody dejonizowanej oświetlonych lampą UV (365 nm).

W azynach aldehydu salicylowego obserwowany jest również efekt ESIPT, czyli ultraszybkie, fotoindukowane, wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, co również w połączeniu z RIM odpowiada za występowanie efektu AIE w związkach tego typu.⁷³ *Rysunek 3* Przedstawia schemat przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym i powstawanie tautomerów keto-enolowych, co skutkuje również bardzo dużymi przesunięciami Stokesa, bo w rzeczywistości formą emisyjną jest forma ketonowa azyny **2**. Proces ESIPT odbywa się za pośrednictwem istniejącego wcześniej wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. W stanie podstawowym występuje forma enolowa, (którą można zaobserwować np. na widmach ¹H NMR, *Rysunek 1*), która po fotowzbudzeniu i ESIPT przechodzi w strukturę ketonową.



Rysunek 3. Mechanizm procesu ESIPT dla azyn.

Powstająca w efekcie równowaga keto-enolowa jest konsekwencją rozkładu gęstości elektronowej na wzbudzonej cząsteczce, która zawiera ugrupowania donorowe i akceptorowe, przez co można zaobserwować silne oddziaływanie na wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.⁷⁴ W zależności od tego, czy pomiar emisji fluorescencji wykonywany jest dla roztworu, czy ciała stałego na widmach emisji dla związków wykazujących efekt ESIPT często

⁷³ S. Shen, X. Liu, J. Sun, M. Wang, Z. Jiang, G. Xia, H. Wang, Excited state intramolecular single proton transfer mechanism of pigment yellow 101 in solid state: experiment and DFT calculation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2019**, *217*, 93–100

⁷⁴ L. G. T.A. Duarte, J.C. Germino, R. A. Mendes, J. F. Berbigier, M. M. Faleiros, F. S. Rodembusch, T. D. Z. Atvars, The role of a simple and effective salicylidene derivative. Spectral broadening and performance improvement of PFO-based all-solution processed OLEDs, *Dyes and Pigments*, **2019**, *171*, 2, *e*107671

można zaobserwować dwa pasma emisji fluorescencji pochodzące od obu tautomerów (*Rysunek 4*).



Rysunek 4. Widma emisji związku 2 zarejestrowane dla roztworu w THF, cienkiej warstwy oraz proszku; dł. fali wzbudzenia wynosiła 370 nm.

W roztworze azyny **2** w tetrahydrofuranie widzimy podwójną emisję promieniowania pochodzącą od formy enolowej (415 nm) i ketonowej (590 nm) z wyraźnym przesunięciem stanu równowagi w stronę formy ketonowej. W roztworze w formie enolowej cząsteczka traci dużą część zaabsorbowanej energii na ruchy cząsteczkowe, tj. obroty wokół wiązania N-N. W ciele stałym mamy natomiast wyłącznie emisję pochodzącą z formy ketonowej, ponieważ cząsteczka ma ograniczone możliwości utraty energii na sposób bezpromienisty (możliwość obrotu wokół wiązania N-N została zahamowana), w związku, z czym większość zaabsorbowanej energii jest oddawana na sposób promienisty w postaci fluorescencji z niższej energetycznie formy ketonowej.

Podsumowując, azyny aldehydu salicylowego wykazują efekt wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), którego konsekwencją jest występowanie tautomerii keto-enolowej. ESIPT z kolei uznawany jest za jeden z mechanizmów odpowiedzialnych za efekt wzmocnienia emisji indukowanej agregacją cząsteczek (AIE). Maksimum absorpcji i emisji w azynach jest zależne od rozpuszczalnika: dla polarnych rozpuszczalników można zaobserwować dwa pasma emisji, jedno mniej intensywne pochodzące od formy enolowej i drugie bardziej intensywne pochodzące od formy ketonowej. W przypadku niepolarnych, aprotycznych rozpuszczalników, jak i w ciele stałym obserwujemy tylko jedno pasmo emisji fluorescencji pochodzące od formy ketonowej, co zostanie szczegółowo omówione w dalszej części badań.

4.2. Pierwsze próby wytworzenia diody OLED z wykorzystaniem jednej z najprostszych pochodnych aldehydu salicylowego

Drugim aldehydem, którego użyłam do otrzymania symetrycznej azyny był aldehyd 2hydroksynaftylowy (**3**). Reakcja była analogiczna do tej z wykorzystaniem niepodstawionego aldehydu salicylowego i w jej wyniku otrzymałam symetryczną, fluorescencyjną azynę **4** z wydajnością 89% (*Schemat 2*). Związek ten jest znany w literaturze⁷⁴, ale ze względu na swoją intensywną fluorescencję posłużył mi, jako prototypowa struktura do testów nad potencjalnym wykorzystaniem azyn, jako warstw emisyjnych w diodach OLED.



Schemat 2. Ścieżka syntezy azyny 2.

Niestety, jak się szybko okazało, wprowadzenie układu naftalenowego do szkieletu azyny powoduje, że staje się ona bardzo słabo rozpuszczalna w popularnych rozpuszczalnikach organicznych wykorzystywanych w elektronice organicznej, a co za tym idzie, jej właściwości filmotwórcze również są gorsze. We współpracy z pracownikami Katedry Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej podjęłam próbę wykonania roztworowo warstw ze związku 4, które zostały naniesione na czyste podłoże kwarcowe oraz na warstwę pokrytą wcześniej poliwinylokarbazolem (PVK). PVK, czyli polimer półprzewodnikowy o wysokiej stabilności termicznej i chemicznej, który był wspomniany wcześniej, jako przykład wielkocząsteczkowego związku wykorzystywanego w diodach OLED, jest często wykorzystywanym polimerem w elektronice organicznej. PVK służy, jako matryca i pełni też funkcję warstwy transportującej dziury, stąd pomysł na jego wykorzystanie. Z racji tego, że oba materiały dają się rozpuszczać w tych samych rozpuszczalnikach postanowiłam wygrzać warstwę PVK powyżej jego Tg tj. w 250 °C przez pół godziny, czym starałam się ją zaprotegować przed rozpuszczeniem w trakcie nanoszenia warstw ze związku 4. Wyniki eksperymentu przedstawione na Rysunku 5 jasno wskazują na to, że na powierzchni PVK osadza się więcej molekuł związku 4, niż na czystym podłożu kwarcowym.


Rysunek 5. Widmo fotoluminescencji dla związku 4 naniesionego na podłoże kwarcowe pokryte PVK oraz niepokryte PVK.

Następnym krokiem było przygotowanie roztworu o odpowiednim stężeniu. Wydajność kwantowa fotoluminescencji dla roztworu wynosiła poniżej 1%, natomiast w cienkiej warstwie ciała stałego osiągnęła wartość 28,2%.

Pierwsza próba wykonania urządzenia została przeprowadzona dla następującej konfiguracji: ITO/PEDOT:PSS/PVK/4/TmPyPB/Ca/Al, gdzie warstwa PEDOT:PSS oraz PVK zostały naniesione roztworowo (spin-coating) natomiast związek 4, TmPyPB oraz elektrody zostały naparowane próżniowo (*Rysunek 6*). Poli(3,4-etylenodioksytiofen) i sulfonian polistyrenu (PEDOT: PSS) jest to mieszanina dwóch polimerów. Pierwszy składnik tej mieszaniny to sulfonowany polistyren, w którym część grup sulfonylowych jest zdeprotonowana i posiada ładunek ujemny. Drugim składnikiem jest poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT), który jest polimerem sprzężonym, niosącym ładunki dodatnie. Obie cząsteczki tworzą sól makrocząsteczkową. Kombinacja PEDOT:PSS tworzy półprzewodnik typu p, który jest wysoko ceniony ze względu na zdolność przewodzenia prądu elektrycznego. Dzięki nisko położonemu poziomowi HOMO, wysokiemu poziomowi energii trypletowej i grupom pirydynowym z niedoborem elektronów, TmPyPB jest szeroko stosowany, jako warstwa transportująca elektrony i materiał warstwy blokującej dziury w organicznych urządzeniach elektronicznych. Wapń i glin pełnią natomiast funkcję katody.



Rysunek 6. Schemat diody z wykorzystaniem związku, 4 jako emitera.

Wynik tego eksperymentu pokazuje, że diody zaczęły pracować przy wysokich napięciach (przekraczających 10 V) i szybko się przepalały, a prąd płynący przez diodę był relatywnie niski (rzędu kilku mA), co może sugerować, że sumarycznie diody miały za dużą grubość. Urządzenie OLED nie było stabilne w polu elektrycznym, jego napięcie włączenia było równe 11 V, wydajność prądowa była poniżej 1 cd/A, a maksymalna luminancja dochodziła do zaledwie 20 cd/m². Pełna charakterystyka urządzenia nie była możliwa ze względu na szybkie zwarcie przy zwiększaniu przyłożonego napięcia. Druga możliwą przyczyną niesatysfakcjonujących rezultatów może być zbyt gruba warstwa emisyjna, urządzenie nie zostało zoptymalizowane pod względem grubości, związek także krystalizował podczas nanoszenia na podłoże, a właściwości filmotwórcze przez powlekanie wirowe były niezadowalające ze względu na jego słabą rozpuszczalność w szerokim zakresie badanych rozpuszczalników. Wstępne wyniki dla symetrycznej pochodnej przyczyniły się do dalszych prób, czyli syntezy pochodnych wzbogaconych w łańcuchy alkoksylowe celem poprawienia rozpuszczalności oraz właściwości filmotwórczych otrzymywanych związków organicznych.

4.3. Symetryczne azyny aldehydu salicylowego zawierające podstawniki alkoksylowe

Obecność łańcuchów alkoksylowych przyłączonych do głównego rdzenia odgrywa ważną rolę w samoorganizacji cząsteczek poprzez regulację upakowania molekularnego w warstwie i wpływ na rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Te cechy są niezbędne do badań właściwości fotofizycznych i aplikacyjnych.^{75,76,77} Zmiana długości

⁷⁵ X. Song, H. Yu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Miao, K. Ye, Y. Wang, A luminescent benzothiadiazole-brigding bis(salicyladiminato)zinc (II) complex with mechanochromic and organogelation properties, *Dalton Transaction*, **2018**, 47, 6146–6155

⁷⁶ X. Song, H. Yu, Y. Zhang, Y. Miao, K. Ye, Y. Wang, Controllable morphology and self-assembly of onedimensional luminescent crystal based on alkyl-fluoro-substitued dithienophenazines, *Crystal Engineering Communication*, **2018**, 20, 1669-1678

⁷⁷ J. A. Adamczyk, K. Zielonka, S. Kotarba, J. Saramak, I. Glowacki, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, Photophysical properties of novel fluorescent thin solid layers based on the Aggregation Induced Emission of alkoxy-substituted salicylaldehyde azines, *Journal of Luminescence*, **2021**, *229*, e117668

łańcuchów alkilowych jest najłatwiejszą strategią do regulacji samoorganizacji cząsteczek, np. krótkie łańcuchy alifatyczne tworzą małą zawadę steryczną i sprzyjają odziaływaniom $\pi - \pi$ między sąsiednimi pierścieniami aromatycznymi, co z kolei wpływa na niekorzyść AIE. Zastosowanie oprócz liniowych łańcuchów, także tych rozgałęzionych może znacząco wpływać na właściwości cienkiej warstwy ciała stałego. Rozgałęzione łańcuchy alkilowe zazwyczaj mają zupełnie inne właściwości (np. temperatura topnienia, lepkość, gęstość) od ich liniowych odpowiedników.

Podczas kolejnego etapu badań zsyntezowałam 6 aldehydów z wykorzystaniem reakcji substytucji nukleofilowej S_N2 na grupie hydroksylowej (*Schemat 3*). Substratem w syntezie tej grupy związków był aldehyd 4-hydroksysalicylowy (**5**), który poddałam reakcji z odpowiednim bromkiem alkilowym, w obecności zasady (K₂CO₃ lub Cs₂CO₃), otrzymując aldehydy **6-11**. Rozpuszczalnikiem w tej reakcji był aceton, rozpuszczalnik polarny, aprotyczny przyspieszający zachodzenie reakcji typu S_N2. Mieszaninę reakcyjną ogrzewałam od 24 do 96 godzin w temperaturze 60 °C. *Tabela 1* zawiera wzory strukturalne związków **6-11**, aldehydów **12-14** dostępnych komercyjnie wykorzystywanych do syntezy symetrycznych azyn oraz przykładowego produktu ubocznego, czyli aldehydu dipodstawionego **15**.



Schemat 3. Ścieżka syntezy podstawionych aldehydów 6-11 i 15.

Nr związku	Wzór strukturalny aldehydu	Wydajność [%]
6	H ₃ C	62
7	H ₃ C	48
8	H ₃ C	50
9	H ₃ C - OH	29
10	H ₃ C-CH ₃	29
11	H ₃ C-O-OHO H ₃ C-O	28
12	H ₃ C OH	-*



^{*}aldehyd dostępny handlowo

Analizując *Tabelę 1* można zauważyć, że synteza niektórych aldehydów przebiegała ze stosunkowo niską wydajnością. Przyczyną, może być fakt, że w mieszaninie poreakcyjnej obok produktu głównego obserwuje się także produkt uboczny, czyli dipodstawiony aldehyd (w przypadku aldehydu **10** był to związek **15**). Związek ten jest produktem niepożądanym ale niestety próby optymalizacji tej reakcji nie pozwoliły wyeliminować go całkowicie.

Następnie z wykorzystaniem zsyntezowanych aldehydów **6-11**, **15** oraz dostępnych komercyjnie aldehydów **12**, **13** i **14** zsyntezowałam 10 symetrycznych azyn **16-25** według wcześniej opisanej ogólnej metody syntezy azyn aldehydu salicylowego. W *Tabeli 2* przedstawiłam struktury otrzymanych azyn wraz z wydajnościami i temperaturami topnienia.

Tabela	2
--------	---

Nr	Wzór strukturalny azvny	Wydajność	T.top
związku	······································	[%]	[°C]
16	OH N-N HO H ₃ C	78	160.8 - 161.1
17		62	164.3 - 165.0
18	$H_{3}C$	←СН₃	152.3 - 152.7
19		69	100.2 - 100.5
20		70	177.0 - 178.1
21		78	160.1 - 161.2



*nie zmierzono t.t.

Azyny 16-24 cechują się intensywną, zieloną fluorescencją w ciele stałym (naświetlanie lampą o długości fali 365 nm), natomiast azyna 25 nie wykazuje fluorescencji w podobnych warunkach. *Rysunek 7* przedstawia zdjęcia azyn 20 i 25 w postaci proszku, które zostały oświetlone lampą UV o długości fali 365 nm. Nie jest to żadnym zaskoczeniem, że dla związku 25 nie obserwuje się fluorescencji, ponieważ występowanie zjawiska AIE jest uwarunkowane tworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego powodującego zahamowanie rotacji w cząsteczce oraz występowanie zjawiska ESIPT. W przypadku aldehydu 15, a w konsekwencji też azyny 25, grupa hydroksylowa w pozycji *orto* została zablokowana przez grupę alkilową, wskutek czego niemożliwe jest utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego między atomami tlenu i azotu. Dlatego aldehyd 15 jest produktem niepożądanym, gdyż prowadzi do powstawania związków, które nie wykazują fluorescencji w ciele stałym.



Rysunek 7. Zdjęcia przedstawiające azyny **20** i **25** w postaci proszków obserwowane w świetle widzialnym (na górze) oraz w UV (365 nm) (na dole).

Z literatury wiadomo, że związki organiczne posiadające długie łańcuchy alkilowe wykazują zdolność do samoorganizacji w cienkiej warstwie ciała stałego. Podczas praktyk w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej (Bionanopark Łódź sp. z. o. o) przetestowałam wszystkie zsyntezowane azyny pod kątem ich właściwości filmotwórczych (wybrałam najlepszy rozpuszczalnik, dokonałam optymalizacji warunków nanoszenia cienkiej warstwy, zbadałam otrzymane warstwy z wykorzystaniem mikroskopu metalograficznego). W tym celu w pierwszym etapie sprawdziłam rozpuszczalność związków w popularnych rozpuszczalnikach organicznych, polarnych takich jak aceton, acetonitryl, dichlorometan, dimetyloformamid, tetrahydrofuran oraz w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak chloroform, chlorobenzen czy toluen. Azyny alkoksylowe wykazywały bardzo dobrą rozpuszczalność we wszystkich wymienionych rozpuszczalnikach, jednak przy tworzeniu cienkiej warstwy ważnym aspektem jest także temperatura wrzenia danego rozpuszczalnika, ponieważ ma ona wpływ na szybkość jego odparowywania w trakcie tworzenia cienkiego filmu na powierzchni podłoża. Stąd też rozpuszczalniki można podzielić na niskowrzące i wysokowrzące (Tabela 3) i zbadać wpływ tego parametru na tworzenie amorficznej, cienkiej warstwy ciała stałego.

Tabela 3

Dognuszczolnik organiegny	Temperatura
Kozpuszczaniik organiczny	wrzenia [°C]
dichlorometan (DCM)	40
aceton	56
chloroform	61,1
tetrahydrofuran (THF)	66
acetonitryl (MeCN)	82

toluen	110
chlorobenzen	131,7
dimetyloformamid (DMF)	153

Podczas badań nad tworzeniem cienkich warstw ciała stałego wykorzystałam popularne techniki nanoszenia cienkiego filmu, tj. drop-casting, czyli metodę nanoszenia kropli, spincoating (Spincoater QUICK START WS-650), czyli metodę wirującego podłoża oraz nanoszenie próżniowe, czyli metodę próżniowego osadzania materiału. Pierwsze dwie metody są to metody roztworowe, a napylanie próżniowe to metoda, w której materiał do badań ma postać ciała stałego. Oprócz tych konwencjonalnych metod, podjęłam także próby nanoszenia cząsteczek związków chemicznych (w postaci atramentu) z wykorzystaniem drukarki strumieniowej LP50 "PiXDRO, Meyer Burger". Spośród popularnych rozpuszczalników organicznych do badań wybrałam chloroform z grupy rozpuszczalników niskowrzących oraz toluen z grupy rozpuszczalników wysokowrzących (wybór determinowany był najlepszą rozpuszczalnością badanych związków w wybranych rozpuszczalnikach).

Do badania morfologii otrzymanych warstw wykorzystałam mikroskop metalograficzny OLYMPUS GX71 (*Rysunek 8*), który cechuje się dużym powiększeniem od 5-100 razy oraz wieloma technikami mikroskopowymi (w układzie odwróconym: w polu jasnym (BF), w polu ciemnym (DF), w kontraście interferencyjnym DIC, w prostej polaryzacji (SP), we fluorescencji (F_UV); w świetle przechodzącym: w polu jasnym, w kontraście interferencyjnym DIC), z wykorzystaniem których można badać powstałe warstwy.



Rysunek 8. Mikroskop metalograficzny OLYMPUS GX71.

O ile tworzenie cienkich warstw metodą kropli jest stosunkowo proste, ponieważ przygotowany roztwór nanosi się przy pomocy pipety na przygotowane podłoże i czeka, aż rozpuszczalnik odparuje, o tyle wykorzystanie techniki wirującego podłoża wymaga czasami optymalizacji warunków nanoszenia. Do podstawowych parametrów, które wymagają optymalizacji należą: prędkość obrotów na minutę (rpm), czas obracania (t [s]) oraz przyspieszenie (acl). W *Tabeli 4* pokazałam przykładowe wyniki optymalizacji dla związku **22**, w chloroformie (rmp=750, acl=150, czas zmienny).

Tabela 4





Z powyższej tabeli jasno wynika, że najlepszą warstwę otrzymałam dla czasu 30 sekund (podłoże jest jednolicie pokryte), w porównaniu z pozostałymi warstwami, gdzie np. przy 40 sekundach widać przerwy w ciągłości warstwy, czy przy 59 sekundach, gdzie związek zaczął krystalizować na podłożu. Optymalnymi warunkami dla nanoszenia większości warstw okazały się parametry wynoszące odpowiednio 750 rpm, 30s, 150 acl.

Dzięki różnorodnym technikom mikroskopowym można dokładnie zaobserwować morfologię wytworzonej, cienkiej warstwy, np. przy wykorzystaniu ciemnego pola, które polega na bocznym oświetleniu próbki, widoczne są elementy o większych rozmiarach, np. kryształy, z kolei fluorescencja doskonale pokazuje pokrycie podłoża oraz barwę luminescencji danego materiału. W *Tabeli 5* przedstawiłam przykładowe zdjęcia dla próbki związku **17**, czyli

azyny podstawionej łańcuchem alkilowym zawierającym 10 atomów węgla z wykorzystaniem różnych technik mikroskopowych.

Tabela 5

Czyszczenie powierzchni za pomocą plazmy (O₂, 80 %, 1050 s), 1000 rpm, 30 s, 700 acl, powiększenie x50



Przyglądając się zdjęciom z *Tabeli 5* widać, że związek **17** załamuje światło, posiada w warstwie elementy "wystające", wykazuje zieloną fluorescencję oraz w znacznym stopniu pokrywa podłoże. O ile pokrycie podłoża jest bardzo pożądaną cechą, to kryształy na powierzchni warstwy mogą mieć negatywny wpływ na dalsze wykorzystanie np. w diodach OLED.

Wracając do technik nanoszenia warstw w *Tabeli 6* na przykładzie pochodnej **16** przedstawiłam porównanie trzech metod, dzięki którym można otrzymać cienkie filmy ciała stałego.

Tabela 6

Kropla, chloroform, 5 mg/ml, technika F-UV x20





Spin-coating, chloroform, 5 mg/ml, technika F_UVx50,

Kropla, toluen, 5 mg/ml, technika F_UV

x20

Aktywacja podłoża hydrofilowo za pomocą plazmy (O2, 80 %, 1050 s), parametry nanoszenia: 1000 rpm, 30 s, 700 acl,



Napylanie próżniowe, technika F_UV x50

Parametry: t. sublimacji: 86-87 °C, ciśnienie sublimacji: 2*10-6 mbar, szybkość napylania: 0,1-0,3 Å/s, grubość warstwy: 52,3 nm



Jak wynika z *Tabeli 6*, technika drop-castingu jest najmniej dokładną z technik. Istotną wadą tej techniki jest tworzenie się tzw. pierścienia "coffee ring" na brzegach kropli, gdzie można zaobserwować największe stężenie związku. Porównując rozpuszczalniki w metodzie kropli obserwujemy, że powolne odparowywanie rozpuszczalnika (toluen będzie wolniej odparowywał niż chloroform) sprzyja samoorganizacji cząsteczek i powstawaniu bardziej jednolitej warstwy. W przypadku alkoksy-podstawionych azyn aldehydu salicylowego napylanie próżniowe okazało się najlepszą metodą na wytworzenie cienkich warstw ciała stałego.

Bardzo często związki organiczne zawiesza się w matrycy polimerowej, w celu poprawy właściwości filmotwórczych i przewodzących. Podczas badań wykonałam także eksperyment polegający na dodatku polimeru PVK do roztworu, a w *Tabeli 7* przedstawiłam wynik próby dla związków **16-22**.

Tabela 7

Nr związku	Napylanie próżniowe	Spin-coating 5 mg/ml CHCl3, F-UV x10 750 rpm, 30s, 150 acl	Spin-coating (seria z PVK) F-UV x10 5 mg/ml 1,2 DCB + 0,030 ml PVK+ 0,002 CHCl ₃
2			
16	77		
17			
18			



Układy typu gość-gospodarz, gdzie do polimeru odpowiadającego za tworzenie jednolitej warstwy (gospodarz) dodaje się odpowiedni emiter (gość) to bardzo często pojawiające się modele w elektronice organicznej. Gospodarz powinien mieć przerwę energetyczną szerszą niż domieszka, w związku z tym dziura, elektron lub oba nośniki ładunku zostają uwięzione na centrum emisyjnym i prawdopodobieństwo powstania ekscytonu, a w konsekwencji również rekombinacja promienista znacząco wzrośnie. Umieszczenie niewielkiej ilości emitera w matrycy (typowo 1-10%) zapobiega wygaszaniu koncentracyjnemu, które jest przyczyną zmniejszenia emisji światła. Warto zauważyć, że istnieje szczególna klasa emiterów, która wykazuje odwrotne zachowanie, tj. poprawę intensywności światła wraz ze wzrostem koncentracji – są to emitery indukowane agregacją (AIE), do których właśnie należą badane przez mnie azyny aldehydu salicylowego. Z *Tabeli 7* wynika jednak jednoznacznie, że dodatek domieszki z PVK do roztworu azyny ma niekorzystny wpływ na formowanie cienkiej warstwy ciała stałego. Ponadto można wysnuć wniosek, że zarówno metody roztworowe jak

i naparowywanie próżniowe nadają się do wytwarzania cienkich filmów na powierzchni nośnika (np. szkło, kwarc, folia). Choć technologia naparowywania próżniowego wydaje się być bardziej dokładna, to jednak w dalszej części skupię się w większej mierze na metodach roztworowych, głównie ze względu na wysokie koszty związane z nanoszeniem cząsteczek w postaci ciała stałego.

W *Tabeli 8* zestawiłam z kolei przykładowe warunki procesu napylania dla związków **2** i **16-22**.

	Temperatura	Ciśnienie	Szybkość	Napylona
Nr	sublimacji	sublimacji	napylania	grubość
związku	[°C]	[mbar]	[Å/s]	[nm]
2	54-60	5*10-6	0,2-1,0	100
16	86-87	2*10-6	0,1-0,3	52,3
17	129-130	3*10-6	0,8	153,5
18	135-137	2*10-6	0,1-0,3	50,5
19	94-96	4*10-6	0,3-0,4	50,1
20	102-105	2*10-6	5,20-9,70	120
21	96-98	2*10-6	0,2-0,8	42,7
22	94-95	5*10-6	0,3-0,6	100

Tabela 8

Jak widać, mimo podobnej struktury chemicznej każdy związek potrzebuje innych warunków i parametrów procesu, a ponadto napylana warstwa nie zawsze ma taką samą grubość, co znacznie wpływa na późniejsze prawidłowe działanie diody OLED.

Techniki mikroskopowe pozwalają w dużej mierze określić morfologię otrzymanej warstwy, jednak, jeżeli chcemy dokładnie sprawdzić co znajduje się na powierzchni badanego materiału, to warto skorzystać ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), dzięki któremu osiągamy powiększenia rzędu 20 000 razy. *Tabela 9* pokazuje warstwy otrzymane metodą roztworową i termiczną wykonane z wykorzystaniem mikroskopu SEM dla związków **16-22**.

Tabela 9





20 (naparowywanie termiczne)

20 (spin-coating)



21 (naparowywanie termiczne)

21 (spin-coating)



22 (naparowywanie termiczne)



22 (spin-coating)



Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że dzięki większej kontroli procesu osadzania, warstwy otrzymane metodą naparowywania próżniowego są w większości przypadków bardziej jednorodne w porównaniu z warstwami otrzymanymi w procesach roztworowych. Z drugiej strony, warstwy otrzymane metodami roztworowymi wykazują wyraźną tendencję do agregacji materiału w procesie ciągłego tworzenia cienkiego filmu, co powoduje jednorodność otrzymanej warstwy. Jednorodność naniesionego materiału to cecha niezwykle pożądana dla związków wykazujących AIE ze względu na możliwość uzyskania dobrych parametrów bazujących na nich urządzeń OLED. Obydwie techniki nanoszenia materiałów na podłoże potwierdziły zdolność większości badanych związków (wyjątek stanowi związek 22, w przypadku, którego w obydwu metodach widać kryształy na powierzchni warstwy) do tworzenia warstwy zarówno metodą roztworową, jak i poprzez napylanie. Większość warstw wykazuje strukturę polikrystaliczną, wyraźnie widoczną zwłaszcza w mikroskali (SEM).

W oparciu o wynik indywidualnych właściwości każdego ze związków, cząsteczki **16** i **21** posłużyły do przygotowania dwóch prototypowych tuszy przeznaczonych do druku strumieniowego, z wykorzystaniem drukarki strumieniowej LP50 "PiXDRO" firmy Meyer Burger. Druk atramentowy jest obecnie szeroko stosowany w produkcji urządzeń elektronicznych. Jest to jedna z najbardziej obiecujących, przyszłościowych metod przemysłowej produkcji cienkich warstw organicznych. Do zalet technologii druku należy przede wszystkim niskie zużycie drogich związków organicznych oraz stosunkowo duża szybkość wytwarzania warstw. Związki **16** i **21** są izomerami konstytucyjnymi. Oba związki charakteryzują się 6 atomami węgla umieszczonymi w podstawniku –OR, różni je tylko struktura podstawników, tj. **16** jest liniowa, a **21** rozgałęziona. Eksperyment skupiał się na testach różnych kombinacji stężeń atramentu, rozpuszczalników, postępowania z podłożem przed drukowaniem, rozdzielczości i szybkości drukowania. W *Tabeli 10* przedstawiłam zdjęcia z procesu drukowania dla związku **16** i **21**.

Tabela 10



F_UV x20, atrament: 5 mg 16 lub 21, 9 ml toluenu, 2 ml P8, 0,5 ml CHCl₃

W przypadku związku **16**, najwyższej jakości cienkie warstwy otrzymano z tuszu zawierającego toluen jako rozpuszczalnik, nadrukowanego na podłożu szklanym aktywowanym plazmą tlenową oraz zanurzonym (na 12 godzin) w toluenie. Podobnej jakości cienką warstwę otrzymano dla związku **21**. Co prawda organiczne materiały półprzewodnikowe nie dorównują jeszcze klasycznym półprzewodnikom nieorganicznym pod względem właściwości elektrycznych, ale mają zdolność formowania cienkich i elastycznych warstw na dużych powierzchniach, wytwarzanych również z roztworu. Właściwość ta powoduje, że mogą być stosowane do wytwarzania elementów oraz urządzeń elektronicznych także metodami drukarskimi.

Dla prawidłowego zaprojektowania urządzeń OLED ważnymi parametrami są odpowiednie poziomy energii warstw aktywnych HOMO/LUMO. W tym celu, podczas praktyk w Bionanoparku w Łodzi przeprowadziłam obliczenia teoretyczne, które miały przede wszystkim trzy cele: optymalizację geometrii stanu podstawowego, znalezienie związków o dużej barierze energetycznej (Eg) oraz określenie możliwości przenoszenia ładunku przez daną cząsteczkę. Obliczenia przeprowadziłam za pomocą programów Gaussian 16 oraz

SCIGRESS 3.2.2. ^{78,79} Do optymalizacji struktur w programie Gaussian 16 wykorzystałam teorię funkcjonału gęstości zależnej od czasu (TDDFT)⁸⁰ z metodą B3LYP^{81,82} w podstawowym zbiorze 6-31G(d,p). Obliczenia cząsteczek organicznych tą metodą są bardzo częste. Program SCIGRESS był używany natomiast z metodą B88PW91 i VWN w zestawie podstawowym DZVP.^{83,84}Symulowane geometrie otrzymanych związków zoptymalizowałam w próżni. Dane dotyczące poziomów HOMO/LUMO i bariery energetycznej (Eg) zebrałam w *Tabeli 11*.

	G	aussian 16				SCIG	RESS		
Nr związku	TD B3	LYP/6-31G((d,p)	B88	PW91/DZV	P	V	WN/DZVP	
	номо	LUMO	Eg	номо	LUMO	Eg	номо	LUMO	Eg
	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]
16	-5.16	-1.99	3.17	-4.96	-2.66	2.30	-5.17	-2.94	2.23
17	-5.16	-1.99	3.17	-5.53	-2.66	2.87	-5.16	-2.92	2.24
18	-5.16	-1.99	3.17	-4.95	-2.65	2.30	-5.17	-2.96	2.21
19	-5.17	-2,00	3.17	-4.97	-2.68	2.29	-5.17	-2.94	2.23
21	-5.13	-1.97	3.16	-4.93	-2.64	2.29	-5.11	-2.89	2.22
21	-5.18	-2.01	3.17	-4.97	-2.68	2.29	-5.17	-2.95	2.22
22	-5.24	-2.06	3.18	-5.05	-2.73	2.32	-5.23	-2.98	2.25

Tabela 11

⁷⁸ A.D. McLean, G.S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *Journal of Chemical Physics*, **1980**, *72*, 5639–5648

⁷⁹ N. Marchand, P. Lienard, H. Siehl, H. Izato, Applications of molecular simulation software SCIGRESS in industry and university, *Fujitsu Scientific & Technical Journal*, **2014**, *50*, 46–51

⁸⁰ E. Runge, E.K.U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, *Physical Review Letters*, **1984**, *52* (12), 997–1000

⁸¹ A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour, *Physical*. *Review*, **1988**, *38* (6), 3098–3100

⁸² C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, **1988**, *37* (2), 785–789

⁸³ S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Science Publishing*, **1980**, *58* (8), 1200–1211

⁸⁴ A.C. Scheiner, J. Baker, J.W. Andzelm, Molecular energies and properties from density functional theory: exploring basis set dependence of Kohn—sham equation using several density functionals, *Journal of Computational Chemistry*, **1997**, *18* (6), 775–795

Obliczenia wykonane programem SCIGRESS i metodą B88PW91/DZVP wykazały duże odchylenia w wartościach bariery energetycznej w granicach od 2,29 eV do 2,87 eV, dlatego przeprowadziłam symulacje dla innego potencjału -VWN, dla którego wyniki były bardziej zbliżone i wynosiły 2,21-2,25 eV. W celu ostatecznej weryfikacji wyników zdecydowałam się na wykorzystanie znacznie popularniejszego oprogramowania Gaussian. Obliczenia z Gaussiana 16 wykazały, że Eg badanych cząsteczek wynosi od 3,16 eV do 3,18 eV. Tym samym potwierdziłam niewielkie różnice w przerwie energetycznej badanych związków w zależności od struktury chemicznej. Pomimo różnic w obu metodach obliczeń, uzyskane poziomy HOMO/LUMO oraz wartości Eg wskazują na możliwość wykorzystania tych związków jako emitery w diodach OLED. Określenie Eg jest szczególnie ważne, aby odpowiednio dopasować różne warstwy w projektowanym, organicznym urządzeniu elektronicznym. Kontury orbitalu molekularnego (MO) dla cząsteczki **16** przedstawiłam na *Rysunku 9*. Orbital molekularny pokazuje rozkład gęstości elektronowej dla poszczególnych poziomów energetycznych i można z niego wywnioskować, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu znajduje się w rdzeniu azyny.



Rysunek 9. Orbitale molekularne dla związku 16.

Rodzaje przejść energetycznych pomiędzy poszczególnymi poziomami LUMO/HOMO, LUMO/HOMO-1 i LUMO/HOMO-4 dla cząsteczki **16** zebrałam w *Tabeli 12*. Tabela zawiera również przerwy energetyczne (Eg) i odpowiadające im długości fal.

Tabela 12

LUMO/HOMO	LUMO/HOMO-1	LUMO/HOMO-4
$\pi_{3}^{*}(CNNC) + \pi_{5}^{*}(Ph)$	$\pi_3^*(\text{CNNC}) + \pi_5^*(\text{Ph})$	$\pi_{3}^{*}(CNNC) + \pi_{5}^{*}(Ph)$
Eg: 3,17 eV ↑ 390 nm	Eg: 4,05 eV ↑ 306 nm	Eg: 4,64 eV ↑ 267 nm
$n^{\pi}(O') - \pi_3(Ph) - \pi_1(CNNC)$	$n^{\pi}(O') - \pi_3(\mathbf{Ph})$	σ (CNNC)- n^σ(N)- n ^σ (O')

Okazuje się, że tylko przejście LUMO/HOMO występuje przy około 390 nm i mieści się w zakresie widma światła widzialnego (380-740 nm). Pozostałe przejścia nie będą zauważalne z teoretycznego punktu widzenia.

Badania nad absorpcją i emisją związków chemicznych wykonywałam we współpracy z Katedrą Fizyki Molekularnej na Politechnice Łódzkiej. Widma absorpcyjne badanych związków **16-22** w roztworze (THF) przedstawiłam na *Rysunku 10*.



Rysunek 10. Znormalizowane widma absorpcji i fotoluminescencji dla azyn 16-22 ($\sim 10^{-5}$ M, THF).

Wszystkie widma absorpcji są do siebie podobne. Dla każdego przypadku można wyróżnić szerokie pasma absorpcji w zakresie krótkofalowym (290-320 nm) oraz pasmo strukturalne (350-395 nm) z trzema maksimami przy około 355, 370 i 390 nm. Maksima absorpcji, w szczególności pasmo długich fal, można przypisać przejściu n– π^* lub π - π^* tautomeru enolowego. Widma emisyjne wszystkich badanych związków również wyglądają podobnie. Wzbudzenie długością fali odpowiadającej maksimum absorpcji tautomeru enolowego prowadzi do powstania szerokiego pasma emisji (470-700 nm) z maksimum przy 530 nm. Jak

wykazały poprzednie badania, fluorescencja ma swoje źródło we wzbudzonym stanie singletowym tautomerów ketonowych, które powstają w wyniku ultraszybkiej reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) w początkowo wzbudzonych formach enolowych. ESIPT to proces ultraszybkiej fototautomeryzacji (w skali czasu poniżej pikosekundy) w stanie wzbudzonym, spowodowany występowaniem wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Azyna aldehydu salicylowego jest doskonałym przykładem cząsteczki wykazującej proces ESIPT (Rysunek 3). Poznanie właściwości fotofizycznych azyn w stanie stałym jest kluczowe dla oceny ich przydatności w zastosowaniach optoelektronicznych. Na podstawie badań wstępnych stwierdziłam, że pochodne aldehydu salicylowego wykazują zwiększenie intensywności fluorescencji w stanie stałym (zjawisko AIE). Rotacja między wiązaniem N-N jest zahamowana w stanie stałym, gdzie czasteczki są ściśle upakowane i tworzą agregaty. Formy ketonowe i enolowe azyn powstają procesie ESIPT, który jest możliwy dzięki występowaniu W wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Poniżej, na Rysunku 12 przedstawiłam widma absorpcji i emisji dla cienkiego filmu ciała stałego.



Rysunek 12. Znormalizowane widma absorpcji i fotoluminescencji dla cienkiej warstwy ciała stałego dla azyn **16-22**.

Widma absorpcyjne cienkich warstw wyglądają podobnie, można jednak wyróżnić między nimi pewne różnice. Szczególnie warto zwrócić uwagę na pojawiające się pasma w obszarze widzialnym, które mogą pochodzić od tworzących się agregatów (zwłaszcza dla **19** i **22**). Zakres emisji fotoluminescencji próbek **19**, **21**, **22** jest podobny (470-620 nm) z maksimum przy 520 nm, natomiast dla azyn **16**, **17**, **18** i **20** można zaobserwować dodatkowe maksimum przy 550 nm. Emisję tą możemy przypisać emisji wywołanej przez ESIPT z tautomeru

ketonowego, jednak np. dla związku **16** (*Rysunek 13*) możemy zaobserwować także emisję formy enolowej w roztworze (410 nm), która zanika w cienkiej warstwie i w proszku podobnie jak dla azyny salicylowej (*Rysunek 4*).



Rysunek 13. Znormalizowane widma absorpcji oraz fotoluminescencji dla azyny 16 w postaci roztworu, cienkiego filmu oraz proszku.

Porównując *Rysunek 13* z *R*ysunkiem 4 widzimy, że wprowadzenie grup alkoksylowych przesuwa równowagę keto-enolową na korzyść formy ketonowej w roztworze (dla azyny salicylowej **2** widać większy udział formy enolowej emitującej przy krótszej długości fali), co może być spowodowane zwiększoną gęstością elektronową i wpływem grup alkoksylowych na wiązania wodorowe w azynie. Rolą łańcuchów alifatycznych jest więc poprawa właściwości filmotwórczych azyn, jednak wpływają one również na wiązanie wodorowe, a co za tym idzie na procesy tautomeryczne. Dodatkowo, długość i rozgałęzienie podstawnika alkilowego wywierają wpływ na ułożenie cząsteczek w warstwie, co z kolei wpływa na właściwości fotofizyczne otrzymanych filmów ciała stałego.

Dla wszystkich azyn przeprowadziłam również pomiary wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY- ang. *Photoluminescence Quantum Yield*) i zebrałam je w *Tabeli 13*. Wydajność kwantowa fotoluminescencji to podstawowy parametr określający ilościowo efektywność procesu fotoluminescencji w materiale. Definiuje się ją jako stosunek liczby fotonów wyemitowanych do liczby fotonów pochłoniętych przez materiał. Innymi słowy, PLQY mierzy prawdopodobieństwo, że zaabsorbowany foton spowoduje emisję fotonu w wyniku luminescencji. Jak widać, PLQY wszystkich związków w postaci roztworu nie przekracza 1%. Tak niska wartość może być spowodowana swobodną rotacją pojedynczego wiązania N-N, które skutecznie hamuje proces AIE. Natomiast w ciele stałym swobodna rotacja

cząsteczek jest zablokowana, dzięki czemu występujący efekt AIE powoduje zwiększenie PLQY w cienkim filmie ciała stałego.

Tabela 13

Nr zwiazbu	PI	LQY [%]
INI ZWIĄZKU	roztwór	cienki film
16	<1	11,5
17	<1	11,3
18	<1	10,1
19	<1	14,5
20	<1	15,0
21	<1	9,2
22	<1	23,1

Materiały o niskich wartościach PLQY wykazują znaczne straty bezpromieniste, co może ograniczać ich praktyczną użyteczność.

Dla związków **16-22**, gdy były one dobrze zdyspergowane w roztworze THF, przeprowadziłam także badanie w mieszanym rozpuszczalniku woda/THF z różnymi frakcjami wody (fw%), podobnie jak zostało to pokazane dla azyny **2** (*Rysunek 2*). *Rysunek 11* przedstawia trzy przykładowe azyny **16**, **18**, **21**. Reszta zsyntetyzowanych azyn zachowywała się w ten sam sposób. Azyna aldehydu salicylowego, która jest całkowicie rozpuszczona w czystym rozpuszczalniku organicznym cechuje się słabą fluorescencją (fw=0%), natomiast intensywność emisji fluorescencji wzrasta wraz ze wzrostem udziału objętościowego wody, co wyraźnie wskazuje na efekt AIE.



Rysunek 11. Kuwety z roztworami azyn **16**, **18**, **21** w THF, do których dodano różnej objętości frakcje wodne.

Posiadając tak obszerną wiedzę na temat właściwości alkoksy-podstawionych azyn aldehydu salicylowego podjęłam próbę wytworzenia diody OLED z wykorzystaniem trzech wybranych pochodnych **16**, **19**, **21** ze względu na ich dobre właściwości filmotwórcze oraz akceptowalną PLQY w stanie stałym. Utworzenie jednolitej warstwy było najważniejszym kryterium doboru związku zapewniającego prawidłowy przepływ ładunku w urządzeniu. Chociaż azyny salicylowe mają wiele zastosowań, jak dotąd nigdy nie były testowane bezpośrednio jako warstwy emisyjne w diodach OLED.

Urządzenia zostały wykonane w laboratorium o wysokim stopniu czystości oraz w komorze rękawicowej na Politechnice Łódzkiej. Procedura wytwarzania była następująca: przygotowanie 100 nm ITO osadzonego na szklanym podłożu (czyszczenie i obróbka plazmowa), osadzanie PEDOT:PSS (35 nm) (HIL), PVK (10 nm) (HTL) oraz warstwy emisyjnej poprzez powlekanie wirowe (35 nm). Ostatni krok polegał na naparowaniu próżniowym katody (20 nm Ca i 100 nm Al). Na *Rysunku 14* przedstawiłam schemat urządzenia. Warstwy emisyjne zostały przygotowane z roztworów o stężeniu 5 mg/ml, naniesione metodą spin-coating (2000 obr/min/30 s).



Rysunek 14. Schemat diody OLED.

Diody na bazie 16, 19 i 21, jako warstw emisyjnych wykazywały następujące cechy:

 niezależnie od materiału emisyjnego, wszystkie wyprodukowane diody OLED wykazywały podobne zachowanie, którym było szybkie zanikanie luminescencji po przyłożeniu napięcia;

 zaobserwowany efekt był odwracalny, zaobserwowano to samo zachowanie za każdym razem, gdy napięcie było włączane i wyłączane.

Możliwym wyjaśnieniem jest to, że po przyłożeniu napięcia wzrost temperatury w warstwie emisyjnej (35 nm) spowodowany przepływem prądu może indukować przejście mezofazowe ⁸⁵, a takie przejście ułatwia ruch cząsteczek, co z kolei (w przypadku materiałów AIE) prowadzi do wygaszenia emisji i jednocześnie eliminuje związki tego typu (azyny symetryczne z długimi podstawnikami alkoksylowymi) do wykorzystania ich jako warstwy emisyjne w diodach OLED.

Podsumowując,

w wyniku modyfikacji aldehydu 4-hydroksysalicylowego z wykorzystaniem reakcji substytucji nukleofilowej otrzymałam 7 pochodnych (6-11 i 15) z czego 4 aldehydy są nowymi związkami (9-11 i 15).
wykorzystując aldehydy 6-15 jako substraty w reakcji addycji nukleofilowej do wodzianu hydrazyny otrzymałam 10 symetrycznych azyn aldehydu salicylowego, z czego 4 azyny (19-21 i 25) są nowymi związkami;

- z badań wynika, że obecność wolnej grupy hydroksylowej w pozycji 2 jest kluczowym elementem determinującym wykazywanie fluorescencji przez azyny aldehydu salicylowego (*Rysunek 7*), dla azyny 25, w której obydwie grupy hydroksylowe (w pozycji 2 i 4) zostały podstawione łańcuchem alkilowym nie obserwowano fluorescencji (przy naświetlaniu lampą o długości fali 365 nm);

- badania teoretyczne przeprowadzone za pomocą programów Gaussian 16 oraz SCIGRESS 3.2.2. pokazują, że bariera energetyczna między poziomami HOMO i LUMO dla azyn 16-22 mieści się w granicach 3,17 eV, dzięki czemu azyny można zaliczyć do półprzewodników organicznych, gęstość elektronowa poziomów HOMO i LUMO znajduje się w obrębie pierścienia aromatycznego bezpośrednio przy wiązaniu iminowym w związku z tym, ani długość łańcucha alkilowego, ani jego rozgałęzienie nie ma znaczącego wpływu na

⁸⁵ H.M. Kuo, Y.T. Hsu, Y.W. Wang, G.H. Lee, C. K. Lai, the π - π interactions enhanced in salicylaldimines and salicylaldazines, *Tetrahedron*, **2015**, *70* (40), 7729-7738

właściwości elektronowe azyn ani na kształt widm emisji i absorpcji tych związków. Łańcuchy alkilowej wpływają w dużej mierze na rozpuszczalność związków w rozpuszczalnikach organicznych oraz na organizację cząsteczek w cienkiej warstwie ciała stałego;

dla azyn 16 i 21 otrzymałam atramenty, które z powodzeniem wykorzystałam w metodzie druku natryskowago, który jest bardzo przyszłościową techniką otrzymywania cienkich filmów ciała stałego. Zalety druku głównie wynikają z niskich kosztów produkcji i możliwości nadruku na różnego rodzaju podłożach np. folii

- symetryczne azyny 16-22 dzięki obecności łańcuchów alkoksylowych w swej strukturze mają zdolność do formowania cienkich warstw ciała stałego metodami roztworowymi, co jest bardzo pożądaną właściwością związków w elektronice organicznej. Najlepszej jakości warstwy otrzymano dla azyn 16, 19 i 21 i to one zostały wykorzystane jako warstwy emisyjne w prototypach diod OLED.

4.4. Symetryczne azyny aldehydu salicylowego zawierające podstawniki aromatyczne lub heteroaromatyczne

Modyfikacje aldehydów salicylowych (oprócz podstawienia łańcuchami alkilowym) można uzyskać także z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Suzukiego, w wyniku której powstaje nowe wiązanie węgiel-węgiel. Wykorzystuje się w niej związki boroorganiczne i halogenki arylowe. Katalizowana jest kompleksami palladu na zerowym stopniu utlenienia. Mechanizm reakcji polega na oksydatywnej addycji halogenku do kompleksu palladu (0), dając w ten sposób kompleks palladu (II). Ulega on transmetalowaniu w obecności zasady.⁸⁶ W kolejnym etapie dochodzi do reduktywnej eliminacji prowadzącej do produktu końcowego i odtworzenia katalizatora. W przypadku syntezy docelowych aldehydów tą metodą wykorzystałam aldehyd 5-bromosalicylowy (**26**) jako halogenek oraz kwasy, bądź estry kwasów boronowych dostępne komercyjnie. Reakcję prowadziłam w atmosferze argonu z użyciem kompleksu tetrakis(trifenylofosfino)palladu (0). Rozpuszczalnikiem był suchy toluen, a zasadą wodny roztwór węglanu potasu. Całość ogrzewałam w temperaturze wrzenia przez 24 godziny (*Schemat 4*).

⁸⁶ F. Rizzo; F. Polo; G. Bottaro; S. Fantacci; S. Antonello; L. Armelao; S. Quici; F. Maran, From Blue to Green: Fine-Tuning of Photoluminescence and Electrochemiluminescence in Bifunctional Organic Dyes, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139*, 2060-2069



Schemat 4. Ścieżka syntezy aldehydów zawierających podstawniki aromatyczne lub heteroaromatyczne.

Po zakończeniu reakcji, aby pozbyć się zanieczyszczeń, mieszaninę poreakcyjną ekstrahowałam wodą i octanem etylu. Produkty oczyściłam na kolumnie chromatograficznej otrzymując w ten sposób nowe aldehydy **27-33** będące substratami do syntezy azyn, zarówno tych symetrycznych, jak i niesymetrycznych (*Rysunek 15*).





Jak widać na *Rysunku 15*, wydajności reakcji syntezy podstawionych aldehydów nie zawsze były wysokie, w związku z tym postanowiłam przeprowadzić analogiczną reakcję Suzukiego-Miyaury z wykorzystaniem ligandów azirydynowych. Jak już wspomniałam wcześniej, reakcja sprzęgania Suzukiego-Miyaury jest jednym z podstawowych narzędzi tworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel oraz wprowadzania dużych podstawników aromatycznych silnie wpływających na właściwości absorpcyjne i emisyjne związków organicznych. W niektórych przypadkach takie reakcje sprzęgania wymagają zastosowania bardzo aktywnego układu katalitycznego w celu uzyskania docelowych związków z dobrymi wydajnościami. Stosowanie różnych ligandów fosfinowych (nawet ligandów chiralnych)

w celu zwiększenia aktywności kompleksów palladu jest powszechną strategią w chemii materiałów.^{87,88} Nasza grupa badawcza ma pewne doświadczenie w projektowaniu i syntezie ligandów azirydynowych, dlatego zdecydowałam się na wykorzystanie w reakcji Suzukiego niedawno opisanych ligandów azirydynowo-fosfinowych. Wspomniane chiralne katalityczne układy heteroorganiczne wykazywały aktywność katalityczną w asymetrycznej reakcji Friedela-Craftsa indoli z β -nitrostyrenami⁸⁹, asymetrycznej reakcji cyklopropanowania Simmonsa-Smitha⁹⁰, asymetrycznej reakcji Mority-Baylisa-Hillmana⁹¹, polegającej na reakcji metylowinyloketonu z aldehydami aromatycznymi oraz w asymetrycznej wewnatrzcząsteczkowej transformacji Rauhuta- Curiera.⁹²

Rolą ligandów było stworzenie nowego układu katalitycznego o większej aktywności, w celu poprawy wydajności reakcji. *Rysunek 16* przedstawia wzory strukturalne ligandów azirydynowych **34-38** wykorzystanych do stworzenia układu katalitycznego z prekursorami palladowymi.



Rysunek 16. Wzory strukturalne ligandów azirydynowych 34-38.

⁹⁰ A. Buchcic-Szychowska, J. Adamczyk, L. Marciniak, A. M. Pieczonka, A. Zawisza, S. Leśniak, M.

Rachwalski, Efficient asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation and diethylzinc addition to aldehydes promoted by enantiomeric aziridine-phosphines, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968

⁸⁷ R. B. Bedford, S. L. Welch, Palladacyclic phosphinite complexes as extremely high activity catalysts in the Suzuki reaction, *Chemical Communications*, **2001**, 129-130

⁸⁸ A. N. Marziale, S. H. Faul, T. Reiner, S. Schneider, J. Eppinger, Facile palladium catalyzed Suzuki-Miyaura coupling in air and water at ambient temperature, *Green Chemistry*, **2010**, 12, 35-38

⁸⁹ A. Buchcic, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Asymmetric Friedel–Crafts alkylation of indoles catalyzed by chiral aziridine-phosphines, *Catalysts*, **2020**, *10* (9), 971

⁹¹ A. Buchcic-Szychowska, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Highly efficient asymmetric Morita-Baylis-Hillman reaction promoted by chiral aziridine-phosphines, *Catalysts*, **2022**, *12*, 394

⁹² A. Buchcic-Szychowska, S. Leśniak, M. Rachwalski, Chiral aziridine phosphines as highly effective promoters of asymmetric Rauhut-Currier Reaction, *Symmetry*, **2022**, *14*, 1631

W *Tabeli 14* zestawiłam wstępne wyniki optymalizacji reakcji w kierunku wyboru najlepszego z ligandów.

Tabela 14

Kwas boronowy	Ligand azirydynowy	Wydajność (%)
Fenylowy	-	43
Fenylowy	34	84
Fenylowy	35	79
Fenylowy	36	68
Fenylowy	37	73
Fenylowy	38	66

Jak wynika z *Tabeli 14*, reakcja sprzęgania w standardowych warunkach (Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃, toluen, t.wrz., 16 godz.) przebiega z wydajnością 43% dla kwasu fenyloboronowego jako substratu. Stworzenie nowego układu katalitycznego z ligandem **34** zwiększa wydajność reakcji prawie dwukrotnie, osiągając 84%. Do dalszych badań został więc wybrany ligand azirydyno-imino-fosfinowy zawierający ugrupowanie izopropylowe w pierścieniu azirydynowym **34**. W kolejnym kroku zoptymalizowałam warunki reakcji zmieniając odpowiednio: stosunek aldehydu 5-bromosalicylowego (**26**) do kwasu fenyloboronowego, rozpuszczalnik i zasadę. *Tabela 15* przedstawia wynik tej optymalizacji.

Tabela 15

26	Kwas fenyloboronowy	Zasada	Rozpuszczalnik	Prekursor Pd	Wydajność (%)
[mmol]	[mmol]				
1	0,9	2M K ₂ CO ₃	Toluen	Pd(PPh ₃) ₄	73
1	1,1	2M K ₂ CO ₃	Toluen	Pd(PPh ₃) ₄	69
1	2	2M K ₂ CO ₃	Toluen	Pd(PPh ₃) ₄	84
1	3	2M K ₂ CO ₃	Toluen	Pd(PPh ₃) ₄	68
1	2	2M K ₃ PO ₄	Toluen	Pd(PPh ₃) ₄	16

1	2	2M Cs ₂ CO ₃	Toluen	Pd(PPh ₃) ₄	56
1	2	K ₃ PO ₄	Dioksan	Pd(PPh ₃) ₄	74
1	2	2M K ₂ CO ₃	Dioksan	Pd(PPh ₃) ₄	75
1	2	2M K ₃ PO ₄	Dioksan	Pd(PPh ₃) ₄	77
1	2	2M Cs ₂ CO ₃	Dioksan	Pd(PPh ₃) ₄	71
1	2	2M K ₂ CO ₃	Toluen	Pd(OAc) ₂	Ilości śladowe
1	2	2M K ₂ CO ₃	Toluen	PdCl ₂	67
1	2	2M K ₂ CO ₃	Toluen	Pd(dba) ₂	74

Z *Tabeli 15* jednoznacznie wynika, że najlepsze warunki reakcji, prowadzące do największej wydajności reakcji osiągnęłam przy stosunku molowym substratów 1:2, z wykorzystaniem jako zasady 2M wodnego roztworu węglanu potasu oraz toluenu jako rozpuszczalnika. Jeżeli chodzi o prekursor palladowy to zdecydowanie związki posiadające pallad na zerowym stopniu utlenienia są bardziej wydajne w reakcji sprzęgania niż prekursory z palladem na drugim stopniu utlenienia. *Rysunek 17* przedstawia, jak zmienia się kolor układu katalitycznego dla ligandu **34** z prekursorem Pd(PPh₃)₄ w czasie. W przypadku pozostałych prekursorów, tj. Pd(Ac)₂ oraz Pd(dba)₂ nie zaobserwowałam znacznej zmiany barwy.



Rysunek 17. Układ katalityczny stanowiący 3% molowe reakcji (12,4 mg liganda **34**, 34,6 mg prekursora Pd(PPh₃)₄, rozpuszczone w 7 ml toluenu w czasie t=0s (po lewej) i t=1 godz. (po prawej).

Na *Rysunku 17* widać, że mieszanina zmienia kolor, co może świadczyć o powstawaniu nowego układu katalitycznego złożonego z palladu i ligandu azirydynowego. W celu

potwierdzenia tej tezy, wykonałam serię widm ³¹P-NMR, za pomocą których można potwierdzić miejsce wiązania się liganda w trakcie tworzenia kompleksu (*Rysunek 18*).



Rysunek 18. Widma ³¹P-NMR dla katalizatora palladowego, liganda **34,** kompleksu Pd(PPh₃)₄ + ligand **34** oraz [Pd₂(dba)₃] + ligand **34**.

Jak widać na *Rysunku 18*, sygnał grupy fosfinowej dla czystego katalizatora palladowego znajduje się przy wartości 24,99 ppm, natomiast sygnał od grupy fosfinowej liganda **34** obserwujemy przy -12,41 ppm. Po godzinie od zmieszania obydwu związków obserwujemy dodatkowy sygnał przy wartości 28,53 ppm, co sugeruje stworzenie nowego układu. Chcąc potwierdzić tworzenie nowego układu katalizator-ligand, zmieniłam prekursor palladowy na [Pd₂(dba)₃]. Ta część eksperymentu miała na celu sprawdzenie czy układ fosfinowy liganda **34** bierze udział w tworzeniu kompleksu. Na widmie oznaczonym symbolem [Pd₂(dba)₃] + ligand **34**, ponownie pojawia się ten sam sygnał przy wartości 28,53 ppm, co potwierdza tworzenie się nowego układu. Dodatkowo, powtórzenie eksperymentu po 20 minutach wykazało zwiększenie się ilości powstającego kompleksu przy sygnale 28,53 ppm. *Tabela 16* przedstawia porównanie wydajności reakcji sprzęgania krzyżowego dla wybranych kwasów boronowych, zarówno bez wykorzystania liganda azirydynowego (wartości w nawiasie), jak i z jego udziałem (wartości bez nawiasu).

Tabela 16

Wykorzystany kwas boronowy	Wydajność (%)		
Kwas fenyloboronowy	84 (43)		
Kwas 3-trifluorofenyloboronowy	55 (38)		
Kwas pirenobornowy	70 (31)		
Kwas difenyloamino-(4-fenylo) boronowy	37 (51)		
Kwas 4-trifluorofenyloboronowy	54 (41)		
Kwas 3-cyjanofenyloboronowy	24 (14)		
Ester pinakolowy kwasu karbazolo-9-(4- fenylo)boronowego	94 (47)		
Kwas tiofenoboronowy	0 (0)		

W większości przypadków, zastosowanie ligandów azirydynowych zwiększa ilość otrzymanego produktu, czasami nawet dwukrotnie (oprócz produktu **30**, gdzie wyższą wydajność otrzymano bez liganda). Jedynie przy zastosowaniu kwasu tiofenoboronowego w żadnym przypadku nie otrzymałam produktu. Wykorzystanie chiralnych ligandów wydaje się uzasadnione, głównie ze względów ekonomicznych, gdyż ligandy można otrzymać w szybki i stosunkowo łatwy sposób.

Podsumowując, dzięki wykorzystaniu ligandów azirydynowych jako katalizatorów znacząco podniosłam wydajność reakcji syntezy aromatycznych pochodnych aldehydu salicylowego, które są kluczowymi związkami wyjściowymi w syntezie docelowych układów azynowych.

Jako wątek poboczny, oprócz reakcji sprzęgania Suzukiego do swoich badań wykorzystałam również reakcję sprzęgania Buchwalda-Hartwiga pozwalającą z kolei na utworzenie nowego wiązania C-N, które mogłoby uatrakcyjnić aldehydy salicylowe pod względem ich możliwości aplikacyjnych, gdyż nowe wiązania C-N są bardzo pożądane w cząsteczkach chemicznych.⁹³

⁹³ M. Iglesias, A. Prieto, M. C. Nicasio, Well-Defined Allylnickel Chloride/N-Heterocyclic Carbene [(NHC)Ni(allyl)Cl] Complexes as Highly Active Precatalysts for C-N and C-S Cross-Coupling Reactions, Advanced Synthesis & Catalysis, 2010, 352, 1949 – 1954

Arylowanie amin nie jest prostą reakcją, ale z punktu widzenia chemika bardzo atrakcyjną, gdyż *N*-podstawione aryloaminy występują wśród biologicznie aktywnych produktów naturalnych, farmaceutyków oraz materiałów o zadanych właściwościach mechanicznych i elektrycznych⁹⁴. Niezależnie opracowane metody arylowania amin przez Johna F. Hartwiga i Stephena L. Buchwalda na samym początku opierały się na wykorzystaniu sprzęgania halogenku arylu z aminą w postaci związku aminocynoorganicznego, w obecności zasady i palladowego katalizatora, prowadzącego do utworzenia nowego wiązania C-N. Metoda ta jednak miała szereg wad, między innymi to, że związki aminocynoorganiczne są wrażliwe na temperaturę i hydrolizę. Reakcja Buchwalda-Hartwiga drugiej generacji zawierała więc szereg zmian m.in.:

– zmiana na wersję katalityczną,

- zastąpienie związku aminocynoorganicznego wolną aminą (1° lub 2°),

- zastosowanie silnej zasady.

Odpowiedni dobór liganda, katalizatora i rozpuszczalnika jest niezwykle istotny dla powodzenia reakcji. Wybór liganda zależy przede wszystkim od rodzaju i reaktywności halogenku arylowego: Br > OTf > I >> Cl. Najłatwiej dostępne i najtańsze chlorki arylowe stosowania bardziej reaktywnych, droższych ligandów. W reakcjach wymagają międzycząsteczkowych najczęściej stosuje się katalizatory palladowe takie jak tris(dibenzylidenoacetono)dipallad lub bis(difenylofosfino)ferrocenodichloropallad. Jeżeli chodzi o wybór rozpuszczalnika to w rozpuszczalnikach niepolarnych aromatycznych (toluen) szybciej zachodzi utleniająca addycja - etap decydujący o szybkości całego procesu, natomiast aprotyczne, polarne rozpuszczalniki (DMF, THF) hamują reakcje uboczne (β-eliminację wodoru).

Schemat 5 przedstawia przebieg reakcji Buchwalda-Hartwiga, z wykorzystaniem katalizatora palladowego, *tert*-butanolanu sodu jako zasady oraz toluenu jako rozpuszczalnika. Jako substraty wykorzystałam aldehyd 5-bromosalicylowy i difenyloaminę. Mieszanina reakcyjna była ogrzewana w temperaturze wrzenia przez 24 godziny. Tri-*tert*-butylofosfina w 1,0 M roztworze toluenu pełniła funkcję liganda.

⁹⁴ S. Urgaonkar, M. Nagarajan, J. G. Verkade, P(*i*-BuNCH2CH2)3N: An Effective Ligand in the

Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Bromides and Iodides, *Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 68, 452-459


Schemat 5. Synteza aldehydu 39, z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Buchwalda-Hartwiga.

Niestety, wbrew oczekiwaniom, pomimo podjęcia kilku prób reakcja przebiegała z bardzo słabą wydajnością wynoszącą 4%, więc postanowiłam zaprzestać dalszych zmagań i pracować z aldehydami, które zsyntezowałam do tej pory.

Posiadając bibliotekę aldehydów zawierających duże układy aromatyczne zajęłam się syntezą oraz analizą właściwości fizykochemicznych kolejnej grupy symetrycznych azyn. Struktury otrzymanych azyn wraz z wydajnościami i temperaturami topnienia przedstawiłam w *Tabeli 17*.

Nr	Wzór strukturalny azyny	Wydajność	T.top
związku		[%]	[°C]
40	OH HO	67	290,0 - 292,0

Tabela 17





W wyniku reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury otrzymałam 7 symetrycznych azyn aldehydu salicylowego. Wstawienie dużych układów aromatycznych do rdzenia azyny (niepodstawiona azyna salicylowa) powoduje znaczne zmiany w fluorescencji tych związków. Niepodstawiona azyna wykazywała fluorescencję barwy żółtej, podstawienie łańcuchów alkilowych przesunęło widmo emisji fluorescencji w kierunku koloru zielonego, natomiast duże układy aromatyczne spowodowały zmianę na kolor od pomarańczowego do czerwonego (przykładowe widmo emisji azyny **42** zostało pokazane na *Rysunku 26*). Niestety, jak się później okazało podstawienie dużych układów aromatycznych ma jedną, istotną wadę- azyny są słabo rozpuszczalne w popularnych rozpuszczalnikach organicznych np. *N,N*-Bis-5-pirenosalicylidenohydrazyna (**42**) okazała się praktycznie nierozpuszczalna. Problem był na tyle poważny, że dla azyny **42** nie udało się zarejestrować widma ¹³C-NMR. Aby sprawdzić możliwość tworzenia cienkich warstw, postanowiłam sporządzić roztwory dla azyn **40**, **42** i **43** i nanieść je roztworowo na podłoże kwarcowe. *Tabela 18* przedstawia zdjęcia cienkich warstw ciała stałego naniesionych metodą spin-coating oraz napylonych próżniowo, wykonanych z użyciem mikroskopu metalograficznego w technice fluorescencji.

Nr	Spin-coating 5mg/ml CHCl ₃ , F-UV x 50	Napylanie próżniowe
związku	750 rpm, 30s, 150 acl	F-UV x 50
40		20pm

Tabela 18



Z *Tabeli 18* wynika, że metoda roztworowa nie jest najlepszą techniką dla symetrycznych azyn zawierających w swej strukturze tylko ugrupowania aromatyczne i wynika to w głównej mierze z problemu doboru odpowiedniego rozpuszczalnika do przygotowania roztworu.

Podsumowując:

modyfikując aldehyd 5-bromosalicylowy z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury oraz Buchwalda-Hartwiga otrzymałam 8 aldehydów 27-33 i 39 z czego 4 aldehydy (28, 29, 33, 39) to nowe związki;

 wykorzystując ligandy azirydynowe 34-38 zsyntezowane wcześniej w naszym zespole dokonałam optymalizacji reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury, co wpłynęło na wzrost wydajności reakcji w przypadku 6 aldehydów; prawdopodobnie ligandy azirydynowe (zawierające ugrupowanie fosfinowe) wykazują
 powinowactwo do palladu (0) i łącząc się z nim tworzą nowy układ katalityczny;

- z wykorzystaniem aldehydów 27-33 jako substratów otrzymałam 7 symetrycznych azyn aldehydu salicylowego, z czego 3 azyny (41, 42 i 46) to nowe związki;

- symetryczne azyny aldehydu salicylowego wzbogacone o podstawniki aromatyczne i heteroaromatyczne okazały się związkami trudno rozpuszczalnymi w popularnych rozpuszczalnikach organicznych, co bardzo ogranicza ich możliwości aplikacyjne.

Zarówno symetryczne azyny posiadające podstawnik alkoksylowy, jak i te zawierające w swej strukturze duże układy aromatyczne posiadają szereg wad, które nie pozwalają na szersze wykorzystanie tych związków w zaplanowanych w pracy dziedzinach nauki. Posiadając szereg aldehydów postanowiłam w następnym etapie przejść do syntezy hydrazonów aldehydu salicylowego, z których w wyniku reakcji addycji nukleofilowej z odpowiednim aldehydem można otrzymać całą gamę niesymetrycznych azyn, które łączą w sobie zalety obydwu wspomnianych wcześniej układów azyn symetrycznych.

4.5. Hydrazony aldehydu salicylowego

Jak łatwo zauważyć, reakcja syntezy hydrazonów jest bardzo podobna do reakcji syntezy samych azyn, różnica polega właściwie w proporcjach użytego do reakcji aldehydu w stosunku do hydrazyny, gdzie w przypadku syntezy hydrazonów stosunek ten wynosi 1:1, a w przypadku azyn 2:1. Mechanizm obydwu reakcji opiera się na nukleofilowym przyłączeniu aminy/hydrazonu do grupy karbonylowej aldehydu i eliminacji cząsteczek wody.

Na *Schemacie* 6 przedstawiłam ścieżkę syntezy dla wszystkich hydrazonów. Reakcja addycji nukleofilowej polega na powstaniu jednego nowego wiązania iminowego C=N, z zachowaniem wolnej grupy aminowej, dzięki której możliwe będzie przyłączenie w kolejnych etapach drugiej cząsteczki aldehydu.



Schemat 6. Ogólny schemat syntezy hydrazonów salicylowych.

Należy podkreślić, że najważniejszą częścią tej pracy było otrzymanie czystych hydrazonów, ponieważ wszelkie zanieczyszczenia będą wpływać niekorzystnie na dalsze etapy syntezy docelowych związków chemicznych. Podczas badań podjęłam próby zsyntezowania hydrazonów ze wszystkich dostępnych aldehydów zarówno tych zsyntezowanych przeze mnie w laboratorium jak i tych komercyjnie dostępnych (oznaczone gwiazdką), jednak okazało się, że w niektórych przypadkach powstają mieszaniny hydrazonu i azyny. W *Tabeli 19* przedstawiłam otrzymane nowe C=N pochodne, które posłużyły jako substraty do uzyskania niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego.

Tabela 19

Nr związku	Wzór strukturalny hydrazonu	Wydajność [%]
47	OH N-NH ₂	20
48	F ₃ CO	91*
49	OH N-NH ₂	88
50	OH N-NH ₂	70



* Otrzymane z aldehydów dostępnych komercyjnie

Aby wyjaśnić problem, dlaczego aldehydy zawierające w swej strukturze podstawniki w pozycji *para-* (na przykład podstawniki alkoksylowe, ugrupowanie dietyloaminowe, grupa hydroksylowa) względem grupy aldehydowej nie prowadzą do powstawania czystych

hydrazonów przeprowadziłam we współpracy z Katedrą Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii UŁ szereg badań teoretycznych (popartych eksperymentem) nad efektami podstawnika mającymi wpływ na właściwości otrzymywanych hydrazonów i ich zdolności do ulegania dalszym reakcjom, które opisaliśmy w artykule pt. *The effect of a substituent on the properties of salicylaldehyde hydrazone derivatives.*⁹⁵

Zasadniczą właściwością strukturalną wspólną dla tej grupy związków, jaką są azyny, jest obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, w naszym przypadku utworzonego pomiędzy atomem wodoru w *orto*-podstawionej grupie hydroksylowej, a atomem azotu tworzącym wiązanie iminowe (*Rysunek 19*). Ogólnie rzecz biorąc, efekt podstawnika odnoszący się do reakcji chemicznej polegającej na podstawieniu danej grupy chemicznej inną konkretną grupą funkcyjną zwykle wyjaśnia się w odniesieniu do właściwości związków aromatycznych, w których podstawienie jednego lub większej liczby atomów wodoru jako podstawnika(ów) powoduje zmiany we właściwościach fizycznych i chemicznych macierzystej cząsteczki. Co więcej, efekt podstawnikowy można koncepcyjnie rozdzielić na składową polową/indukcyjną (poprzez przestrzeń/wzdłuż wiązań σ) i rezonansową (poprzez koniugację π -elektronową).



Rysunek 19. Schematyczne przedstawienie zestawu 21 modeli badanych w tej pracy. Dane eksperymentalne uzyskano dla dwóch z nich, tj.: hydrazonu aldehydu salicylowego podstawionego w pozycji R2 przez -N(C₆H₅)₂ (47) i -OCF₃ (48). Linia przerywana wskazuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

Efekt podstawnikowy został po raz pierwszy ilościowo określony numerycznie przez Hammetta, który skonstruował równanie definiujące stałe podstawników σ , oszacowane jako różnica między stałymi jonizacji podstawionych kwasów benzenowych i stałą jonizacji niepodstawionego odniesienia. Choć równanie Hammetta ma podstawy empiryczne,

⁹⁵ M. Hoelm, J. Adamczyk, K. Wzgarda-Raj, M. Palusiak, Effect of a Substituent on the Properties of Salicylaldehyde Hydrazone Derivatives, *Journal of Organic Chemistry*, **2023**, 88, 2132–2139

z sukcesem wdrożono także teoretyczną metodologię estymacji stałej podstawnikowej. Efekt podstawnikowy odgrywa ważną rolę w kształtowaniu różnych właściwości chemicznych i fizycznych związków chemicznych, takich jak reaktywność, jednakże w odniesieniu do przedstawianej rozprawy doktorskiej wpływa to również na potencjał tworzenia wiązań niekowalencyjnych, w tym wiązań wodorowych i wiązań halogenowych, a także innych oddziaływań niespecyficznych.

Szczególnie interesujący jest wewnątrzcząsteczkowy układ wiązań wodorowych, ponieważ charakteryzuje on tak zwane wiązanie wodorowe (HB, ang. *Hydrogen Bond*) wspomagane rezonansem. Ponieważ dodatkowy pierścień utworzony przez wiązanie wodorowe jest π sprzężonym układem wzdłuż sekwencji formalnie kowalencyjnych wiązań, można go również sklasyfikować jako pierścień quasi-aromatyczny. Zarówno pierścienie aromatyczne, jak i quasi-aromatyczne są w tym przypadku skondensowane i silnie oddziałują ze sobą głównie poprzez efekt rezonansu. Podczas pracy zbadaliśmy wpływ podstawienia pierścienia benzenowego w pozycjach 4 i 5 na zróżnicowane właściwości hydrazonów aldehydu salicylowego. Po teoretycznym przeglądzie efektu podstawnikowego omówię wyniki syntezy dwóch pochodnych hydrazonu aldehydu salicylowego, w tym analizę strukturalną opartą na badaniu rentgenowskim monokryształu. Te dwa rzeczywiste układy zostaną następnie przedstawione na tle teoretycznych badań zbioru 21 reprezentatywnych modeli modyfikowanych podstawnikami obejmującymi możliwie największe spektrum możliwości efektu rezonansu.

W cząsteczkach hydrazonów powstaje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (IMHB ang. *Intramolecular Hydrogen Bond*) pomiędzy grupami hydrazonowymi (-NNH₂) i hydroksylowymi (-OH). Parametry geometryczne opisujące tę interakcję, a także długość wiązania N9–N10 zestawiłam w *Tabeli 20* wraz ze stałymi podstawnika rezonansu Hammetta (R).

Tabela 20.

Parametry geometryczne wiązań wodorowych wraz z długością wiązań N-N otrzymane z obliczeń B3LYP-GD3/aug-cc-pVTZ. Ostatnia kolumna zawiera stałe podstawników rezonansu Hammetta (R).

Podst	awniki		Par	ametry geome	etryczne dla IMH	IB	
R ₁	R ₂	d07-н7 [Å]	dн7…N9 [Å]	do7N9 [Å]	< O7-H7 ··· N9 [°]	dn9-n10 [Å]	R

	СНО	0.986	1.775	2.650	145.9	1.369	0.0900
	Cl	0.983	1.796	2.664	145.3	1.370	-0.1900
	CN	0.985	1.780	2.652	145.6	1.367	0.1500
	N(CH ₃) ₂	0.980	1.816	2.678	144.9	1.376	-0.9800
	\mathbf{NH}_2	0.980	1.813	2.676	145.0	1.375	-0.7400
	NO	0.987	1.766	2.643	146.1	1.367	0.4200
Н	NO ₂	0.987	1.773	2.648	145.8	1.366	0.1300
	OCH ₃	0.981	1.806	2.670	145.1	1.375	-0.5600
	ОН	0.981	1.809	2.673	145.0	1.373	-0.7000
	N(C ₆ H ₅) ₂ (47)	0.982	1.800	2.667	145.3	1.373	-0.3400
	OCF ₃ (48)	0.983	1.793	2.661	145.4	1.369	-0.0400
	Н	0.983	1.795	2.664	145.5	1.374	0.0000
СНО		0.983	1.796	2.662	145.2	1.366	0.0900
Cl		0.984	1.788	2.659	145.6	1.372	-0.1900
CN	- –	0.983	1.791	2.659	145.3	1.365	0.1500
N(CH ₃) ₂	- –	0.984	1.790	2.665	146.2	1.384	-0.9800
NH ₂	H	0.985	1.785	2.661	146.2	1.382	-0.7400
NO		0.982	1.797	2.662	145.0	1.362	0.4200
NO ₂		0.983	1.794	2.660	145.1	1.362	0.1300
OCH ₃	- -	0.984	1.791	2.664	146.0	1.379	-0.5600
ОН		0.985	1.786	2.660	146.0	1.379	-0.7000

Omawiane wiązanie wodorowe jest definiowane przez parametr strukturalny dH...N jest to powszechnie znana i w pełni akceptowana strukturalna miara wytrzymałości wiązania wodorowego, która jest dobrze skorelowana z innymi parametrami konstrukcyjnymi i parametrami energetycznymi oraz można ją łatwo zastosować w dalszych badaniach z wykorzystaniem eksperymentalnych danych rentgenowskich. Należy zauważyć, że chociaż można zastosować również inne podobne parametry, takie jak odległość dO...N (zebrana

również w *Tabeli 20*), parametr dH...N wykorzystuje szerszy zakres wartości i dlatego jest bardziej wrażliwy na zmiany spowodowane efektem podstawnika.

Z pierwszej obserwacji można wywnioskować, że podstawienie w pozycji R2 powoduje znacznie większe różnice w parametrach wiązań wodorowych niż w pozycji R1. Na przykład rozpiętość wartości dO...H dla R2 wynosi 0,050 Å, a dla R1 tylko 0,012 Å. Innymi słowy, można powiedzieć, że wpływ podstawników w pozycji R2 jest około pięciokrotnie większy niż w pozycji R1. Jest to ważne do rozważenia przy planowaniu syntezy chemicznej pokrewnych związków chemicznych.

Kolejny istotny wniosek wynika z porównania odległości H...N w mostku wodorowym (najpowszechniej stosowanego strukturalnego wskaźnika wytrzymałości wiązania wodorowego) ze stałą efektu rezonansu Hammetta (*Rysunek 20*). Wydaje się, że o ile pomiędzy dH...N, a stałą R w przypadku podstawienia w pozycji R2 można zaobserwować prostą korelację liniową, o tyle dla układów podstawionych w pozycji R1 nie obserwuje się takiej zależności. Oznacza to, że pozycja R2 byłaby bardziej korzystnym celem dla dalszej syntezy, w której pożądany jest większy wpływ na siłę wiązania H.



Rysunek 20. Zależność odległości dH...N (w Å) od stałej rezonansu Hammetta (R) dla badanych przypadków. Koła i trójkąty odpowiadają układom podstawionym odpowiednio w pozycjach R2 i R1.

Można stwierdzić, że ogólnie rzecz biorąc, więcej podstawników wyciągających elektrony w pozycji R2 jest związanych z silniejszymi wiązaniami wodorowymi, tj. krótszą odległością dH...N. Odwrotną ogólną tendencję można zaobserwować w przypadku podstawienia R1, jednakże, jak wspomniałam wcześniej, wpływ podstawników w tym przypadku jest mniej skuteczny i nie tak regularny ze względu na brak zależności liniowych. Obserwację tę można wytłumaczyć udziałem danych struktur rezonansowych z separacją ładunków (*Schemat 7*) oraz

faktem, że oba efekty (a) i (b), pokazane na schemacie, sprzyjają tworzeniu się wiązań wodorowych. Dlatego rozsądne byłoby oczekiwanie, że grupy dostarczające elektrony EDG (ang. *Electron Donating Group*) w pozycji R2 i grupy wyciągające elektrony EWG (ang. *Electron Withdrawing Group*) w pozycji R1 osłabią wiązanie H. W rzeczywistości tak właśnie jest, ponieważ większe odległości dH...N obserwuje się dla podstawników o większych właściwościach oddających elektrony.



Schemat 7. Struktury rezonansowe z separacją ładunku, które wzmacniają wiązania wodorowe.

Nasuwa się pytanie, dlaczego podstawienie R2 jest bardziej skuteczne niż podstawienie R1, o ile R1 wydaje się mieć większy wpływ na HB. Odpowiedź może leżeć we właściwościach grupy -NH₂ w ugrupowaniu -C(H)N-NH₂ zawierającym hydrazynę. Grupa -C(H)N-NH₂ ma swój własny efekt rezonansowy, w którym -NH₂ działa jak fragment będący donorem elektronów, przenoszący formalny ładunek ujemny na sąsiedni atom N. Sytuację tę przedstawiłam w formie struktur rezonansowych separacji ładunków formalnych na *Schemacie* 8.



Schemat 8. Struktury rezonansowe ilustrujące oddziaływanie grupy hydrazynowej z grupą fenylową.

W konsekwencji, nadwyżka ładunku formalnego jest przenoszona do pierścienia fenylowego, w pozycje *orto* i *para-* w stosunku do grupy -CNNH₂, potencjalnie obejmując także podstawniki przyłączone do R1. Oczywiście ta ścieżka rezonansowa jest preferowana w przypadku podstawników wyciągających elektrony w pozycji R1 konkurencyjna dla ścieżek rezonansowych pokazanych na *Schemacie 8* i wreszcie ma mniejszy wpływ na samo wiązanie wodorowe i z tego powodu podstawienie w pozycji R1 ma generalnie mniejszy wpływ na HB w toku dochodzenia. W konsekwencji powyższych zależności istnieje dobra liniowa zależność (współczynnik korelacji R C-C= 0,98) pomiędzy odległością N-N (dN-N), a stałymi podstawieniowymi dla układów podstawionych R1, a więc wiązanie N-N wydłuża się wraz ze zwiększającymi się właściwościami elektronodonorowymi podstawnika w R1. I odwrotnie, ta zależność jest mniej korzystna w przypadku podstawienia R2: wiązanie N-N jest dłuższe, gdy grupy w R2 są bardziej donorami elektronów (współczynnik korelacji R C-C= 0,86).

W tym miejscu można poczynić jeszcze jedną kluczową obserwację. Podstawienie w pozycji R2 wydaje się być "ukierunkowane" na grupę hydroksylową, dostarczającą proton w mostku H, podczas gdy podstawienie w pozycji R1 jest "nakierowane" na grupę -C(H)N-NH₂, w której wewnętrzny atom azotu pełni rolę centrum akceptorowego dla protonów. Nasze wyniki sugerują, że z dwóch konfiguracji łatwiej jest oddziaływać na grupę -OH, ponieważ nie ma ona własnego efektu rezonansowego, a centrum dostarczające proton jest bezpośrednio przyłączone do pierścienia benzenowego.

Jak te wnioski odnoszą się do dwóch układów zbadanych eksperymentalnie, czyli hydrazonu aldehydu salicylowego podstawionego przez $-N(C_6H_5)_2$ (związek **47**) i $-OCF_3$ (związek **48**) w pozycji R2.

Dostępne były tylko te dwa związki, gdyż tylko dla nich możliwe było otrzymanie próbek monokryształów odpowiednich do dyfrakcji promieni rentgenowskich. Wszystkie związki otrzymałam według opisanej wcześniej metody syntezy, w której cząsteczki aldehydu reagują z hydratem hydrazyny. Szczegółowy opis obu struktur, w tym oddziaływań międzycząsteczkowych i upakowania, można znaleźć w publikacji.⁹⁵

Na *Rysunku 21* przedstawiłam wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, które powstaje pomiędzy grupą –OH, a atomem azotu z grupy -CNNH₂, co powoduje utworzenie cyklicznego produktu. Różnice w odległościach mostków H pomiędzy obiema strukturami mogą na pierwszy rzut oka wydawać się stosunkowo niewielkie, jednakże wydają się one znacznie większe, gdy porównamy je z obliczeniami teoretycznymi. Niezależnie od przyjętego do oceny parametru strukturalnego, wiązanie H w strukturze **47**, czyli cząsteczce podstawionej grupą – $N(C_6H_5)_2$ w pozycji R2, wydaje się nieco silniejsze niż jego odpowiednik w strukturze **48**. Obserwacja ta doskonale pokrywa się z wynikami naszych teoretycznych obliczeń. Obydwa podstawniki w badanych eksperymentalnie strukturach wykazują właściwości oddawania elektronów poprzez efekt rezonansu, przeciwnie, struktury wyciągające elektrony powinny osłabiać wiązania wodorowe. Grupa - $N(C_6H_5)_2$ ma silniejsze właściwości oddawania elektronów niż grupa -OCF₃, co wyraża się stałą podstawnika R wynoszącą -0,34 dla grupy - $N(C_6H_5)_2$, w porównaniu do -0,04 dla - grupy -OCF₃. Wpływ podstawienia na wiązanie H jest zatem obserwowalny i jest zgodny z przedstawioną analizą teoretyczną.



Rysunek 21. Struktura molekularna (**47**) i (**48**) ze schematem znakowania atomów. Elipsoidy przemieszczenia są rysowane z prawdopodobieństwem 50%. Linia przerywana wskazuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

W obu strukturach krystalicznych **47** i **48** obecność grup hydrazonowych i hydroksylowych prowadzi do powstania oczekiwanego IMHB, którego parametry geometryczne zestawiłam w *Tabeli 21*.

Tabela 21.

IMHB	D-H	HA	DA	D- HA
		34		
O (7) - H(7)N(9)	0.840	1.895	2.6340(12)	146.12
		35		
O (7) - H(7)N(9)	0.840	1.889	2.6298(13)	146.39

Parametry geometryczne wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych – odległości [Å] i kąty [°]

Podsumowując, w oparciu o analizę teoretyczna i eksperymentalną pozycja R2 hydrazonów aldehydu salicylowego wydaje się bardziej atrakcyjnym celem dla syntezy organicznej w przypadkach, gdy zamierza się wykorzystać efekt podstawnika do wpływania na wiązanie wodorowe. Obecność grup wyciągających elektrony w tej pozycji sprzyja silniejszemu wiązaniu wodorowemu, podczas gdy grupy oddające elektrony osłabiają to oddziaływanie. Podstawienie w pozycji R1 jest około pięciokrotnie mniej skuteczne w porównaniu do pozycji R2. Dodatkowo, charakter podstawników (EWG lub EDG) ma odwrotny wpływ na wiązanie wodorowe w pozycji R2, czyli te oddające elektrony faworyzują wiązanie H. Wyniki analizy dwóch reprezentatywnych struktur krystalicznych, uzyskane metodą monokrystalografii rentgenowskiej, potwierdzają wyniki obliczeń teoretycznych przeprowadzonych dla zestawu 21 reprezentatywnych układów z tej samej grupy z różnymi podstawieniami. Przeprowadzenie obszernych badań teoretycznych popartych eksperymentem jest niezwykle kluczowe dla chemika organika, ponieważ pozwala mu zaoszczędzić cenny czas, gdyż jak mamy podstawnik EDG w pozycji R1(czyli w pozycji 4 pierścienia benzenowego) to niemożliwe jest zatrzymanie reakcji addycji nukleofilowej na etapie hydrazonu (dotyczy to między innymi aldehydów z podstawnikami alkoksylowymi, dietyloaminowym, czy hydroksylowym). Dlatego właśnie w dalszej części wykorzystałam sekwencję powstawania hydrazonu z podstawnikiem w pozycji R2 (czyli w pozycji 5 pierścienia benzenowego), który następnie reaguje z aldehydem z podstawnikiem R1. Dodatkowo, warto zaznaczyć, że siła wiązania wodorowego wpływa na efekt ESIPT, z którym bezpośrednio związana jest tautomeria keto-enolowa, a więc także właściwości luminescencyjne azyn, czyli jeden z najważniejszych aspektów pracy.

Dzięki zbadaniu efektu podstawnikowego możliwe było wykorzystanie go w praktyce do otrzymania biblioteki hydrazonów salicylowych, które stanowią kamień milowy w całej pracy.

Podsumowując:

- wykorzystując zsyntezowane aldehydy 27, 29, 30, 31 i 39 oraz komercyjnie dostępne aldehydy 3, 14, aldehyd 5-nitrosalicylowy, aldehyd 5-trifluorometoksysalicylowy otrzymałam 10 hydrazonów pochodnych aldehydu salicylowego (47-56), z czego 9 związków jest nowych (47-50 i 52-56);

 - nie ze wszystkich zsyntezowanych aldehydów można było otrzymać czyste hydrazony (m.in. aldehydy zawierające podstawniki alkoksylowe prowadziły do powstawania mieszaniny azyn i hydrazonu);

- otrzymane hydrazony posłużyły jako substraty do syntezy niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego, które z jednej strony zawierałyby duże układy aromatyczne, mające wpływ na właściwości biologiczne azyn i/lub na luminescencję, a z drugiej strony były bogate w łańcuchy alkilowe poprawiające rozpuszczalność i/lub kierujące molekułę w konkretne miejsce w komórce.

4.6. Niesymetryczne azyny aldehydu salicylowego

Skoro symetryczne azyny z podstawnikami aromatycznymi cechują się słabą rozpuszczalnością, a symetryczne azyny alkoksylowe mimo bardzo dobrej rozpuszczalności powodują wygaszanie warstwy emisyjnej, to jedynym słusznym rozwiązaniem jest synteza niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego, które z jednej strony będą zawierały podstawnik aromatyczny, a z drugiej podstawione będą grupą alkoksylową. Dodatkowo, oprócz wpływu na zmiany właściwości fizykochemicznych już na tym etapie starałam się tak dobrać podstawniki, aby z jednej strony umieścić podstawniki wykorzystywane w związkach wykazujących aktywność biologiczną i/lub wzmacniające luminescencję (m.in. ugrupowania zawierające fluor, duże układy aromatyczne i heteroaromatyczne), a z drugiej strony podstawniki selektywnie kierujące cząsteczki w organelle komórkowe i/lub poprawiające rozpuszczalność (m.in. podstawniki alkoksylowe zawierające na końcu łańcucha atom bromu poddane dalszym modyfikacjom) (*Rysunek 22*).



Rysunek 22. Schemat struktury niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego.

Część polegająca na syntezie nowych, niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego jest jedną z najważniejszych części, charakteryzującą się dużą innowacyjnością. Niesymetryczne pochodne łączą w sobie wybrane właściwości z poprzednich, opisanych związków tworząc dzięki temu związki "doskonałe". Sama synteza niesymetrycznych azyn polega na reakcji otrzymanego w poprzednim rozdziale hydrazonu salicylowego z odpowiednio zmodyfikowanym (reakcje alkilowania, sprzęgania Suzukiego oraz sprzęgania Buchwalda-Hartwiga) aldehydem salicylowym (*Schemat 9*).



Schemat 9. Ścieżka syntezy niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego.

Niesymetryczne azyny podobnie jak ich symetryczne odpowiedniki, charakteryzują się zjawiskiem wzmocnienia emisji indukowanej agregacją (AIE) oraz można dla nich zaobserwować efekt ESIPT. *Tabela 22* przedstawia struktury chemiczne wszystkich zsyntezowanych, niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego wraz z wydajnościami.

Tabela	22
--------	----

Nr związku	Wzór strukturalny azyny	Wydajność [%]	T.top. [°C]
57	OH N-N HO	69	135,6 - 137,0
58	OH N-N HO	52	91,5 - 92,1
59	OH N-N HO HO	76	200,2
60	OH HO HO	60	234,1 235,7
61	OH N-N HO CH ₃	59	201,5

62		61	311,6 311,9
63	OH HO HO	57	310,1 310,5
64	OH HO HO	48	212,8 213,1
65	P F F F	65	244,1 245,7
66	OH N-N HO HO	71	191,8 - 192,0
67		44	144,3 - 144,8

68		89	241,7
69	P F F F F	28	250,7 252,1
70	OH N-N HO	62	157,8 - 158,1
71	OH N-N HO	18	149,1 150,4
72	OH HO HO	89	155,1 - 156,9
73	OH N-N HO	85	150,1 151,2

Ostatecznie otrzymałam 17 niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego z dobrymi wydajnościami.

Wiadomo, że aby związek pokonał barierę błony komórkowej i wniknął do danej organelli, musi posiadać odpowiednią strukturę chemiczną. Na podstawie literatury postanowiłam więc zsyntezować niesymetryczne azyny **70-73**, które zawierają łańcuch alkilowy zakończony atomem bromu, dzięki czemu związek taki będzie można w przyszłości poddać reakcji z morfoliną, czy trifenylofosfiną otrzymując cząsteczkę selektywnie gromadzącą się na przykład w mitochondrium. Do otrzymania azyn **70-73** wykorzystałam wcześniej zsyntezowane hydrazony **49** i **51**, które poddałam reakcji z nowo otrzymanymi aldehydami **74** i **75**. W celu otrzymania aldehydów **74** i **75** należy cząsteczkę aldehydu 4-hydroksysalicylowego **5** poddać reakcji substytucji nukleofilowej z dibromobutanem lub dibromoheksanem wobec katalizatora zasadowego (*Schemat 10*), wskutek czego otrzymuje się aldehydy **74** i **75** (wartości wydajności w nawiasie na *Schemacie 10*).



Schemat 10. Ścieżka syntezy aldehydów 74 i 75.

Kolejnym etapem było przebadanie niesymetrycznych azyn **57**- **69** pod kątem ich właściwości fizykochemicznych, dobór odpowiednich rozpuszczalników w celu wytworzenia cienkich warstw ciała stałego oraz analiza ich morfologii.

Jak już wcześniej wspomniałam, dobór rozpuszczalnika odgrywa ogromną rolę przy projektowaniu cząsteczek mających potencjalne zastosowanie jako warstwy emisyjne w diodach OLED. Poniżej przedstawiono zdjęcia warstw związku **59**, wykonanych metodą kropli dla dwóch różnych rozpuszczalników: chloroformu i toluenu (*Rysunek 23*). Już na pierwszy rzut oka można zaobserwować różnicę w układaniu się cząsteczek związku **59**, które rozpuszczone w toluenie mają bardzo dużo czasu na utworzenie sieci krystalicznej. Cząsteczki związku rozpuszczone w chloroformie zachowują się w inny sposób i mimo niezachowania

ciągłości warstwy, wydają się lepiej pokrywać podłoże. Należy przypomnieć, że metoda kropli pozwala na swobodne odparowanie rozpuszczalnika, więc czynnikiem determinującym szybkość odparowywania jest tu temperatura wrzenia rozpuszczalnika.



Rysunek 23. Zdjęcia spod mikroskopu przedstawiające warstwy ciała stałego wytworzone metodą kropli (technika F_UV x10 chloroform (po lewej) toluen (po prawej)) dla związku **59**.

Na *Rysunku 24* można zobaczyć zdjęcia wykonane podczas prezentacji przedstawiciela firmy Leica z wykorzystaniem mikroskopu Leica DCM8, obrazujące topografię warstwy w poszczególnych miejscach dla związku **59**.



Rysunek 24. Topografia warstwy ciała stałego wykonanej metodą kropli dla związku **59**. Tworzenie warstw techniką kropli nie pozwala na równomierne ułożenie cząsteczek w warstwie, zazwyczaj największe skupienie kryształów znajduje się na obrzeżach kropli.

W przypadku niesymetrycznych azyn, które znacznie różnią się od siebie pod względem budowy, istotną częścią był dobór odpowiedniego rozpuszczalnika do spin-coatingu, tak aby wytworzona warstwa osiągała jak najlepsze parametry. Ważną częścią jest przygotowanie samego podłoża, które musi być wolne od wszelkich zanieczyszczeń mogących zaburzać ciągłość warstwy. W *Tabeli 23* przedstawiłam dane dotyczące samego procesu czyszczenia podłoża oraz wybór odpowiednich rozpuszczalników.

Tabela 23

	Parametry spin-coatingu				
Nr związku	Stężenie roztworu [mg/ml rozpuszczalnika]	Przygotowanie podłoża	Parametry nanoszenia		
57	1,70/toluen				
58	0,96/chloroform				
59	5,00/chloroform	Czyszczenie podłoża:			
60	5,04/toluen	1. aceton: izopropanol:			
63	1,68/toluen	aceton	750 rpm, 150 acl,		
64	0,99/chloroform	 Czyszczenie plazmą, O₂, 90%, 5 minut 	30 s		
65	1,65/toluen				
66	5,00/toluen				
68	5,00/chloroform				
69	1,00/1,2-dichlorobenzen				

Jak wynika z danych struktura chemiczna ma ogromny wpływ na rozpuszczalność zsyntezowanych azyn. Sam proces czyszczenia podłoża wykorzystywanego do spin-coatingu jest dosyć złożony, gdyż polega na umieszczaniu go w łaźni ultradźwiękowej na 15 minut w roztworze acetonu, następnie podłoże osusza się za pomocą sprężonego powietrza i czynność powtarza dla izopropanolu i ponownie dla acetonu. Ostatni etap to czyszczenie plazmą tlenową mające za zadanie pozbyć się wszelkich zanieczyszczeń z powierzchni przed jej przetwarzaniem. Plazma pozwala na skuteczne usuwanie tlenków i pozostałości mineralnych z powierzchni i ma na celu poprawę przyczepności. *Tabela 24* przedstawia zdjęcia spod mikroskopu metalograficznego wykonane technikami ciemnego pola (DF) oraz fluorescencji (F_UV), które pozwolą na wstępną ocenę przydatności azyn, jako warstw emisyjnych. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach, wykonałam także serię roztworów z PVK.

Tabela 24

Nr związku	Spin-coating, DF x10 750 rpm, 30s, 150 acl	Spin-coating, F_UV x10 750 rpm, 30s, 150 acl	Spin-coating (seria z PVK) F_UV x10 5 mg/ml 1,2 DCB + 0.030 ml PVK+ 0.002 CHCl ₃
57			-
58	28 pm		
59		miles-	





- nie zarejestrowano warstwy

Wszystkie niesymetryczne azyny wykazują fluorescencję w ciele stałym, a jej barwa i intensywność zależą od struktury związku. Dla związków **57**, **58**, **60**, **63**, **65** zarówno w ciemnym polu jak i w technice fluorescencji obserwujemy kryształy na powierzchni warstwy. Azyny **64** i **69** wykazują bardzo niską intensywność fluorescencji przy naświetlaniu lampą o długości fali 356 nm. Najlepiej wyglądają warstwy dla cząsteczek **59**, **66** i **68**, gdzie podłoże jest pokryte w bardzo dużym stopniu, a warstwa jest jednorodna bez widocznych pojedynczych kryształów.

W Tabeli 25 przedstawiłam zdjęcia wykonane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego, dzięki któremu można dokładnie przyjrzeć się topografii warstwy. Z racji

ograniczonej możliwości wykonania badań, część zdjęć wykonałam dla azyn bez PVK, a część dla azyn z PVK, w zależności od tego jak wyglądały warstwy po wstępnej ocenie zdjęć wykonanych techniką F_UV.

Tabela 25

Zdjęcia spod mikroskopu SEM, HV 10kV, HFV 20,7 um, WD 10,4 mm, det. vCD, powiększenie x 20 000

Nr związku	Bez PVK	Z PVK			
57					
58	-10 μm	-			
59	10 µm	-			
60	-10 µm	-			

63	-	
64	-	10 μm
65	-	10 µm
66	10 μm	-
68		-



- nie zarejestrowano zdjęcia

Wyniki analizy SEM potwierdzają poprzednie wnioski, że najlepsze warstwy pod względem pokrycia powierzchni, jednorodności i amorficzności tworzą związki **59** i **66** i to dla nich przeprowadziłam najwięcej analiz.

Na *Rysunku 25* przedstawiłam efekt solwatacji, który jest najbardziej charakterystyczną cechą cząsteczek w procesie ESIPT. Rozpuszczalniki ze względu na rodzaj i polarność mogą bezpośrednio wpływać na powstawanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Do badań fotoluminescencji (PL) wybrałam toluen (niepolarny, aprotyczny), THF (polarny, aprotyczny) i alkohol metylowy (polarny, protyczny). Widma wykonane dla roztworów związku **59** porównałam z widmem dla proszku (prN).



Rysunek 25. Widma emisji fluorescencji dla związku 59.

Azyna 59 wykazuje typowy proces ESIPT. W roztworach dla 59 obserwujemy dwa pasma emisji z maksimum przy 430 i 605 nm. Dominuje pasmo przy 605 nm, które odpowiada prawdopodobnie formie ketonowej (K*→K) azyn. Intensywność pasma przy 430 nm, pochodzącego od formy enolowej ($E^* \rightarrow E$), wzrasta wraz z polarnością rozpuszczalnika, jednak przekłada się to na równoczesny spadek wydajności kwantowej luminescencji w tym rozpuszczalniku. Wykorzystanie metanolu, czyli rozpuszczalnika zawierającego kwaśny atom wodoru wyraźnie przesuwa równowagę keto-enolową w kierunku emisji krótkofalowej formy enolowej. W toluenie nie dochodzi do interakcji między cząsteczkami rozpuszczalnika i azyny, więc równowaga keto-enolowa nie zostaje zaburzona, w związku z czym obserwuje się większy udział formy ketonowej (wynikającej z procesu ESIPT). Z literatury⁹⁶ i eksperymentu jednoznacznie wynika, że to właśnie forma ketonowa jest formą odpowiadającą za fluorescencję, w związku z czym przewiduje się, że wydajność kwantowa w tej sytuacji będzie większa. W ciele stałym natomiast możemy zaobserwować wyłącznie emisję przy 605 nm odpowiadającą emisji formy ketonowej wzmocnionej dodatkowo procesem AIE (Rysunek 26). Bardzo podobne widno emisji w ciele stałym udało się zarejestrować również dla symetrycznej azyny pirenowej 42 (azyna 42 była słabo rozpuszczalna i nie można było przeprowadzić analogicznych badań w różnych rozpuszczalnikach).



Rysunek 26. Widmo emisji fluorescencji proszku dla azyn 42 i 59.

⁹⁶ Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B. Z. Tang, Electronic effect on the optical properties and sensing ability of AIEgens with ESIPT process based on salicylaldehyde azine, *Science China Chemistry*, **2017**, *60*

Synteza związków posiadających podstawniki zwiększające siłę wiązania wodorowego powoduje przesunięcie równowagi keto-enolowej na korzyść bardziej emisyjnej formy ketonowej. Zwłaszcza wprowadzenie podstawnika elektronodonorowego w pozycję *para-* do grupy iminowej zwiększa gęstość elektronową na atomie azotu ułatwiając przejście do formy ketonowej i równocześnie zwiększając emisję takich pochodnych.

W *Tabeli 26* zebrałam wszystkie dane dotyczące absorpcji i emisji dla azyny **59**, przesunięcia Stokesa, wydajności kwantowe dla roztworów i proszków, czasy życia emisji oraz promieniste i bez-promieniste stałe szybkości. Przez czas życia fluorescencji rozumie się stałą czasowego zaniku fluorescencji po ustaniu źródła promieniowania (promieniowania wzbudzającego). Promienista stała szybkości fluorescencji jest natomiast miarą szybkości, z jaką cząsteczki luminoforu powracają ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego z jednoczesną emisją promieniowania fluorescencyjnego, a bez-promienista stała szybkości reakcji dotyczy oddawania zaabsorbowanej energii w sposób inny niż emisja promieniowania np. gdy energia zostanie wykorzystana na obrót cząsteczki.

Rozpuszczalnik	Pasma absorpcji	Pasma emisji	Przesunięcie Stokesa	Wydajność kwantowa fotoluminescencji dla roztworów	Wydajność kwantowa fotoluminescencji dla proszku	Czas życia emisji [ns]	Promienista stała szybkości [10 ⁸ s ⁻¹]	Bezpromienista stała szybkości [10 ⁸ s ⁻¹]
	[nm]	[nm]	[nm]	[%]	[%]			
Tol	355	605	250	4,9	12	0,58	0,8	16
		425				1,6 (80%) i 13(20%)		
		380						
THF	382	605	223	- 1,1		0,25(98,5) i 11,4 (1,5)	0,44	40
	354	428				1,8 (78) i 13,2 (22)		
	280	380						
MeOH	351	620	269	<1		0,22 (97) i 5,5 (3)		
		433				2,2 (47) i 10,8 (53)		
		380						

Tabela 26

Z Tabeli 26 i Rysunku 26 wynika, że pasma absorpcji i emisji fluorescencji różnią się w zależności od wykorzystanego rozpuszczalnika. W przypadku toluenu, który jest rozpuszczalnikiem niepolarnym obserwuje się jedno pasmo absorpcji (355 nm), słabsze pasmo emisji fluorescencji przy 425 nm oraz bardzo intensywne pasmo przy 605 nm (pasmo przy 380

nm pomijamy w rozważaniach, gdyż jest to rozproszenie Ramanowskie fali wzbudzającej). Dla roztworu w tetrahydrofuranie (polarny, aprotyczny) widać trzy pasma absorpcji (382, 354 i 280 nm) oraz dwa pasma emisji promieniowania: mniej intensywne przy 428 nm i bardziej intensywne przy 605 nm. W przypadku metanolu, który z kolei jest rozpuszczalnikiem polarnym, protycznym widać pasmo absorpcji przy 351 nm, dużo bardziej intensywne pasmo emisji (w porównaniu do widma w toluenie i tetrahydrofurnie) przy wartości 433 nm oraz ponownie najbardziej intensywne pasmo emisji przy 620 nm, pokrywające się z pasmem w toluenie i tetrahydrofuranie. Pojawianie się pasm emisji promieniowania w okolicy 420-430 nm jest najprawdopodobniej związane z tautomerią keto-enolową oraz występowaniem wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. O ile pasma emisji fluorescencji w granicach 600 nm są bardzo podobne dla wszystkich trzech rozpuszczalników i pochodza od formy ketonowej azyny, to pasma pojawiające się przy mniejszych długościach fali pochodzące od formy enolowej azyny znacznie różnią się intensywnością. Wyjaśnienie tego zjawiska związane jest z oddziaływaniem azyna-rozpuszczalnik. Najwyższą wydajność kwantową luminescencji obserwujemy w toluenie (Rysunek 25), ponieważ równowaga ketoenolowa jest przesunięta zdecydowanie na korzyść formy ketonowej i praktycznie brak jest oddziaływań cząsteczek azyny z rozpuszczalnikiem. Metanol powoduje silne oddziaływania rozpuszczalnika z cząsteczkami azyny i wyraźne przesunięcie równowagi keto-enolowej na korzyść otwartołańuchowej formy enolowej⁹⁷ (Rysunek 27), co uniemożliwia proces ESIPT i blokuje właściwości emisyjne. Dlatego wydajność kwantowa luminescencji drastycznie spada w rozpuszczalnikach polarnych protycznych takich jak metanol. W przypadku tetrahydrofuranu wydajność kwantowa luminescencji jest bardzo niska, wynosi zaledwie 1,1 % co świadczy o występowaniu oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika i azyny, jednak w mniejszym stopniu niż w przypadku metanolu. Oczywiście gdy przechodzimy do badań luminescencji w ciele stałym wszystkie oddziaływania z cząsteczkami rozpuszczalnika znikają i widzimy emisję wyłącznie formy ketonowej azyny, wzmocnioną poprzez nieblokowane efekty ESIPT oraz AIE, co przekłada się na wzrost wydajności kwantowej luminescencji do 12%.

⁹⁷ J. Shu, T. Ni, X. Liu, B. Xu, L. Liu, W. Chu, K. Zhang, W. Jiang, Mechanochromism, thermochromism, protonation effect and discrimination of CHCl₃ from organic solvents in a Et₂N-substituted Salicylaldehyde Schiff base, Dyes and Pigments, **2021**, *195*, *e*109708



otwartołańcuchowa forma enolowa

Rysunek 27. Tautomeria keto-enolowa w azynach.

Znajomość energii HOMO i LUMO jest ważna dla zrozumienia i konstrukcji urządzeń takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED). Niektórzy badacze uważają, że woltamperometrię cykliczną CV można wykorzystać do określenia poziomów energii związków organicznych HOMO (najwyższy zajęty orbital molekularny) i LUMO (najniższy niezajęty orbital molekularny). Metodę tę wykorzystuje się przede wszystkim do badania polimerów stałych osadzonych na elektrodach⁹⁸, ale wykorzystuje się ją także do badania substancji rozpuszczonych.⁹⁹ Metoda woltamperometryczna jest popularna ze względu na swoja prostotę i dostępność. Analiza krzywej woltamperometrycznej pozwala na określenie potencjału jonizacyjnego i powinowactwa elektronowego związku. Terminy te można uznać za poziomy cząsteczek HOMO i LUMO, które ulegaja odpowiednio utlenianiu elektrochemicznemu lub redukcji i można je oszacować na podstawie początków ekstrapolacji jego potencjałów utleniania i redukcji. Rysunki 28 i 29 przedstawiają woltamperogramy cykliczne dla azyn 59 i 66 wykonane we współpracy z dr. Pawłem Urbaniakiem z Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UŁ.

⁹⁸ J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, Efficient Two Layer LEDs on a Polymer Blend Basis, *Advanced Materials*, **1995**, *7*, 551-554

⁹⁹ D. Gudeika, R. Lygaitis, V. Mimaite, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, M. Lapkowski, P. Data, Hydrazones containing electron-accepting and electron-donating moieties, *Dyes and Pigments*, **2011**, *91*, 13-19



Rysunek 28. Woltamperogram cykliczny dla azyny 59.



Rysunek 29. Woltamperogram cykliczny dla azyny 66.

Na podstawie uzyskanych wyników azyny wykazują następujące eksperymentalne poziomy energii HOMO i LUMO:

LUMO dla azyny **59**: -3,8 eV HOMO dla azyny **66**: -4,56 eV LUMO dla azyny **59**: -3,77 eV
HOMO dla azyny 66: -4,45 eV

Z analizy przedstawionych pomiarów wynika, że przerwa energetyczna dla związku **59** jest nieco większa niż dla **66**. Należy pamiętać, że prezentowane wartości mają charakter szacunkowy i można je wykorzystać jedynie do porównania związków o podobnej budowie (jak w prezentowanej pracy). Dzięki zmianie podstawników w azynach można zmieniać luki energetyczne HOMO-LUMO, długość fal emisji promieniowania oraz nieco poprawić efektywność emisji.

Mimo, że symetryczne azyny cechowała wysoka wydajność fluorescencji w ciele stałym, to problem stanowiło wykorzystanie tych związków w praktyce. Na *Rysunku 29* przedstawiłam schematyczny obraz cech charakterystycznych dla trzech grup azyn: symetrycznych azyn z podstawnikami alkoksylowymi, symetrycznych azyn z podstawnikami aromatycznymi oraz heteroaromatycznymi oraz niesymetrycznych azyn.



Rysunek 30. Schemat cech charakterystycznych dla azyn.

Z Rysunku 30 jasno wynika, że niesymetryczne azyny wykazują dużą przewagę nad ich symetrycznymi odpowiednikami, związaną dużej mierze z właściwościami W fizykochemicznymi. Azyny symetryczne posiadające podstawniki alkoksylowe są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, tj. aceton, dichlorometan, acetonitryl, toluen, chlorobenzen, ale są także znane w literaturze, głównie ze swoich właściwości ciekłokrystalicznych. Wszystkie związki naniesione na podłoże i oświetlane lampą UV (365 nm) wykazywały fluorescencję koloru zielonego. Z drugiej strony, azyny symetryczne zawierające podstawniki aromatyczne są znacznie rzadziej stosowane, jednak ich mała popularność może być związana z bardzo słabą rozpuszczalnością w popularnych rozpuszczalnikach organicznych, co bardzo ogranicza ich wykorzystanie np. w elektronice organicznej. Pochłanianie promieniowania z zakresu widzialnego widma jest spowodowane obecnością w cząsteczce sprzężonych układów π -elektronowych, a intensywność barwy

zmienia się po wprowadzeniu elektrodonorowego ugrupowania atomów. Podstawniki aromatyczne wymienione w poprzednim podrozdziale pełnią więc funkcję zarówno chromoforów, jak i auksochromów, dlatego tak ważne jest wprowadzenie ich do rdzenia azyny aldehydu salicylowego.

Rysunek 31 pokazuje porównanie dwóch azyn symetrycznych z ich niesymetrycznymi odpowiednikami pod kątem rozpuszczalności, temperatury topnienia oraz organizacji cząsteczek w cienkiej warstwie ciała stałego.



T.top.= 292,1-293,0 ºC Rozpuszczalność ograniczona (MeOH, DCM, Toluen = NR, THF= 1mg/1,75 ml)



T.top.= 191,8-192,0 ºC Rozpuszczalność bardzo dobra (MeOH = NR, DCM,THF, Toluen = 1mg/0,1 ml)





T.top.= 339,8-340,1 ºC Praktycznie nierozpuszczalny (MeOH, DCM, THF, Toluen = NR)







Rysunek 31. Porównanie właściwości fizykochemicznych symetrycznych i niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego (warstwy wykonane metodą drop-castingu, naświetlane lampą UV o długości 365 nm).

Wnioski, jakie się nasuwają na podstawie tego porównania, w głównej mierze skupiają się na znaczącej poprawie rozpuszczalności azyn, obniżeniu temperatury topnienia oraz na obserwacji tworzenia bardziej pokrytych cząsteczkami azyn cienkich warstw ciała stałego. Przeprowadzając to proste porównanie chciałam pokazać wyższość niesymetrycznych azyn nad

ich symetrycznymi odpowiednikami, co potwierdza słuszność syntezy związków tego typu oraz zainteresowanie tematyką, bowiem nie zawsze trzeba skomplikowanych struktur chemicznych, żeby otrzymać nowe związki chemiczne o interesujących właściwościach.

Podsumowując:

- z wykorzystaniem hydrazonów 49, 50, 51, 52 i 56 oraz aldehydów 3, 10, 11, 12, 13, 27, 28,
32, 74 i 75 oraz aldehydu 4-benzoilosalicylowego (76) zsyntezowałam 17 niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego, które są związkami nowymi, jeszcze nie opisanymi w literaturze;

- związki 70-73 zostały otrzymane w celu dalszej modyfikacji w przyszłości, aby na końcu łańcucha alkilowego atom bromu podstawić np. morfoliną lub trifenylofosfiną, czyli cząsteczkami, które jak wiadomo z literatury odpowiadają za selektywne wnikanie do organelli komórkowych;

pozostałe azyny 57-69 zostały przebadane pod kątem właściwości fizykochemicznych i możliwości tworzenia cienkich warstw i okazało się, że najlepsze wyniki osiągają azyny 59 i 66, zawierające w swej strukturze duże ugrupowanie aromatyczne i rozgałęziony łańcuch alkilowy;

- dla azyny **67** ze względu na swoje obiecujące właściwości został w 2022 roku zgłoszony wniosek o udzielenie patentu na wynalazek (zgłoszenie nr [WIPO ST 10/C PL443155]).

4.7. Możliwości wykorzystania azyn aldehydu salicylowego- aktywność biologiczna

Niesymetryczne azyny znajdują zastosowanie głównie jako związki o właściwościach przeciwbakteryjnych^{100,101} i przeciwnowotworowych¹⁰², choć można znaleźć w literaturze

¹⁰⁰ M. N. Ristić, N. S. Radulović, B. R. Dekić, V. S. Dekić, N. R. Ristić, Z. Stojanović-Radić, Synthesis and Spectral Characterization of Asymmetric Azines Containing a Coumarin Moiety: The Discovery of New Antimicrobial and Antioxidant Agents, *Chemistry & Biodiversity*, **2019**, *16*, e1800486

¹⁰¹ C. Chiter, A. Bouchama, T. N. Mouas, H. Allal, M. Yahiaoui, I. Warad, A. Zarrouk, A. Djedouani, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and hirshfeld surface analysis, NCI-RDG, DFT computations and antibacterial activity of new asymmetrical azines, *Journal of Molecular Structure*, **2020**, *1217*, *e*128376

¹⁰² M. Ganga, K.R. Sankaran, Synthesis, spectral characterization, DFT, molecular docking and biological evaluation of some newly synthesized asymmetrical azines of 3,5-dimethoxy-4–hydroxy benzaldehyde, *Chemical Data Collections*, **2020**, *28*, *e*100475

także próby wykorzystania ich w fotowoltaice organicznej¹⁰³ oraz jako materiały ciekłokrystaliczne¹⁰⁴.

Z racji tego, że zsyntezowane przeze mnie, niesymetryczne azyny aldehydu salicylowego należą do grupy zasad Schiffa i posiadają dwa wiązania iminowe należałoby się spodziewać, że także będą wykazywały aktywność biologiczną jak większość związków z tej grupy. Oznaczanie cytotoksyczności związków chemicznych w hodowlach in vitro stanowi ważny wstęp do oceny przydatności i możliwości wykorzystania owych struktur w badaniach biologicznych. W badaniach toksykologicznych do ilościowego określenia aktywności cytotoksycznej wykorzystuje się różnego rodzaju testy komórkowe. W celu zbadania aktywności biologicznej azyn we współpracy z biologami z Katedry Mikrobiologii Molekularnej, Instytutu Mikrobiologii, Biotechnologii i Immunologii Uniwersytetu Łódzkiego przeprowadziłam test MTT wobec komórek nowotworowych raka szyjki macicy HeLa, w porównaniu ze zdrowymi komórkami L929 (fibroblasty mysie). Test MTT jest jednym z najczęściej stosowanych testów do analizy aktywności metabolicznej komórki, a jego działanie opiera się na zdolności enzymu - dehydrogenazy mitochondrialnej do przekształcania rozpuszczalnej w wodzie soli tetrazolowej (bromek 3-(4,5- dimetylotiazol-2-yl) - 2,5difenylotetrazoliowy) do nierozpuszczalnego formazanu. Po rozpuszczeniu kryształów formazanu w DMSO lub izopropanolu, powstaje barwny roztwór, którego intensywność zabarwienia mierzona jest spektrofotometrycznie w zakresie długości fal 492-570 nm. Ilość barwnego zredukowanego MTT jest proporcjonalna do aktywności oksydacyjnej mitochondriów komórki, czyli do liczby aktywnych metabolicznie (żywych) komórek w populacji. Test MTT jest obecnie najczęściej stosowany do oceny działania cytotoksycznego i zalecany jako referencyjny przez międzynarodowe organizacje normotwórcze. Wskaźnik IC₅₀ jest miarą aktywności cytotoksycznej testowanego związku, czyli takim stężeniem, przy którym proliferacja/żywotność komórek zostaje zahamowana w 50%, w odniesieniu do próby kontrolnej. Tabela 26 przedstawia wyniki testu MTT dla 7 wybranych azyn aldehydu salicylowego.

¹⁰³ A. Jarczyk-Jedryka, K. Bijak, D. Sek, M. Siwy, M. Filapek, G. Malecki, S. Kula, G. Lewinska, E. M. Nowak, J. Sanetra, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, E. Schab-Balcerzak, Unsymmetrical and symmetrical azines toward application in organic photovoltaic, *Optical Materials*, **2015**, *39*, 58-68

¹⁰⁴ A. A Awad, Al-A. B. OmarAli, A. J. M Al-Karawi, Z. H. J Al-Qaisi, S. G. Majeed, *Journal of Chemical Research*, **2019**, *43* (1-2), 67–77

Tabela 27

	23	24	59	61	65	66
L929	61.82	15.23	61.93	25.5	89.93	14.28
HeLa	16.25	0.50	9.179	2.44	3.168	2.042
L/H	3.8x	30.5x	6.75x	10.5x	28.4x	7x

 IC_{50} [µg/mL], inkubacja 72 h, badane w stężeniach 0.05-50 µg/mL

L/H - ile razy IC50 dla L929 (komórki prawidłowe) jest wyższe od IC50 dla HeLa

Z *Tabeli 27* wynika, że im wyższa wartość, tym więcej związku trzeba użyć, aby zahamować żywotność komórek, w związku z czym im wyższe wartości dla komórek prawidłowych i niższe dla komórek nowotworowych tym lepiej. Aby dobrze zinterpretować wynik tego testu, w ostatnim wierszu umieściłam wartość L/H, która oznacza, ile razy IC₅₀ dla komórek prawidłowych jest wyższe od IC₅₀ dla komórek nowotworowych, ponieważ ważne jest, aby dany związek w dużej mierze wykazywał selektywną toksyczność wobec komórek "chorych", jednoczenie nie wpływając na te "zdrowe". Jak widać, wszystkie badane azyny wykazują cytotoksyczność wobec linii komórkowej HeLa, a najlepsze wyniki osiągają azyny **24** (symetryczna azyna z podstawnikiem 5-F), **61** (niesymetryczna azyna naftyl-dietyloamina) i **65** (4-CF₃-fenyl-dietyloamina) (*Rysunek 32*).



Rysunek 32. Struktury chemiczne związków 24, 61, 65, 66.

Na *Rysunku 33* przedstawiłam porównanie linii prawidłowej (HS) i linii nowotworowej (HeLa) wykonane na mikroskopie konfokalnym z wykorzystaniem związku **65** przy tych samych ustawieniach fali wzbudzenia po 1 godzinie od dodania związku **65**.



Linia HS, 65, 2uM, 1h, wzbudzenie laserem o długości fali 405 nm (laser 1%), detekcja w zakresie zakres 500-600 nm (hybryda St., przyrost 60%).





Rysunek 33. Zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym ilustrujące wnikanie azyny **62** do komórek linii nowotworowej HeLa w porównaniu z linią prawidłową HS.

Na *Rysunku 33* widać, że związek **65** wnika w komórki, powodując ich wybarwianie. Na tym etapie ciężko jest mówić o selektywności przenikania przez błonę komórkową, ale wstępne badania pokazują, że azyny posiadają taką zdolność.

Z kolei *Rysunek 34* przedstawia wykres przeżywalności dla komórek HT29 (rak jelita grubego) po 24-godzinnej inkubacji z wykorzystaniem związków **24**, **60**, **61**, **63**, **66**. Badania zostały wykonane na Uniwersytecie Medycznym w Łodzi w ramach realizacji projektu Doktoranckich Grantów Badawczych pt. "*Synteza nowych, niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego dedykowanych dla teranostyki i bioobrazowania*".



Rysunek 34. Wykres przeżywalności komórek raka jelita grubego (HT29) wobec azyn aldehydu salicylowego.

Przerywaną linią zaznaczyłam stężenie, przy którym przeżyło 50% populacji, czyli IC₅₀. Przyglądając się przeżywalności komórek na poziomie 50% widać, że na ten szczep z kolei najlepiej działa związek **66**, zawierający w swej strukturze ugrupowanie naftylowe i podstawnik alkoksylowy (*Rysunek 32*).

Podsumowując tę część:

- badając możliwości aplikacyjne azyn skupiłam się określeniu ich cytotoksyczności wobec linii nowotworowej HeLa (rak szyjki macicy) oraz HT29 (rak jelita grubego). Wyniki przeprowadzone dla azyn 23, 24, 59, 61, 65, 66 pokazują, że największy współczynnik L/H, czyli ile razy IC₅₀ dla L929 (komórki prawidłowe) jest wyższe od IC₅₀ dla HeLa wykazuje pochodna 24 i wynosił on 30,5x (symetryczna azyna z atomem fluoru w pozycji 5) oraz azyna 65 (niesymetryczny związek zawierający w swej strukturze ugrupowanie triflurometylowe i fragment dietyloaminowy), dla której współczynniki L/H wynosił 28,4x.

- badania z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego wykonane na przykładzie pochodnej 65
 pokazały, że azyny mają zdolność do gromadzenia się w komórkach nowotworowych
 i prawidłowych (*Rysunek 32*), więc należałoby wykonać dla nich więcej testów pod tym kątem.

Podkreślić należy, że są to badania wstępne mające tylko zobrazować, że azyny kumulują się w komórkach nowotworowych i zahamowują ich wzrost. Aby móc je wykorzystać w praktyce należałoby przeprowadzić szereg dodatkowych badań.

4.8. Możliwości wykorzystania azyn aldehydu salicylowego- diody OLED

Jako, że niesymetryczne azyny także posiadają zdolność formowania cienkich warstw ciała stałego na szklanym podłożu, co pokazałam we wcześniejszych rozdziałach, postanowiłam przebadać je pod kątem ich wykorzystania w elektronice organicznej - jako warstwy emisyjne w diodach OLED. Wykonałam serię prototypów diod OLED w różnych wariantach, z wykorzystaniem popularnych materiałów wykorzystywanych w elektronice organicznej, co przedstawiłam w zbiorczej *Tabeli 28*. Do tworzenia warstwy emisyjnej początkowo wybrałam związki **59** i **66**, a następnie wykonałam urządzenie z wykorzystaniem popularnych materiałów struktura chemiczna związku **67** została objęta zgłoszeniem patentowym nr [WIPO ST 10/C PL443155].

Tabela 28

ŀ	Konfiguracja urządzenia	59	66
1.	ITO/ AIE/ Ca/Al	Przy 10V się przepaliła	Przy 3V płynie max prąd- zwarcie
2.	ITO/ PEDOT: PSS/AIE/ Ca/Al	Zwarcie od 10V	Zwarcie od 10V
3.	ITO/ PEDOT: PSS/PVK/AIE/ Ca/Al	13-17 V ♥= 13V ♥= 13V ♥= 13V	19-20 V, bez wygrzewania warstwy AIE V = 20V V = 20V V = 20V

4.	ITO/ PEDOT: PSS/AIE+PVK/ Ca/Al	brak	V = 13V Przepalenia $V = 13V$ $V = 13V$
		10-20V	16-30V
5.	ITO/ PEDOT: PSS/PVK/AIE/ Ca/Al		
		Świeci od 8V, im grubsza warstwa, tym	
6.	ITO/ PEDOT: PSS/PVK/AIE/Alq3/ Ca/Al	C1:/ALQ3/Ca/AI	brak
7.	ITO/ PEDOT: PSS/PVK/AIE/TPBi/ Ca/Al	Świeci od 10V, niejednorodna warstwa powoduje szybkie przepalanie się, C3: _/TPBI/Ca/AI	brak
8.	ITO/ PEDOT: PSS/AIE/TPBi/	5-12V, kolor pomarańczowy, stabilny do 12V	brak
	Ca/Al		

A5:	A5:/TPBI/Ca/AI		
111			
5V	6V	8V	

Jako materiały warstwy transportującej elektrony zastosowałam tris(8-hydroksychinolino) glin, powszechnie znany jako Alq3 oraz 2,2',2"-(1,3,5-benzenotriylo)-tris(1-fenylo-1-Hbenzimidazol) (TPBi). Alq₃ jest szeroko stosowany w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) jako materiał przenoszący elektrony (ETM) i materiał warstwy emitującej (ELM) ze względu na wysoką stabilność termiczną i wysoką zdolność transportu elektronów. TPBi charakteryzuje się natomiast niedoborem elektronów i ma niski poziom energii LUMO (2,7 eV). *Rysunek 35* przedstawia wzory chemiczne materiałów składających się na diodę OLED.



Rysunek 35. Struktury chemiczne dla PEDOT:PPS, TPBi i Alq₃.

Z Tabeli 28 wynika, że:

- wytworzone diody emitują światło barwy żółto-pomarańczowej (50) oraz zielonej (58);
- diody z wykorzystaniem azyn potrzebują bardziej skomplikowanej budowy- dla prostego układu anoda: emiter: katoda, następuje szybkie przepalenie urządzenia;
- cząsteczki azyn nie mogą być zawieszone w matrycy polimerowej z PVK (układ typu gość-gospodarz), gdyż to również powoduje przepalenie diody;

- zawieszenie cząsteczek w matrycy polimerowej z PVK działa niekorzystnie na urządzenie, ale sama warstwa PVK naniesiona przed warstwą emitera powoduje, że dioda świeci stabilnie, co jest ciekawą obserwacją wartą dalszej analizy;
- wykorzystanie warstwy HTL oraz ETL prowadzi do otrzymania stabilnego urządzenia.

Dla pochodnej **67** wytworzyłam urządzenie o następującej konfiguracji: ITO/PEDOT:PSS/**67**/TPBi/Ca/Al, które pracowało stabilnie przy napięciach od 7-13V (*Rysunek 35*).





Na *Schemacie 11* przedstawiłam zasadę działania organicznej diody elektroluminescencyjnej. Aby prawidłowo zrozumieć procesy transportu elektronów i dziur elektronowych, należy wziąć pod uwagę poziomy energetyczne HOMO i LUMO poszczególnych warstw, ponieważ powinny mieć one zbliżone wartości przy sąsiadujących warstwach, tak aby zwiększyć maksymalnie wydajność procesu.



Schemat 11. Zasada działania diody OLED.

Nośniki ładunku (dziury i elektrony) wstrzykiwane zewnętrznym polem elektrycznym (przyłożonym napięciem) rekombinują promieniście ze sobą w warstwie EML, czyli w najbardziej sprzyjających warunkach przechodzą ze stanu o wyższej energii do stanu

o niższej energii oddając jej nadmiar w postaci fotonu, czyli "porcji" światła. Na *Rysunku 36* przedstawiłam wykres poziomów HOMO i LUMO dla wszystkich molekuł, które wykorzystywałam do konstrukcji urządzenia OLED.



Rysunek 36. Poziomy energetyczne HOMO-LUMO dla poszczególnych warstw tworzących diodę elektroluminescencyjną.

Na podstawie przedstawionych badań można wysnuć wniosek, że azyny aldehydu salicylowego mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie w elektronice organicznej jako EML. Eksperyment pokazał, że cząsteczki azyny naniesione na warstwę PVK wykazują lepsze powinowactwo do podłoża (*Rysunek 5*), jednak jak widać z *Rysunku 36*, poziom HOMO dla PVK znajduje się przy bardzo niskich wartościach (-5,8 eV), co może powodować pewne problemy z przeniesieniem ładunku na kolejną warstwę, dlatego diody z PVK potrzebują przyłożenia znacznie wyższego napięcia. Najlepsze wyniki osiągnęłam na konfiguracji numer 8.ITO/PEDOT: PSS/AIE/TPBi/Ca/Al, gdzie warstwę emisyjną stanowił związek **59**. Urządzenie pracowało stabilnie i powtarzalnie przy napięciach od 5-12V, wytworzona warstwa była jednolita.

Otrzymane diody zostały poddane procesowi enkapsulacji i przekazane do dalszych badań, czyli m.in. charakterystyki prądowo-napięciowej, pomiaru luminancji.

Podsumowując:

- analizując właściwości fizykochemiczne i morfologię cienkich warstw wykonanych dla badanych związków wykonałam prototypowe urządzenia z wykorzystaniem związków 4, 16, 19, 21, 59, 66 i 67;

 dioda OLED o konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/PVK/4/TmPyPB/Ca/Al zaczęła pracować przy wysokich napięciach (przekraczających 10V) i szybko się przepalała, a prąd płynący przez diodę był relatywnie niski (rzędu kilku mA) co może sugerować, że sumarycznie dioda miała za dużą grubość, bądź słabej jakości warstwę (ze względu na słabą rozpuszczalność);

- urządzenia o konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/PVK/**16 lub 29 lub 21**/Ca/Al, na bazie symetrycznych azyn zawierających łańcuchy alkoksylowe wykazywały podobne zachowanie, którym było szybkie zanikanie luminescencji po przyłożeniu napięcia (efekt był odwracalny) prawdopodobnie wynikające z tego, że po przyłożeniu napięcia następuje wzrost temperatury w warstwie emisyjnej (35 nm), który indukuje przejście mezofazowe⁸⁶, a takie przejście ułatwia ruch cząsteczek, co z kolei (w przypadku materiałów AIE) prowadzi do wygaszenia emisji;

 - oprócz samego związku, który wykorzystujemy jako warstwę emisyjną ważnym aspektem jest też konfiguracja urządzenia. Wobec tego dla najbardziej obiecujących cząsteczek, czyli niesymetrycznych azyn **59** i **66** wykonałam 8 prób konfiguracji diody, z czego najlepsze wyniki osiągnęła konfiguracja ITO/PEDOT: PSS/**59**/TPBi/Ca/Al i ITO/PEDOT: PSS/PVK/**66**/Ca/Al.;

dla związku 67 zostało wykonane urządzenie o konfiguracji
 ITO/PEDOT:PSS/67/TPBi/Ca/Al, które pracowało stabilnie przy napięciach od 7-13V.

5. Część eksperymentalna

5.1. Metody analityczne

Odczynniki i rozpuszczalniki użyte w syntezie związków były dostępne handlowo. Chromatografię cienkowarstwową (TLC) wykonano na płytkach, które pokryte były żelem krzemionkowym 60 F₂₅₄ 0,25mm. Oczyszczanie za pomocą chromatografii kolumnowej prowadzono używając jako wypełnienie kolumny żel krzemionkowy firmy Fluka AG (0,063-0,200 mm) oraz za pomocą aparatu The RevelerisTM Flash System, zbierając frakcje przy analizie sygnałów ELSD/UV/Vis; oczyszczanie prowadzono przy użyciu kartridża FlashPure z wypełnieniem 12 mg żelu krzemionkowego.

Widma ¹H-NMR wykonane były dla 0,5-1% roztworów w deuterowanym chloroformie (CDCl₃) lub deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO) i zostały rejestrowane przy częstotliwości 600 MHz za pomocą aparatu Bruker Avance III. Widma ¹³C-NMR dla 5procentowych roztworów były rejestrowane aparatem Bruker Avance III przy częstotliwości 150 MHz w tych samych deuterowanych rozpuszczalnikach. Temperatury topnienia (t.t.) zmierzono za pomocą aparatu MPM-H2. Oznaczenie procentowej zawartości pierwiastków otrzymanych związków określano przy pomocy aparatu Micro Vario Cube Elementar. Widma absorpcyjne UV-Vis dla roztworów o określonym stężeniu molowym zarejestrowano przy użyciu aparatu Carry 5000 (Varian), a widma emisji przy użyciu spektrofluorymetru Edinburgh Instruments FLS980. Cienkie warstwy ciała stałego powlekane metodą spin-coating zostały wykonane na powlekaczu obrotowym Spin Processor S/N, Laurell Technologies Coporation, a morfologię cienkich warstw analizowano z użyciem mikroskopu metalograficznego OLYMPUS GX71 w układzie odwróconym z kamerą mikroskopową - Olympus Soft Imaging Solution GmbH.

Synteza i eksperyment rentgenowski

Związki **47** i **48** otrzymano zgodnie z wcześniej opisaną metodą syntezy w postaci bladożółtych substancji stałych. Monokryształy nadające się do analizy rentgenowskiej otrzymano przez powolne odparowanie roztworów w mieszaninie heksan/dichlorometan (5:5).

Obliczenia wykonano w fazie gazowej na podstawie teorii B3LYP-GD3/aug-cc-pVTZ w programie Gaussian 09 (Rewizja D.01).

Dane dyfrakcji rentgenowskiej zebrano na dyfraktomerze XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix. Integrację intensywności i poprawki na efekty Lorentza, efekty polaryzacyjne i absorpcję analityczną przeprowadzono za pomocą CrysAlis PRO75. Struktura cząsteczek została rozwiązana za pomocą programu do rozwiązywania struktur SHELXT77 przy użyciu Intrinsic Phasing i udoskonalona za pomocą pakietu udoskonalającego SHELXL78 przy użyciu minimalizacji najmniejszych kwadratów. Atomy wodoru pierścieni aromatycznych wprowadzono w obliczone pozycje o wyidealizowanej geometrii i ograniczono za pomocą modelu ciała sztywnego z izotropowymi parametrami przemieszczenia równymi 1,2 równoważnych parametrów przemieszczenia ich atomów macierzystych. Położenia atomów wodoru grup -NH₂ znaleziono na mapie różnic Fouriera i udoskonalono izotropowo bez żadnych ograniczeń. Geometrię molekularną obliczono za pomocą programu PLATON79. Odpowiednie dane krystalograficzne podano w publikacji. Współrzędne atomowe, parametry przemieszczenia i czynniki strukturalne analizowanych struktur krystalicznych są zdeponowane w Cambridge Crystallographic Data Center CCDC (numer referencyjny: 2214343 dla **47** i 2214344 dla **48**.

Woltamperometria cykliczna

Dimetylosulfotlenek (DMSO), heksafluorofosforan tetrabutyloamoniowy (NBu₄PF₆) i ferrocen zakupiono od Aldrich i użyto w uzyskanej postaci. DMSO wysuszono na sitach molekularnych i destylowano frakcyjnie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Eksperymentalne poziomy HOMO/LUMO wyznaczono metodą woltamperometryczną. Doświadczenia przeprowadzono z użyciem potencjostatu AUTOLAB 128 N w ogniwie trójelektrodowym z podwójnym płaszczem.

Wszystkie pomiary przeprowadzono za pomocą elektrody roboczej z węgla szklistego, pomocniczej (przeciwelektrody) z siatki platynowej i elektrody odniesienia srebro – chlorek srebra – nasycony chlorek potasu. Elektrodę odniesienia połączono z zewnętrznym elektrolitem poprzez kapilarę Luggina. Kapilarę tę napełniono roztworem elektrolitu pomocniczego.

Elektrolitem pomocniczym był 0,1 M roztwór NBu₄PF₆.

Przed pomiarami roztwory przepłukiwano argonem (Linde) przez 10 minut.

Skany przeprowadzono w zakresie 1000 do -1500 mV względem elektrody odniesienia przy szybkości skanowania 200 mV/s.

We wszystkich pomiarach jako wewnętrzne odniesienie stosowano ferrocen (0,01 M). W odrębnym doświadczeniu wyznaczono jego potencjał formalny (+0,474 V względem elektrody odniesienia) i wykorzystano go w przedstawionych obliczeniach. Poziomy HOMO i LUMO oszacowano, stosując odpowiednio wartości potencjału początkowego E_{ox} i E_{red}. Obliczenia przeprowadzono wykorzystując zależności:

$$E_{(LUMO)} = - [(E_{red} - E_{fer}) + 4.8] eV$$

lub

 $E_{(HOMO)} = - [E_{ox} - E_{fer}) + 4.8] eV,$

gdzie E_{ox} i E_{red} to potencjały elektrochemiczne utleniania lub redukcji azyny względem srebrnej elektrody odniesienia, E_{fer} to formalny potencjał redoks pary ferrocenu +I/0 (ferrocen/ferrocen), a 4,8 eV to wartość pary ferrocenu w odniesieniu do zerowego poziomu próżni.

5.2. Przepisy preparatywne

5.2.1. Synteza aldehydów

Alkilowanie grupy hydroksylowej

Procedura ogólna: Do aldehydu 4-hydroksysalicylowego (2 mole) dodano węglan potasu lub węglan cezu (2 mole) oraz katalityczną ilość jodku potasu. Następnie całość rozpuszczono w acetonie (60 ml), a w kolejnym kroku dodano w niewielkim nadmiarze odpowiedni bromek alkilowy (2,1 mola). Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 72 godziny. Po wyznaczonym czasie osad przesączono na lejku karbowanym, a przesącz poddano ekstrakcji 10% kwasem solnym oraz dichlorometanem. Oddzieloną warstwę organiczną wysuszono nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Środek suszący odsączono, a rozpuszczalnik odparowano. W celu oczyszczenia produktu naniesiono go na kolumnę chromatograficzną w układzie rozpuszczalników heksan:octan etylu w gradiencie. Po oczyszczeniu otrzymano żółtą oleistą ciecz.

• <u>4-Heksyloksy-2-hydroksybenzaldehyd</u> (6)

Wydajność: 62 %, widma ¹H NMR, ¹³C NMR zgodne z X. Song et al., *Dalton Transactions*, **2018**, *47*, *e*6146.⁷⁶

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.49 (s, 1H, O**H**); 9.74 (s, 1H, C**H**O); 7.45-7.43 (m, 1H, C**H**_{A**R**}); 6.56-6.55 (m, 1H, C**H**_{A**R**}); 6.44-6.44 (m, 1H, C**H**_{A**R**}); 4.04 (t, 2H, *J*= 6.2 Hz, OC**H**₂);

⁷⁶ X. Song, H. Yu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Miao, K. Ye, Y. Wang, A luminescent benzothiadiazole-brigding bis(salicyladiminato)zinc(II) complex with mechanochromic and organogelation properties, Dalton Transaction, 2018, 47, 6146–6155

1.85-1.80 (m, 4H, C**H**₂); 1.49-1.44 (m, 2H, C**H**₂); 1.38-1.37 (m, 2H, C**H**₂); 1.35 (t, 3H, *J*= 6.6 Hz, C**H**₃)

• <u>4-Decyloksy-2-hydroksybenzaldehyd</u> (7)

Wydajność: 48 %

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.48 (s, 1H, O**H**); 9.73 (s, 1H, C**H**O); 7.44-7.43 (m, 1H, C**H**_{A**R**}); 6.56-6.54 (m, 1H, C**H**_{A**R**}); 6.44-6.43 (m, 1H, C**H**_{A**R**}); 4.03 (t, 2H, *J*= 12.6 Hz, OC**H**₂); 1.85-1.80 (m, 2H, C**H**₂); 1.50-1,45 (m, 2H, C**H**₂) 1.39-1.37 (m, 4H, 2C**H**₂); 1.36-1.30 (m, 8H, 4C**H**₂); 0.92 (t, 3H, *J*= 6.4 Hz, C**H**₃)

• <u>4-Tetradecyloksy-2-hydroksybenzaldehyd</u> (8)

Wydajność: 50 %

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.49 (s, 1H, O**H**); 9.73 (s, 1H, C**H**O); 7.44-7.43 (m, 1H, C**H**A**R**); 6.56-6.54 (m, 1H, C**H**A**R**); 6.44-6.43 (m, 1H, C**H**A**R**); 4.03 (t, 2H, *J*= 12.2 Hz, OC**H**₂); 1.84-1.30 (m, 26H, 13C**H**₂); 0.91 (t, 3H, *J*= 6.6 Hz, C**H**₃)

• <u>4-(2-Etyloheksyloksy) -2-hydroksybenzaldehyd</u> (9)

Wydajność: 29 %

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.48 (s, O**H**); 9.74 (s, C**H**O); 7.44-7.43 (m, 1 C**H**_{A**R**}); 6.57-6.55 (m, 1 C**H**_{A**R**}); 6.45 (m, 1 C**H**_{A**R**}); 3.92 (d, 2H, *J*= 6.4 Hz, OC**H**₂); 1.78-1.76 (m, 1H, C**H**); 1.55-1.43 (m, 1 C**H**₂); 1.37- 1.34 (m, 1 C**H**₂); 0.95 (t, 6H, *J*= 6.6 Hz, 2C**H**₃)

• <u>4-(3-Metylobutyloksy) -2-hydroksybenzaldehyd</u> (10)

Wydajność: 49 %

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.49 (s, 1H, O**H**), 9.73 (s, 1H, C**H**O), 7.44-7.43 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.56-6.45 (m, 2H, C**H**_{AR}), 4.07 (t, 2H, *J*= 6.6 Hz, OC**H**₂), 1.88-1.83 (m, 2H, C**H**₂), 1.59-1.57 (m, 1H, C**H**), 1.00-0.99 (d, 6H, *J*= 6.4 Hz, 2C**H**₃)

• <u>4-(2-Etylobutyloksy)-2-hydroksybenzaldehyd</u> (11)

Wydajność: 28 %

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.48 (s, 1H, O**H**), 9.74 (s, 1H, C**H**O), 7.44-7.43 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.57-6.45 (m, 2H, C**H**_{AR}), 3.93 (d, 2H, *J*= 6.2 Hz, OC**H**₂), 1.73-1.71 (m, 1H, C**H**), 1.55-1.47 (m, 4H, C**H**₂), 1.38-1.36 (m, 4H, C**H**₂), 0.97 (t, 6H, *J*= 6.6 Hz, 2C**H**₃)

• <u>2,4-Di-(3-metylobutyloksy)benzaldehyd</u> (15)

Wydajność: 3%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 9.63 (s, 1H, CHO), 7.45-7.42 (m, 1H, CH_{AR}), 6.56-6.45 (m, 2H, CH_{AR}), 4.07-4.06 (t, 4H, *J*= 6.6 Hz, 2 OCH₂), 1.87-1.82 (m, 4H, 2 CH₂), 1.59-1.57 (m, 2H, 2 CH), 1.00-0.99 (m, 12H, 4CH₃)

• 4-(4-Bromobutyloksy)-2-hydroksybenzaldehyd (74)

Wydajność: 18%, widma ¹H NMR, ¹³C NMR zgodne z M. Gao et al., *Journal of Materials Chemistry B*, **2014**, *2*, 3438-3442.⁷⁰

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.25 (s, 1H, O**H**), 9.81 (s, 1H, C**H**O), 7.64-6.51 (m, 3H, C**H**_{AR}), 4.08-4.06 (t, 2H, *J*= 6.4, OC**H**₂), 3.50-3.48 (t, 2H, *J*= 7.1, C**H**₂Br); 1.96-1.95 (m, 4H, 2 C**H**₂), 1.52-1.50 (m, 4H, 2 C**H**₂)

• <u>4-(6-Bromoheksyloksy)-2-hydroksybenzaldehyd</u> (75)

Wydajność: 45%, widma ¹H NMR, ¹³C NMR zgodne z Q. Hu et al., *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, *53*, 14225-14229.⁷¹

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl3): δ= 11.25 (s, 1H, O**H**), 9.81 (s, 1H, C**H**O), 7.64-6.51 (m, 3H, C**H**_{AR}), 4.10-4.08 (t, 2H, *J*=6.4, OC**H**₂), 3.45-3.43 (t, 2H, *J*=7.1, C**H**₂Br); 1.96-1.95 (m, 4H, 2 C**H**₂), 1.50-1.48 (m, 4H, 2 C**H**₂)

Sprzęganie Suzukiego-Miyaury

<u>Procedura ogólna</u>: Syntezę prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Do aldehydu 5bromosalicylowego (0,0022 mola) dodano odpowiedni kwas boronowy (0,002 mola) oraz katalizator, jakim jest kompleks palladu (0) (0,0006 mola). Następnie, całość rozpuszczono w suchym toluenie (7 ml) i dodano 2M roztwór węglanu potasu (2,22 ml). Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 24 godziny. Po tym czasie wykonano ekstrakcję z wody i octanu etylu. Warstwę organiczną wysuszono nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Środek suszący odsączono, a rozpuszczalnik odparowano. Surowy produkt oczyszczono na drodze

⁷⁰ M. Gao, Q. Hu, G. Feng, B. Z. Tang, B. Liu, A fluorescent light-up probe with "aIE + ESIPT" characteristics for specific detection of lysosomal esterase, Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2, 3438-3442

⁷¹ Q. Hu, M. Go, G. Feng, B. Liu, Mitochondria-targeted cancer therapy using a light-up probe with aggregationinduced-emission characteristics, Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53, 14225-14229

chromatografii kolumnowej w układzie heksan: octan etylu w gradiencie otrzymując żółte ciało stałe.

<u>Procedura z wykorzystaniem ligandów azirydynowych</u>: Syntezę prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Prekursor palladowy rozpuszczono w suchym toluenie, a następnie dodano ligand azirydynowy. Całość mieszano w temperaturze pokojowej, aż do zmiany barwy układu. Po tym czasie w osobnej kolbie rozpuszczono w suchym toluenie aldehyd 5-bromosalicylowy (0,0022 mola) i dodano odpowiedni kwas boronowy (0,002 mola). Do układu wkroplono najpierw katalizator, potem 2M roztwór węglanu potasu (2,22 ml). Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 24 godziny. Po tym czasie wykonano ekstrakcję z wody i octanu etylu. Warstwę organiczną wysuszono nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Środek suszący odsączono, a rozpuszczalnik odparowano. Surowy produkt oczyszczono na drodze chromatografii kolumnowej w układzie heksan: octan etylu w gradiencie otrzymują ciało stałe.

Wartości wydajności w nawiasie odnoszą się do otrzymywania aldehydów wg ogólnej procedury, a poza nawiasem do procedury z wykorzystaniem ligandów azirydynowych.

• <u>5-Fenylo-2-hydroksybenzaldehyd</u> (27)

Wydajność: 84 (36) %, ¹H, ¹³C NMR były zgodne z G. A. Morris et al., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 2093-2096.¹⁰⁵

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.02 (s, 1H, O**H**); 10.01 (s, 1H, C**H**O); 7.80-7.11 (m, 7H, C**H**_{AR})

• <u>5-(3-Trifluorometylofenylo)-2-hydroksybenzaldehyd</u> (**31**)

Wydajność: 55 (38) %, t. t.=63,8-64,6 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.00 (s, 1H, O**H**), 9.03 (s, 1H, C**H**O), 7.72-7.58 (6H, C**H**_{AR}), 7.29-7.15 (1H, C**H**_{AR})

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 196.7$ (CHO); 161,6, 140.2 (2 Cq_{AR}); 135.7, 132.1 (2 CH_{AR}); 131.9 (Cq_{AR}); 131.5 (q, *J*=*128.4 Hz*, CF₃); 129.9, 129.5, 124.1, 123.4 (4 CH_{AR}); 123.2, 120.8 (2 Cq_{AR}); 18.5 (CH_{AR})

¹⁰⁵ G. A. Morris, S. B. T. Nguyen, A general route to pyridine-modified salicylaldehydes via Suzuki coupling, *Tetrahedron Letters*, **2001**, *42*, 2093-2096

Analiza elementarna (%) dla $C_{14}H_9O_2F_3$: teoretyczna C, 63.16; H, 3.41; eksperymentalna: C, 63.17; H, 3.30

• <u>5-Pireno-2-hydroksybenzaldehyd</u> (29)

Wydajność: 70 (31) %, t.t.= 148.4-149.6°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.16 (s, 1H, O**H**); 10.05 (s, 1H, C**H**O); 8.27-7.23 (m, 18H, C**H**_{AR}),

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 196.9$ (CHO); 161,1 (Cq_{AR}); 139.2 (CH_{AR}); 135.5 (Cq_{AR}); 135.2 (CH_{AR}); 133.1, 131.5, 130.9, 130.8, 128.6 (5 Cq_{AR}); 127.9, 127.7, 127.5, 127.4, 126.2, 125.1 (7 CH_{AR}); 125.0, 124.9 (2 Cq_{AR}); 124.8, 124.6, (2CH_{AR}); 120.6 (Cq_{AR}); 117.8 (CH_{AR}): Analiza elementarna (%) dla C₂₃H₁₄O₂: teoretyczna C, 85.70; H 4.38; eksperymentalna: C, 85.67; H 4.40

• <u>5-(Difenyloamino-fenylo) -2-hydroksybenzaldehyd</u> (30)

Wydajność: 37 (51) %, oleista, żółta ciecz, widma ¹H, ¹³C NMR były zgodne z Z. Wang et al., *Science China Chemical*, **2018**, *61*, 76–87.⁷²

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 10.98 (s, 1H, O**H**); 9.99 (s, 1H, C**H**O); 7.78-7.15 (m, 23H, C**H**_{AR})

• <u>5-(4-Trifluorometylofenylo)-2-hydroksybenzaldehyd</u> (31)

Wydajność: 54 (41) %, t.t.= 83,6-85,4°C, widma ¹H, ¹³C NMR były zgodne z Vijay Gupta et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 8853-8857.¹⁰⁶

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.01 (s, 1H, O**H**), 9.05 (s, 1H, C**H**O), 7.74-7.56 (6H, C**H**_{AR}), 7.22-7.10 (1H, C**H**_{AR})

⁷² Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B.Z. Tang, Electronic effect on the optical properties and sensing ability of AIEgens with ESIPT process based on salicylaldehyde azine, Science China Chemical, 2018, 61, 76–87

¹⁰⁶ V. Gupta, D. Sahu, S. Jain, K. Vanka, R. P. Singh, Diastereoselective multi-component tandem condensation: synthesis of 2-amino-4-(2-furanone)-4*H*-chromene-3-carbonitriles, Organic & Biomolecular Chemistry, 2019, 17, 8853-8857

• <u>5-(3-Cyjanofenylo)-2-hydroksybenzaldehyd</u> (32)

Wydajność: 24 (14) %, widma ¹H, ¹³C NMR były zgodne z N. Luo et al., *Chin. J. Chem.*, **2021**, *39*, 115-120.¹⁰⁷

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.11 (s, 1H, O**H**), 10.03 (s, 1H, C**H**O), 7.88-7.15 (m, 7H, C**H**_{AR})

• <u>5-(4-(9H-Karbaz-9-ylo-fenylo)-2-hydroksybenzaldehyd</u> (**33**)

Wydajność: 94 (47) %, białe, ciało stałe, t.t.= 189.7-193.1°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.09 (s, 1H, O**H**); 10.07 (s, 1H, C**H**O); 8.20-8.19 (m, 2H, C**H**_{AR}); 7.92-7.18 (m, 13H, CH_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 196.6$ (CHO); 161,3, 140.9, 140.6, 138.5, 137.1, (5 Cq_{AR}); 136.4, 135.7 (2 CH_{AR}); 132.4 (Cq_{AR}); 131.9, 128.0, 127.6, 126.1, 126.0, 125.9 (7 CH_{AR}); 123.6, 120.9 (2 Cq_{AR}); 120.4 (CH_{AR}); 120.3 (Cq_{AR}); 120.1, 120.0, 118.4, 109.9, 109.7 (5 CH_{AR}) Analiza elementarna (%) dla C₂₅H₁₇NO₂: teoretyczna C, 82.63; H, 4.72; N, 3.85; eksperymentalna: C, 82.54; H, 4.89; N, 3.90

Sprzęganie Buchwalda-Hartwiga

Do 5 ml bezwodnego toluenu w atmosferze argonu dodano Pd(OAc)₂ (0,038 g, 0,17 mmol, 3.00% mol) i tri-tert-butylofosfinę (0,104 g, 0,51 mmol, 9% mol). Całość mieszano do momentu całkowitego rozpuszczenia octanu palladu. Następnie do mieszaniny dodano aldehyd 5-bromosalicylowy (1,21 g, 6 mmol, 1,05 eq), difenyloaminę (0,966 g, 5,71 mmol, 1,00 eq), tert-butanolan sodu (0,824 g, 8,57 mmol, 1,5 eq) i kolejną porcję bezwodnego toluenu (25 ml). Całość ponownie mieszano przez 24 godziny w temperaturze 110°C. Po zakończeniu reakcji mieszanina została ochłodzona do temperatury pokojowej, a następnie ekstrahowana z wody i eteru dietylowego. Warstwę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu, rozpuszczalnik odparowano, a produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej w układzie heksan/dichlorometan (2:1), w wyniku czego otrzymano żółty olej.

¹⁰⁷ N. Luo, X. Fang, M. Su, X. Zhang, D. Li, H. Li, S. Li, Z. Zhao, Design, Synthesis and SAR Studies of Novel and Potent Dipeptidyl Peptidase 4 Inhibitors, *Chinese Journal of Chemistry*, **2021**, *39*, 115-120

• 2-Hydroksy-5-(N-fenyloanilino)benzaldehyd (39)

Wydajność (30%)

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 10.88 (s, 1H, O**H**), 9.77 (s, 1H, C**H**O), 7.40-7.27 (m, 6H, C**H**_{AR}), 7.08-6.96 (m, 7H, C**H**_{AR})

5.2.2. Synteza ligandów azirydynowych

Procedura ogólna dla ligandów **34-36**: Bromek cynku (1 mmol) i chiralną azirydynę umieszczono w kolbie i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze 80 °C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej do mieszaniny dodano 20% roztwór NaOH i wytrząsano. Następnie, całość trzykrotnie ekstrahowano eterem dietylowym, warstwę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przesączono i odparowano otrzymując oleistą ciecz aminoalkiloazirydyny. Do roztworu 1-(2-aminoalkilo)azirydyny (1 mmol) w metanolu (10 ml) dodano odpowiedni aldehyd, tj. 2-(difenylofosfino)benzaldehyd (1 mmol) i całość ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 16 godzin. Po zakończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowano, a surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej w układzie heksan/octan etylu w gradiencie otrzymując chiralne ligandy azirydyno-imino-fosfinowe **34-36** w postaci bezbarwnych, oleistych cieczy.

•(E)-1-(2-(difenylofosfanylo)fenylo)-N-((S)-1-((S)-2-izopropyloazirydyn-1-ylo)-3metylobutan-2-ylo)metanimina (**34**)

Wydajność: 97%, widma ¹H, ¹³C, ³¹P NMR były zgodne z A. Buchcic-Szychowska et al., *Catalysts*, **2021**, *11*, 968-978.⁹¹

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (d, *J*= 4.6 Hz, 1**H**); 7.95–7.98 (m, 1H, C**H**_{AR}.); 7.32–7.37 (m, 6H, C**H**_{AR}.); 7.25–7.31 (m, 6H, C**H**_{AR}); 6.87–6.91 (m, 1H, C**H**_{AR}); 3.08 (m, 1**H**); 2.84 (dd, *J*= 5.4 Hz, *J*= 11.9 Hz, 1**H**); 1.89–1.95 (m, 1**H**); 1.73 (dd, *J*= 7Hz, *J*= 12.0 Hz, 1**H**); 1.44 (d, *J*= 3.4 Hz, 1**H**); 1.12–1.19 (m, 1**H**); 1.04–1.08 (m, 1**H**); 0.95–1.01 (m, 1**H**); 0.82–0.86 (m, 3H, C**H**₃); 0.75–0.81 (m, 9H, 3C**H**₃)

⁹¹ A. Buchcic-Szychowska, J. Adamczyk, L. Marciniak, A. M. Pieczonka, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Efficient asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation and diethylzinc addition to aldehydes promoted by enantiomeric aziridine-phosphines, Catalysts, 2021, 11, 968

•(*E*)-1-(2-(difenylofosfanylo)fenylo)-N-((S)-1-((S)-2-izobutylazirydyn-1-ylo)-4metylopentan-2-ylo)metanimina (**35**)

Wydajność: 94%, widma ¹H, ¹³C, ³¹P NMR były zgodne z A. Buchcic-Szychowska et al., *Catalysts*, **2021**, *11*, 968-978.⁹¹

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.92 (d, *J*= 4.9 Hz, 1H); 7.92–8.0 (m, 1H, C**H**_{AR}.); 7.22–7.42 (m, 12H, C**H**_{AR}); 6.86–6.89 (m, 1H, C**H**_{AR}); 3.43-3.48 (m, 1H); 2.78 (dd, *J*= 4.8 Hz, *J*= 11.7 Hz, 1H); 1.81 (dd, *J*= 7.5 Hz, *J*= 11.6 Hz, 1H); 1.43 (d, *J*= 3.8 Hz, 1H); 1.39–1.42 (m, 1H); 1.27–1.31 (m, 3H); 1.21 (d, *J*= 6.0 Hz, 1H); 0.96–1.0 (m, 3H); 0.84 (d, *J*= 1.0 Hz, 3H, C**H**₃); 0.79 (d, *J*= 9.2 Hz, 3H, C**H**₃); 0.73 (d, *J*= 6.5 Hz, 3H, C**H**₃); 0.65 (d, *J*= 6.3 Hz, 3H, C**H**₃)

• (<u>E</u>)-N-((S)-1-((S)-2-benzyloazirydyn-1-ylo)-3-fenylopropan-2-ylo)-1-(2 (difenylofosfanylo)fenylo)metanimina (**36**)

Wydajność: 98%, bezbarwna, oleista ciecz, widma ¹H, ¹³C, ³¹P NMR były zgodne z A. Buchcic-Szychowska et al., *Catalysts*, **2021**, *11*, 968-978⁹¹

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl3): δ = 8.62 (d, *J*= 4.4 Hz, 1**H**); 7.28–7.35 (m, 17H, C**H**_{AR}); 7.21–7.24 (m, 4H, C**H**_{AR}); 6.99–7.01 (m, 3H, C**H**_{AR}); 3.52-3.56 (m, 1**H**); 2.86–2.91 (m, 1**H**); 2.70 (dd, *J*=4.2 Hz, *J*=13.4 Hz, 2**H**); 2.58–2.64 (m, 1**H**); 2.21–2.27 (m, 1**H**); 1.82 (dd, *J*=7.8 Hz, *J*=11.5 Hz, 1**H**); 1.57–1.59 (m, 1**H**); 1.50 (d, *J*=3.2 Hz, 1**H**); 1.23 (d, *J*=5.8 Hz, 1**H**)

<u>Procedura ogólna dla liganda 37</u>: Tlenek fosfiny (1 mmol) i trietoksysilan (3 mmol) rozpuszczono w suchym THF (5 ml). Do mieszaniny dodano tetraizopropoksytytan (0,1 mmol). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, a zakończenie reakcji monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano NaOH (1 M, 10 ml). Roztwór mieszano przez 2 godziny, a następnie ekstrahowano octanem etylu (4 x 15 ml). Warstwę organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu, odsączono i odparowano. Surowy produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej w układzie heksan:octan etylu (7:1) otrzymując bezbarwną oleistą ciecz.

⁹¹ A. Buchcic-Szychowska, J. Adamczyk, L. Marciniak, A. M. Pieczonka, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Efficient asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation and diethylzinc addition to aldehydes promoted by enantiomeric aziridine-phosphines, Catalysts, 2021, 11, 968

•(2S)-1-[2-(Difenylofosfinofenylo]-2-izopropyloazirydyna (37)

Wydajność: 65%, $[\alpha]_D^{20} = +21.3$ (*c* 0.5, CHCl₃); widma ¹H, ¹³C, ³¹P NMR były zgodne z A. Buchcic et al., *Catalysts*, **2020**, *10* (9), 971.⁹⁰

¹**H** NMR (CDCl₃, 600 MHz): $\delta = 0.87$ (d, J = 6.7 Hz, 3**H**), 1.06 (d, J = 6.7 Hz, 3**H**), 1.71–1.75 (m, 1**H**), 1.77–1.80 (m, 1**H**), 2.07–2.11 (m, 2**H**), 6.76–6.80 (m, 1**H**), 6.88–6.91 (m, 1**H**), 6.93–6.97 (m, 1**H**), 7.23–7.27 (m, 1**H**), 7.28–7.31 (m, 2**H**), 7.31–7.34 (m, 3**H**), 7.36–7.41 (m, 5**H**)

<u>Procedura ogólna dla liganda</u> **38**: Do mieszaniny tosylanu (680 mg, 1,45 mmol) i trietyloaminy (0,4 ml) w acetonitrylu (26 ml) wkroplono roztwór soli potasowej difenylofosfiny (0,5 M, 3,5 ml w THF). Reakcja była prowadzona w 0°C w atmosferze argonu, w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. Po zakończeniu reakcji całość odparowano i oczyszczono na kolumnie chromatograficznej w układzie heksan:octan etylu (9:1) otrzymując bezbarwną oleistą ciecz.

• <u>Difenylo-[[(S)-1-trityloazirydyn-2-ylo]metyl]fosfina</u> (38)

Wydajność: 62 %, widma ¹H, ³¹P NMR były zgodne z A. Buchcic et al., *Catalysts*, **2020**, *10* (9), 971.⁹⁰

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.04$ (d, J = 6.2 Hz, 1**H**), 1.27–1.34 (m, 1**H**), 1.53 (d, J = 3.2 Hz, 1**H**), 2.20 (dd, J = 3.5 Hz, 8.7 Hz, 1**H**), 2.78 (dd, J = 3.5 Hz, 13.5 Hz, 1**H**), 7.19–7.23 (m, 3**H**), 7.23–7.27 (m, 6**H**), 7.28–7.37 (m, 10**H**), 7.44–7.45 (m, 6**H**)

5.2.3. Synteza hydrazonów aldehydu salicylowego

Procedura ogólna: Do jednego równoważnika molowego aldehydu rozpuszczonego w etanolu (20 ml) dodano jeden równoważnik molowy wodzianu hydrazyny. Całość mieszano w temperaturze pokojowej od 2-24 godzin. Powstały osad odsączono i poddano oczyszczaniu poprzez krystalizację z metanolu.

• Hydrazon (1E)-2-hydroksy-5-(N-fenyloanilino)benzaldehydu (47)

Wydajność: 27%; t.t.= 151,2-151,7 °C

IR (ciało stałe): 3391m (NH), 3034w br. (OH), 1580w, 1483s (N=N), 1379m, 1259s, 752s, 693s.

⁹⁰A. Buchcic, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Asymmetric Friedel–Crafts alkylation of indoles catalyzed by chiral aziridine-phosphines, Catalysts, 2020, 10 (9), 971

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 10.94 (s, 1H, O**H**), 7.75 (s, 1H, N=C**H**), 7.25-7.22 (m, 4H, C**H**_{AR}), 7.06-6.91 (m, 9H, C**H**_{AR}), 5.45 (s, 2H, N**H**₂)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 154.4 (1Cq), 148.1 (2 Cq_{AR}), 146.2 (N=CH), 139.3 (1Cq_{AR}), 129.1, 128.5, 126.9, 122.8, 121.9 (12 CH_{AR}), 119.1 (1Cq), 117.57 (1CH_{AR})

Analiza elementarna (%) dla C₁₉H₁₇N₃O teoretyczna: C, 75.23; H, 5.65; N, 13.85; O, 5.27 eksperymentalna: C, 75.26; H, 5.77; N, 13.78; O, 5.19

• <u>Hydrazon (1E)-2-hydroksy-5-(trifluorometoksy)benzaldehydu</u> (48)

Wydajność: 91%; t.t.= 81.7-82.2 °C

IR (ciało stałe): 3392*m* (NH), 3298*w*, 3071*w br*. (OH), 2918*w*, 1602*w*, 1490*m* (N=N), 1293*m*, 1200s, 1133*s*, 924*m*, 786*m*, 700*m*.

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.09 (s, 1H, O**H**), 7.85 (s, 1H, N=C**H**), 7.10-6.95 (m, 3H, C**H**_{AR}), 5.57 (s, 2H, N**H**₂)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 156.2 (1Cq), 144.8 (N=CH), 141.3 (1Cq_{AR}), 122.9, 121.5 (2 CH_{AR}), 120.6 (1Cq (CF₃), *J*=254 Hz), 118.8 (1Cq), 117.5 (1CH_{AR})

Analiza elementarna (%) dla $C_8H_7F_3N_2O$, teoretyczna: C, 43.65; H, 3.20; N, 12.72; eksperymentalna: C, 43.60; H, 3.27; N, 12.92;

• <u>Hydrazon (1E)-2-hydroksy-5-fenylo-benzaldehydu</u> (49)

Wydajność: 88%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.09 (s, 1H, O**H**), 7.79 (s, 1H, N=C**H**), 7.57-7.04 (m, 8H, C**H**_{AR}), 5.50 (s, 2H, N**H**₂)

• <u>Hydrazon (1E)-2-hydroksy-5-pireno-benzaldehydu</u> (50)

Wydajność: 70%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.86 (s, 1H, O**H**), 8.83 (s, 1H, N=C**H**), 8.02-7.22 (m, 6H, C**H**_{AR}), 5.57 (s, 2H, N**H**₂)

• <u>Hydrazon (1E)-2-hydroksy-naftalenu</u> (51)

Wydajność: 99%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 12.34 (s, 1H, O**H**), 8.83 (s, 1H, N=C**H**), 8.02-7.22 (m, 6H, C**H**_{AR}), 5.57 (s, 2H, N**H**₂)

• Hydrazon (1E)-2-hydroksy-5-(4-trifluorometylo-fenylo) benzaldehydu (52)

Wydajność: 84%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.22 (s, 1H, O**H**), 7.98 (s, 1H, N=C**H**), 7.70-7.07 (m, 7H, C**H**_{AR}), 5.55 (s, 2H, N**H**₂)

• <u>Hydrazon (*1E*)-2-hydroksy-5-nitro-benzaldehydu</u> (53)

Wydajność: 56%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.67 (s, 1H, O**H**), 8.02 (s, 1H, N=C**H**), 7.99-7.67 (m, 3H, C**H**_{AR}), 6.01 (s, 2H, N**H**₂)

• <u>Hydrazon (1E)-2-hydroksy-5-fluoro-benzaldehydu</u> (54)

Wydajność: 89%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.99 (s, 1H, O**H**), 8.82 (s, 1H, N=C**H**), 8.01-7.65 (m, 3H, C**H**_{AR}), 5.87 (s, 2H, N**H**₂)

• Hydrazon (*1E*)-2-hydroksy-5-acetylo-benzaldehydu (55)

Wydajność: 34%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 12.34 (s, 1H, O**H**), 8.83 (s, 1H, N=C**H**), 8.02-7.55 (m, 3H, C**H**_{AR}), 5.57 (s, 2H, N**H**₂), 4.21 (m, 3H, OC**H**₃)

• <u>Hydrazon (1E)-2-hydroksy-5-(4-difenyloamino-fenylo)benzaldehydu</u> (56)

Wydajność: 61%

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 12.10 (s, 1H, O**H**), 8.64 (s, 1H, N=C**H**), 8.45-7.47 (m, 17H, C**H**_{AR}), 5.87 (s, 2H, N**H**₂)

5.2.4. Synteza symetrycznych azyn

Procedura ogólna: Do dwóch równoważników molowych odpowiedniego aldehydu rozpuszczonego w etanolu (20 ml) dodano jeden równoważnik molowy wodzianu hydrazyny. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny. Produkt wytrącił się z roztworu w postaci kryształów. Oczyszczono go poprzez krystalizację z etanolu.

• <u>N, N-Bis(salicylideno)hydrazyna</u> (2)

Wydajność: 87%, t.t.= 216,5-216,9 °C, widma ¹H, ³¹P NMR były zgodne z X. Ma et al., *New Journal of Chemistry*, **2015**, *39*, 492–500.⁶⁸

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.40 (s, 1H, O**H**), 8.75 (s, 1H, N=C**H**), 7.44-6.99 (m, 4H, C**H**_{AR})

• <u>N, N-Bis(naftylideno)hydrazyna</u> (4)

Wydajność: 81 %, t.t.= 292,1-293,0 °C, widma ¹H, ³¹P NMR były zgodne z X. Ma et al., *New Journal of Chemistry*, **2015**, *39*, 492–500.⁶⁸

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 13.03 (s, 1H, O**H**), 9.72 (s, 1H, N=C**H**), 8.21-7.45 (m, 6H, C**H**_{AR})

• <u>N, N-Bis((4-heksyloksy) salicylideno)hydrazyna</u> (16)

Wydajność: 78 %, t.t=135,0-135,2°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.74 (s, 1H, O**H**), 8.60 (s, 1H, N=C**H**), 7.24-7.23 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.54-6.53 (m, 2H, C**H**_{AR}), 4.03-4.02 (t, 2H, *J*= 6.0 Hz, OC**H**₂), 1.84-1.36 (m, 8**H**, 4C**H**₂), 0.94-0.93 (t, 3**H**, *J*= 6.2 Hz, C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.5, 161.8 (2 Cq_{AR}), 162.7 (N=CH), 133.4, 107.9, 101.7 (3 CH_{AR}), 111.0 (Cq_{AR}), 68.3 (OCH₂), 31.5, 29.0, 25.7, 22.6 (4 CH₂), 14.0 (CH₃) Analiza elementarna dla C₂₆H₃₆N₂O₄ (%): teoretyczna: C, 70.88; H, 8.24; N, 6.36; O, 14.52 eksperymentalna: C, 70.95; H, 8.39; N, 6.50; O, 14.16

• <u>N, N-Bis((4-decyloksy) salicylideno)hydrazyna</u> (17)

Wydajność: 62 %, t.t.= 105,8-106,0°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.74 (s, 1H, O**H**), 8.60 (s, 1H, N=C**H**), 7.24-7.23 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.54-6.53 (m, 2H, C**H**_{AR}), 4.02 (t, 2H, *J*= 12.6 Hz, OC**H**₂), 1.85-1.31 (m, 16H, 8C**H**₂), 0.92 (t, 3H, *J*= 6.2 Hz, C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.5, 161.7 (2Cq_{AR}), 162.7 (N=CH), 133.4, 107.9, 101.7 (CH_{AR}), 111.0 (Cq_{AR}), 68.3 (OCH₂), 31.9, 29.5, 29.3, 29.1, 25.9, 22.6 (8CH₂), 14.1 (CH₃) Analiza elementarna dla C₃₄H₅₂N₂O₄ (%): teoretyczna: C, 73.87; H, 9.48; N, 5.07; O, 11.58 eksperymentalna: C, 73.72; H, 9.48; N, 5.26; O, 11.54 • <u>N, N-Bis((4-tetradecyloksy)salicylideno)hydrazyna</u> (18)

Wydajność: 85 %, t.t= 113,8-114,2°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.74 (s, 1H, O**H**), 8.60 (s, 1H, N=C**H**), 7.24-7.22 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.54-6.53 (m, 2H, C**H**_{AR}), 4.02 (t, 2H, *J*= 12.6 Hz, OC**H**₂), 1.85-1.30 (m, 26H, 13C**H**₂), 0.91 (t, 3H, *J*= 6.4 Hz, C**H**₃).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.5, 161.8 (2Cq_{AR}), 162.7 (N=CH), 133.4, 107.9, 101.7 (3CH_{AR}), 111.0 (Cq_{AR}), 68.3 (OCH₂), 53.4, 31.9, 29.7-29.5, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7 (13CH₂), 14.1 (CH₃)

Analiza elementarna dla C₄₂H₆₈N₂O₄ (%): teoretyczna: C, 75.86; H, 10.31; N, 4.21; O, 9.62 eksperymentalna: C, 75.88; H, 10.39; N, 4.35; O, 9.38

• <u>N, N-Bis(4-(2-etyloheksyloksy)salicylideno)hydrazyna</u> (19)

Wydajność: 69 %, t.t.= 100,2-100.5°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.74 (s, 1H, O**H**), 8.60 (s, 1H, N=C**H**), 7.24-7.22 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.55-6.53 (m, 2H, C**H**_{AR}), 3.91 (d, 2H, *J*= 6.6 Hz, OC**H**₂), 1.78-1.76 (m, 1**H**, C**H**), 1.55-1.34 (2m, 8**H**, 4C**H**₂), 0.95 (t, 3**H**, *J*= 6.2 Hz, C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.7, 161.8 (2Cq_{AR}), 162.7 (N=CH), 133.4, 108.0, 101.7 (CH_{AR}), 110.9 (3Cq_{AR}), 70.8 (OCH₂), 39.3, 30.5, 29.1, 23.9, 23.0 (5CH₂), 14.0, 11.1 (2CH₃) Analiza eksperymentalna dla C₃₀H₄₄N₂O₄ (%): teoretyczna: C, 72.55; H, 8.93; N, 5.64; O, 12.88 eksperymentalna: C, 72.78; H, 8.99; N, 5.72; O, 12.51

• <u>N, N-Bis(4-(3-metylobutyloksy)salicylideno)hydrazyna</u> (20)

Wydajność: 70 %, t.t.= 177.0-179.0°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.74 (s, 1H, O**H**), 8,60 (s, 1H, N=C**H**), 7.24-7.23 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.55-6.53 (2H, C**H**_{AR}), 4.06 (d, 2H, *J*= 6.6 Hz, OC**H**₂), 1.89-1.83 (m, 1H, C**H**), 1.74-1.71 (m, 2H, C**H**₂), 1.00 (d, 6H, *J*= 6.4 Hz, 2C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 163.5, 161.8 (2Cq_{AR}), 162.7 (N=CH), 133.4, 108.0, 101.7 (3CH_{AR}), 111.0 (Cq_{AR}), 66.7 (OCH₂), 37.8 (CH), 25.1 (CH₂), 22.5 (2CH₃)

Analiza elementarna dla C₂₄H₃₂N₂O₄ (%): teoretyczna: C, 69.88; H, 7.82; N, 6.79; eksperymentalna: C, 69.85; H, 8.12; N, 6.74

• <u>N, N-Bis(4-(2-etylobutyloksy)salicylideno)hydrazyna</u> (21)

Wydajność: 43 %, t.t.= 160,0-161,0°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.74 (s, 1H, O**H**), 8.60 (s, 1H, N=C**H**), 7.24-7.22 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.55-6.54 (2H, C**H**_{AR}), 3.92 (d, 2H, *J*= 6.2 Hz, OC**H**₂), 1.73-1.70 (m, 1H, C**H**), 1.54-1.46 (m, 4H, 2C**H**₂), 0.97 (t, 6H, *J*= 6.6 Hz, 2C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 163.7, 161.8 (2Cq_{AR}), 162.7 (N=CH), 133.4, 108.0, 101.7 (3CH_{AR}), 110.9 (Cq_{AR}), 70.4 (OCH₂), 40.8 (CH), 23.4 (2CH₂), 11.1 (2CH₃)

Analiza elementarna dla $C_{26}H_{36}N_2O_4$ (%): teoretyczna: C, 70.88; H, 8.24; N, 6.36; eksperymentalna: C, 70.75; H, 8.15; N 6.21

• <u>N, N-Bis(4-metoksysalicylideno)hydrazyna</u> (22)

Wydajność: 55 %, t.t.= 220-221,4°C, widma ¹H, ³¹P NMR były zgodne z X. Ma, *New Journal of Chemistry*, **2015**, *39*, 492–500⁶⁸

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.75 (s, 1H, O**H**), 8.61 (s, 1H, N=C**H**), 7.29-7.24 (m, 1H, C**H**_{AR}), 6.56-6.54 (m, 2H, C**H**_{AR}), 3.88 (s, 3H, OC**H**₃)

• <u>N, N-Bis-4-etyloamino-salicylidenohydrazyna</u> (23)

Wydajność: 65 %, t.t.= 241,2-242,5 °C, widma ¹H, ³¹P NMR były zgodne z X. Ma et al., *New Journal of Chemistry*, **2015**, *39*, 492–500⁶⁸

¹**H** NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.81 (s, 1H, OH), 8.48 (s, 1H, N=CH), 7.13–6.25 (m, 3H, CH_{AR}), 3.44–3.41 (m, 4H, 2 CH₂), 1.25–1.22 (m, 6H, 2 CH₃).

• <u>N, N-Bis-5-fluoro-salicylidenohydrazyna</u> (24)

Wydajność: 77 %, t.t.= 264,9-265,6 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.31 (s, 1H, O**H**), 9.09 (s, 1H, N=C**H**), 7.54–6.94 (m, 3H, CH_{AR})

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 163.8 (Cq_{AR}), 151.4 (N=CH), 146.9 (Cq_{AR}), 126.7, 121.1 (2 CH_{AR}), 120.0 (Cq_{AR}), 119.8 (CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{12}H_{10}N_2O_2F_2$ (%): teoretyczna: C, 61.80; H, 4.32; N, 12.01; eksperymentalna: C, 61.56; H, 4.22; N 11.87

⁶⁸ X. Ma, J. Cheng, J. Liu, X. Zhou, H. Xiang, Ratiometric fluorescent pH probes based on aggregation-induced emission-active salicylaldehyde azines, New Journal of Chemistry, 2015, 39, 492–500

• <u>N, N-Bis-di-2,4-(3-metylobutyloksy)hydrazyna</u> (25)

Wydajność: 78 %,

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 9.01 (s, 1H, N=C**H**), 8.08-8.07 (s, 1H, N=C**H**); 6.57-6.48 (m, 3H, C**H**_{AR}); 4.07-4.04 (s, 4H, 2 OC**H**₂), 1.93-1.72 (m, 2H, 2 C**H**), 1.74-1.71 (m, 2H, 2 C**H**₂), 1.01-0.98 (m, 12H, 4 C**H**₃)

• <u>N, N-Bis-5-fenylosalicylidenohydrazyna</u> (40)

Wydajność: 67 %, t.t.= 290,0-292,0°C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.43 (s, 1H, O**H**), 8.85 (s, 1H, N=C**H**), 7.69-7.15 (m, 8H, C**H**_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 164.9, (N=CH), 139.90, 133.18, 132.34 (4 Cq_{AR}); 130.98; 128.91; 127, 12 (3 CH_{AR}); 126.62; 117.68, 117.47 (5 CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{26}H_{20}N_2O_2$ (%): teoretyczna: C, 79.57; H, 5.14; N, 8,15; eksperymentalna: C, 79.49; H, 5.10; N 8.11

• <u>N, N-Bis-5-(3-trifluorometylo-fenylo)salicylidenohydrazyna</u> (41)

Wydajność: 53 %, t.t.= 63,8-64,5 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.63 (s, 1H, O**H**), 8.03 (s, 1H, N=C**H**), 7.95-7.53 (6H, C**H**_{AR}), 6.95-6.94 (1H, C**H**_{AR})

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 161.9, (N=CH), 159,6, 142.23 (2 Cq_{AR}); 138.7, 134.1 (2 CH_{AR}); 130.4 (q, *J*=*128.2 Hz*, CF₃); 129.7, 129.0, 124.00, 123.1 (4 CH_{AR}); 122.8, 121.2 (2 Cq_{AR}); 19.5 (CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{28}H_{18}N_2O_2$ (%): teoretyczna: C, 81.14; H, 4.38; N, 6.76; eksperymentalna: C, 81.04; H, 4.22; N, 6.65

• <u>N, N-Bis-5-pirenosalicylidenohydrazyna</u> (42)

Wydajność: 52 %, t.t.= 339,0-342,0 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.56 (s, 1H, O**H**), 8.93 (s, 1H, N=C**H**), 8.29-7.72 (13H, C**H**_{AR})

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): nie udało się zarejestrować widma, ponieważ związek był słabo rozpuszczalny w deuterowanych rozpuszczalnikach.

Analiza elementarna dla $C_{46}H_{30}N_2O_2$ (%): teoretyczna: C, 85.96; H, 4.70; N, 4.98; eksperymentalna: C, 85.79; H, 4.50; N, 4,89

• <u>N, N-Bis-5-(4-difenyloamino-fenylo)salicylidenohydrazyna</u> (43)

Wydajność: 49 %, t.t.= 264,0-265,0 °C, widma ¹H-NMR i ¹³C-NMR były zgodne z Z. Wang, *Science China Chemical*, **2018**, *61*, 76–87⁷²

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.40 (s, 1H, O**H**), 8.82 (s, 1H, N=C**H**), 7.66-7.07 (18H, C**H**_{AR})

• N, N-Bis-5-(4-trifluorometylo-fenylo)salicylidenohydrazyna (44)

Wydajność: 82 %, t.t.= 83,6-85,4 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.50 (s, 1H, O**H**), 8.87 (s, 1H, N=C**H**), 7.75-7.46 (6H, C**H**_{AR}), 7.20-7.11 (1H, C**H**_{AR})

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 161.7, (N=CH), 158.9, 142.23 (2 Cq_{AR}); 139.6, 133.3 (2 CH_{AR}); 130.8 (q, *J*=*128.2 Hz*, CF₃); 129.8, 129.3, 124.10, 122.9 (4 CH_{AR}); 122.0, 121.5 (2 Cq_{AR}); 19.4 (CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{28}H_{18}N_2O_2$ (%): teoretyczna: C, 81.14; H, 4.38; N, 6.76; eksperymentalna: C, 81.12; H, 4.29; N, 6.70

• <u>N, N-Bis-5-(3-cyjano-fenylo)salicylidenohydrazyna</u> (45)

Wydajność: 41 %, t.t.= 209.0–211.0 °C, widma ¹H-NMR i ¹³C-NMR były zgodne z Z. Wang et al., *Science China Chemical*, **2018**, *61*, 76–87⁷²

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.63 (s, 1H, O**H**), 8.03 (s, 1H, N=C**H**), 7.95-7.53 (6H, C**H**_{AR}), 6.95-6.94 (1H, C**H**_{AR})

• <u>N, N-Bis-5-karbazolosalicylidenohydrazyna</u> (46)

⁷² Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B.Z. Tang, Electronic effect on the optical properties and sensing ability of AIEgens with ESIPT process based on salicylaldehyde azine, Science China Chemical, 2018, 61, 76–87

Wydajność: 43 %, t.t.= 186,7-193,1°C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.15 (s, 1H, OH), 8.92 (s, 1H, N=CH), 8.21- 7.42 (15H, CH_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 170.2 (N=CH) 158.3, 145.9, 144.6, 140.5, 139.1, (5 Cq_{AR}); 137.4, 136.6 (2 CH_{AR}); 133.4 (Cq_{AR}); 130.9, 128.9, 127.8, 126.7, 126.1, 125.3 (7 CH_{AR}); 123.8, 120.6 (2 Cq_{AR}); 120.1 (CH_{AR}); 120.0 (Cq_{AR}); 119.8, 119.5, 118.7, 110.0, 109.8 (5 CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{50}H_{34}N_2O_2$ (%): teoretyczna: C, 86.43; H, 4.93; N, 4.03; eksperymentalna: C, 86.21; H, 4.67; N, 3.99

5.2.5. Synteza niesymetrycznych azyn

Procedura ogólna: Do jednego równoważnika molowego odpowiedniego hydrazonu rozpuszczonego w etanolu (20 ml) dodano jeden równoważnik molowy wodzianu hydrazyny. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie rozpuszczalnik odparowano, a produkt oczyszczono poprzez krystalizację z etanolu otrzymując produkt w postaci ciała stałego.

• <u>2-[(E)-[(E)-(2-Hydroksy-4-metoksy-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4-fenylo-</u> fenol (**57**)

Wydajność: 69 %, t.t.= 135,6- 137,0 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.70 (s, 1H, O**H**); 11.50 (s, 1H, O**H**); 8.77 (s, 1H, N=C**H**), 8.69 (s, 1H, N=C**H**); 7.66- 6.58 (11H, C**H**_{AR}); 3.86 (s, 3H, OC**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ =164.32 (Cq_{AR}), 163.19 (Cq_{AR}), 162.05 (N=CH), 159.04 (N=CH), 136.40 (Cq_{AR}), 135.21-133.93 (2CH_{AR}), 133.82-130.63 (5Cq_{AR}),128.62 (CH_{AR}), 128.62-124.91 (9CH_{AR}), 127.73 (Cq_{AR}), 117.57-117.20 (2CH_{AR}), 110.72 (Cq_{AR}), 108.24-101.69 (2CH_{AR}), 66.77 (OCH₂), 37.75 (2CH₂), 25.06 (CH), 22.55 (2CH₃)

Analiza elementarna dla $C_{21}H_{18}N_2O_3$ (%): teoretyczna: C, 72.82; H, 5.24; N, 8.09; eksperymentalna: C, 72.20; H, 5.51; N, 8.95

• <u>2-[(E)-[(E)-(2-Hydroksy-5-(4-trifluorometylo-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4-</u> <u>fenylo-fenol</u> (**58**)

Wydajność: 52 %, t.t.= 91,5-92,1 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 9.12 (s, 2H, O**H**); 8.15 (s, 1H, N=C**H**), 8.05 (s, 1H, N=C**H**); 7.91- 7.10 (11H, C**H**_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 164.80 (N=CH); 162.71 (N=CH); 158.68, 142.23, 139.90 (3 Cq_{AR}); 139.65, 133.31 (2 CH_{AR}); 133.18, 132.34 (3 Cq_{AR}); 130.98 (1 CH_{AR}); 130.80 (q, *J*=*128.2 Hz*, CF₃); 129.86, 129.32 (2 CH_{AR}); 128.91, 127.12, 126.62, 124.10, 122.9 (5 CH_{AR}); 122.01, 121.52 (3 Cq_{AR}); 117.68, 117.47 (4 CH_{AR}); 19.49 (CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{27}H_{19}N_2O_2F_3$ (%): teoretyczna: C, 70.43; H, 4.16; N, 6.08; eksperymentalna: C, 70.27; H, 4.05; N, 6.25

•<u>2-[(E)-[(E)-(2-Hydroksy-4-izopentyloksy-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4-</u> piren-1-ylo-fenol (**59**)

Wydajność: 76 %, t.t.= 200,2-201,5 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.58 (s, 1H, O**H**), 11.58 (s, 1H, O**H**), 8.68 (s, 1H, N=C**H**), 8.61 (s, 1H, N=C**H**), 8.16-7.89 (m, 9H, C**H**_{AR}), 7.58-7.15 (m, 4H, C**H**_{AR}), 6.47-6.45 (m, 2H, C**H**_{AR}), 3.96 (d, 2H, *J*=6.7 Hz, OC**H**₂), 1.80-1.73 (m, 1H, C**H**), 1.64-1.61 (m, 2H, C**H**₂), 0.90 (t, 6H, *J*= 6.7 Hz, 2C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 164.32 (Cq_{AR}), 163.19 (Cq_{AR}), 162.05 (N=CH), 159.04(N=CH), 136.40 (Cq_{AR}), 135.21-133.93 (2CH_{AR}), 133.82-130.63 (5Cq_{AR}),128.62 (CH_{AR}), 128.62-124.91 (9CH_{AR}), 127.73 (Cq_{AR}), 117.57-117.20 (2CH_{AR}), 110.72 (Cq_{AR}), 108.24-101.69 (2CH_{AR}), 66.77 (OCH₂), 37.75 (2CH₂), 25.06 (CH), 22.55 (2CH₃)

Analiza elementarna dla $C_{35}H_{30}N_2O_3$ (%): teoretyczna: C, 79.82; H, 5.74; N, 5.32; eksperymentalna: C, 79.57; H, 5.56; N, 5.51

• <u>2-[(E)-[(E)-(2-Hydroksy-5-(3-trifluorometylo-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4-</u> (4-difenyloamino))-fenol (60)

Wydajność: 60 %, t.t.= 234,1-235,7 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.54 (s, 1H, O**H**); 11.36 (s, 1H, O**H**); 8.87- 8.84 (s, 2H, N=C**H**); 7.83- 7.08 (m, 24H, C**H**_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 165.7, 161.9, (2 N=CH), 159.8, 159.6, 148.4, 147.7, 142.2 (7 Cq_{AR}); 138.7, 134.5, 134.1, 133.2, 132.4 (10 CH_{AR}); 130.4 (q, *J*=*128.2 Hz*, CF₃); 131.0, 129.9, 129.7, 129.0, 127.8, 125.0, 124.8, 124.0, 123.1 (13 CH_{AR}); 122.8, 121.2, 118.2, 118.1 (5 Cq_{AR}); 19.5 (CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{39}H_{28}N_3O_2F_3$ (%): teoretyczna: C, 74.63; H, 4.50; N, 6.69; eksperymentalna: C,74.24; H, 4.33; N, 6.51

• <u>1-[(*E*)-[(*E*)-(2-Hydroksy-4-dietyloamino-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4-</u> naftalen-2-ol (**61**)

Wydajność: 59 %, t.t.= 201,5-203,1 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 13.21 (s, 2H, O**H**); 11.75-11.73 (s, 1H, N=C**H**), 9.56 (s, 1H, N=C**H**); 8.61 (s, 1H, N=C**H**); 8.19- 6.27 (m, 20H, C**H**_{AR}), 3.53-3.43 (m, 4H, 2 C**H**₂), 1.27-1.23 (m, 6H, 2 C**H**₃)

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 162.8, 162.3 (2 Cq_{AR}); 160.6, 159.0 (2 N=CH); 135.3, 133.6, 132.7 (3 Cq_{AR}); 131.53, 129.36, 128.49, 124.28, 122.19, 120.05, 119.20 (7 CH_{AR}); 118.64 (2 Cq_{AR}); 118.64, 117.06 (2 CH_{AR}); 45.2 (2 CH₂); 12.5 (2 CH₃)

Analiza elementarna dla C₂₂H₂₃N₃O₂ (%): teoretyczna: C, 73.11; H, 6.41; N, 11.63; eksperymentalna: C, 72.98; H, 6.19; N, 11.76

•2-[(*E*)-[(*E*)-(2-Hydroksy-4-benzoilo-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4-fenylofenol (62)

Wydajność: 63 %, t.t.= 311,6-311,9 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.70 (s, 1H, O**H**); 11.43 (s, 1H, O**H**); 8.83 (s, 1H, N=C**H**); 8.79 (s, 1H, N=C**H**); 8.25-8.23 (m, 2H, C**H**_{AR}); 7.70-7.15 (m, 14H, C**H**_{AR})

¹³C-NMR- brak danych

Analiza elementarna dla $C_{27}H_{20}N_2O_4$ (%): teoretyczna: C, 74.30; H, 4.62; N, 6.42; eksperymentalna: C, 74.01; H, 4.49; N, 6.33

•<u>2-[(*E*)-[(*E*)-(Naft-2-ylo)metylenohydrazono]metyl]-4-]-4-(4-difenyloamino))-fenol</u> (63)

Wydajność: 57 %, t.t.= 310,1-310,5 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 13.00 (s, 1H, O**H**); 11.52 (s, 1H, O**H**); 9.69 (s, 1H, N=C**H**); 8.85 (s, 1H, N=C**H**); 8.19-7.28 (m, 20H, C**H**_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ =164.7, 161.6, (2 N=CH); 160.5, 159.7, 148.3, 146.5, 142.2 (6 Cq_{AR}); 135.1, 132.8, 134.4, 133.1, 132.4, 131.0, 129.9 (10 CH_{AR}); 129.3, 128.4, , 127.8, 125.0, 124.7, 124.5, 123.6, 122.2, 119.3 (13 CH_{AR}); 118.2, 118.1, 109.9, 108.9 (5 Cq_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{36}H_{27}N_3O_2$ (%): teoretyczna: C, 81.03; H, 5.10; N, 7.87; eksperymentalna: C, 81.00; H, 4.98; N, 7.72

• <u>2-[(*E*)-[(*E*)-(2-Hydroksy-5-(4-cyjanofenylo)-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4piren-1-ylo-fenol</u> (**64**)

Wydajność: 48 %, t.t.= 212,8-213,1 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.57 (s, 1H, O**H**); 11.54 (s, 1H, O**H**); 8.89 (s, 2H, 2 N=C**H**); 8.26-7.58 (m, 19H, C**H**_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 165.6 (N=CH); 164.3, 163.1 (2Cq_{AR}), 162.0 (N=CH), 159.6, 148.3, 147.7, 136.4 (4Cq_{AR}), 134.4, 133.1, 132.4, 131.0, 129.9 (8CH_{AR}), 128.2, 127.7, 127.8, 125.0 (5Cq_{AR}), 124.6 (CH_{AR}), 123.6 (CN), 118.2, 118.2, 117.5, 117.2 (9CH_{AR}), 110.7 (2Cq_{AR}), 108.2, 101.6 (3CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{37}H_{23}N_3O_2$ (%): teoretyczna: C, 79.82; H, 5.74; N, 5.32; eksperymentalna: C, 79.57; H, 5.56; N, 5.51

• <u>2-[(*E*)-[(*E*)-(2-Hydroksy-4-dietyloamino-fenylo)metylenohydrazono]metyl]-4-(4-</u> trifluorometylo)fenylo-fenol (**65**)

Wydajność: 65 %, t.t.= 244,1-245,7 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.54 (s, 1H, O**H**); 11.36 (s, 1H, O**H**); 8.87- 8.84 (s, 2H, N=C**H**); 7.80- 7.35 (m, 10H, C**H**_{AR}), 3.63-3.43 (m, 4H, 2 C**H**₂), 1.19-1.17 (m, 6H, C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 163.0, 161.7 (2 N=CH); 159.3, 158.6 (2 Cq_{AR}); 142.2, 138.5, 133.3 (3 CH_{AR}); 131.8, 129.7, 129.0 (3 Cq_{AR}); 128.6 (q, *J*=*127.8 Hz*, CF₃); 124.1, 122.9, 122.0, 121.5 (5 CH_{AR}); 117.7, 117.2, 110.2 (3Cq_{AR}); 108.4, 101.9 (2 CH_{AR}); 44.2 (2 CH₂); 14.8 (2 CH₃)

Analiza elementarna dla $C_{25}H_{24}N_3O_2F_3$ (%): teoretyczna: C, 65.97; H, 5.31; N, 9.27; eksperymentalna: C, 65.32; H, 5.27; N, 9.13

• <u>1-[E-[4-(2-Metylobutoksy)-2-hydroksy-fenylo]metylenohydrazono]metyl]</u> naftalen-2-ol (**66**)

Wydajność: 71%, t.t.= 148,1-149,0 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 13.07-13.04 (s, 1H, O**H**), 11.79 (s, 1H, O**H**), 9.72-9.61 (s, 1H, N=C**H**), 8.71 (s, 1H, N=C**H**), 8.18-6.56 (m, 9H, C**H**_{AR}), 4.09-4.07 (t, 2H, *J*=6.7 Hz, OC**H**₂), 1.90-1.86 (m, 1H, C**H**), 1.75-1.72 (m, 4H, 2C**H**₂), 1.01-1.00 (d, 6H, *J*=6.7 Hz, 2C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.0 (N=CH); 162.2, 161.7 (2 Cq_{AR}); 160.3 (N=CH); 159.57, 149.5 (2 Cq_{AR}); 142.9, 140.7, 138.2, 135.7, 130.9, 130.2 (6 CH_{AR}); 119.2, 117.7, 110.84 (3 Cq_{AR}); 108.20 101.7, 100.9 (3 CH_{AR}); 70.7 (OCH₂); 39.6 (CH); 27.2 (CH₂); 22.9 (2 CH₃)

Analiza elementarna dla $C_{23}H_{24}N_2O_3$ (%): teoretyczna: C, 73.38; H, 6.43; N, 7.44; eksperymentalna: C, 73.24; H, 6.18; N, 7.58

• <u>1-[E-[E-[4-(2-Etylobutoksy)-2-hydroksy-fenylo]metylenohydrazono]metyl]nathalen-</u> <u>2-ol</u> (67)

Wydajność: 44 %, t.t.=144,3-144,8 °C

¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 13.02 (s, 1H, O**H**), 11.77 (s, 1H, O**H**), 9.61 (s, 1H, N=C**H**), 8.71 (s, 1H, N=C**H**), 8.18-7.26 (m, 7H, C**H**_{AR}), 6.60-6.57 (m, 2H, C**H**_{AR}), 3.95-3.94 (d, 2H, *J*=5.8 Hz, OC**H**₂), 1.75-1.71 (m, 1H, C**H**), 1.55-1.47 (m, 4H, 2C**H**₂), 0.99-0.97 (t, 6H, *J*=7.5 Hz, 2C**H**₃)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 164.0 (2 Cq_{AR}), 163.3 (N=CH), 161.9 (2 Cq_{AR}), 160.8 (2 Cq_{AR}), 159.6 (N=CH), 134.6-119.1 (7 CH_{AR}), 110.8 (Cq_{AR}), 108.2 (CH_{AR}), 101.8 (CH_{AR}), 70.5 (OCH₂), 40.8 (CH), 23.4 (2CH₂), 11.1 (2CH₃)

Analiza elementarna dla $C_{24}H_{26}N_2O_3$ (%): teoretyczna: C, 73.82; H, 6.71; N, 7.17; eksperymentalna: C, 73.73; H, 6.51; N, 6.95

• <u>1-[E-[E-[5-(2-Fenylo-2-hydroksy-fenylo]metylenohydrazono]metyl]nathalen-2-ol</u> (68)

Wydajność: 89 %, t.t.= 241,7-244,2 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.25 (s, 1H, O**H**); 9.95 (s, 1H, O**H**); 9.15 (s, 1H, N=C**H**); 8.65-8.64 (s, 1H, N=C**H**); 8.08-7.38 (m, 14H, C**H**_{AR})
¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.8 (N=CH); 162.5 (N=CH); 161.2, 160.2 (4 CH_{AR}); 139.9, 138.8, 133.1, 132.4 (4 Cq_{AR}); 130.8, 129.9, 127.2, 126.6, 123.7, 120.9, 117.8, 117.7, 115.2 (10 CH_{AR}); 111.2, 108.2, 106.9, 105.2 (4 Cq_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{24}H_{18}N_2O_2$ (%): teoretyczna: C, 73.73; H, 4.95; N, 7.68; eksperymentalna: C, 73.70; H, 4.65; N, 7.54

• <u>1-[E-[E-[5-(4-trifluorofenylo)-2-hydroksyfenylo]metylenohydrazono]metyl]naftalen-</u> <u>2-ol (69)</u>

Wydajność: 28 %, t.t.= 250,7-252,1°C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 12.95 (s, 1H, O**H**); 11.66 (s, 1H, O**H**); 9.70 (s, 1H, N=C**H**); 8.89 (s, 1H, N=C**H**); 8.20-7.64 (m, 13H, C**H**_{AR})

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ= 160.0, 159.7 (2 N=CH); 157.3, 156.6, 149.2 (3 Cq_{AR}); 139.5, 135.3, 134.2 (3 CH_{AR}); 133.8, 129.9 (2 Cq_{AR}); 128.6 (q, *J*=127.8 Hz, CF₃); 124.1, 122.9, 122.0, 121.5 (5 CH_{AR}); 119.6, 117.7, 117.2, 110.2 (4 Cq_{AR}); 109.3, 108.4, 106.1, 105.9, 101.9 (5 CH_{AR})

Analiza elementarna dla $C_{25}H_{17}N_2O_2F_3$ (%): teoretyczna: C, 73.82; H, 6.71; N, 7.17; eksperymentalna: C, 73.73; H, 6.51; N, 6.95;

• <u>1-[E-[E-[4-(4-Bromobutyloksy)-2-hydroksy-</u> fenylo]metylenohydrazono]metyl]fenylo-fenol (**70**)

Wydajność: 62 %, t.t.= 157,8-158,1°C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 11.89 (s, 1H, O**H**); 11.61 (s, 1H, O**H**); 8.84 (s, 1H, N=C**H**); 8.62 (s, 1H, N=C**H**); 7.67-6.55 (m, 11H, C**H**_{AR}), 4.04-4.02 (d, 2H, *J*=6.3 Hz, OC**H**₂), 3.48-3.46 (d, 2H, *J*=6.6 Hz, C**H**₂Br); 1.69-1.66 (m, 4H, 2 C**H**₂)

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 166.3 (N=CH), 164.9, (N=CH), 164.5, 139.9, 135.2, 133.8, 132.4 (5 Cq_{AR}); 130.9, 128.9, 127.1, 126.6, 125.3, 122.1, 117.8, 117.4, 115.0 (9 CH_{AR}), 108.7, 105.2, 103.1, 101.0 (4 Cq_{AR}), 68.3 (OCH₂), 33.7, (CH₂Br), 28.7, 27.8 (2CH₂)

Analiza elementarna dla C₂₄H₂₃N₂O₃Br (%): teoretyczna: C, 69.17; H, 3.95; N, 6.48; eksperymentalna: C, 68.99; H, 3.87; N, 6.21

•<u>1-[E-[4-(4-Bromobutyloksy)-2-hydroksy-fenylo]metylenohydrazono]metyl]</u> naftalen-2-ol (**71**)

Wydajność: 18 %, t.t.= 149,1-150,4 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ= 12.85 (s, 1H, O**H**); 11.81 (s, 1H, O**H**); 8.86 (s, 1H, N=C**H**); 8.67 (s, 1H, N=C**H**); 7.71-6.89 (m, 11H, C**H**_{AR}), 4.02-4.00 (d, 2H, *J*=6.3 Hz, OC**H**₂), 3.61-3.59 (d, 2H, *J*=6.5 Hz, C**H**₂Br); 1.70-1.67 (m, 4H, 2 C**H**₂)

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 164.7, 163.9 (2 N=CH); 163.2, 162.7, 159.57 (3 Cq_{AR}); 142.9, 140.7, 138.2, 135.7, 130.9, 130.2 (6 CH_{AR}); 117.7, 110.84 (2 Cq_{AR}); 108.20 101.7, 100.9 (3 CH_{AR}); 78.7 (OCH₂); 38.6 (CH₂Br); 29.2; 25.9 (2 CH₂)

Analiza elementarna dla C₂₂H₂₁N₂O₃Br (%): teoretyczna: C, 59,87; H, 4.80; N, 6.35; eksperymentalna: C, 59.71; H, 4.76; N, 6.11

• <u>1-[E-[4-(6-Bromoheksyloksy)-2-hydroksy-fenylo]metylenohydrazono]metyl]4-</u> <u>fenylo-fenol</u> (72)

Wydajność: 89 %, t.t.= 155,1-156,9 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.69 (s, 1H, O**H**); 11.52 (s, 1H, O**H**); 8.76 (s, 1H, N=C**H**); 8.68 (s, 1H, N=C**H**); 7.66-6.57 (m, 11H, C**H**_{AR}), 4.08-4.06 (t, 2H, *J*=6.4 Hz, OC**H**₂), 3.50-3.48 (t, 2H, *J*=7.1 Hz, C**H**₂Br); 1.96-1.95 (m, 4H, 2 C**H**₂), 1.52-1.50 (m, 4H, 2 C**H**₂)

¹³**C-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 164.9, 163.4 (2 N=CH); 162.7, 161.7, 139.9, 138.1, 133.5, 133.1, 132.4 (7 Cq_{AR}); 130.8, 129.9, 128.1, 127.1, 126.62, 117.68, 117.47, 111.0, 107.9, 101.7 (11 CH_{AR}); 68.0 (OCH₂); 33.6 (CH₂Br); 32.7, 28.9, 27.9, 25.2 (4 CH₂)

Analiza elementarna dla $C_{26}H_{27}N_2O_3Br$ (%): teoretyczna: C, 63.03; H, 5.49; N, 5.65; eksperymentalna: C, 63.03; H, 5.20; N, 5.40

• <u>1-[E-[E-[4-(6-Bromoheksyloksy)-2-hydroksy-fenylo]metylenohydrazono]metyl]</u> naftalen-2-ol (**73**)

Wydajność: 85 %, t.t.= 150,1-151,2 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 13.00 (s, 1H, O**H**); 11.77 (s, 1H, O**H**); 8.76 (s, 1H, N=C**H**); 8.68 (s, 1H, N=C**H**); 7.66-6.57 (m, 11H, C**H**_{AR}), 4.08-4.06 (t, 2H, *J*=6.4 Hz, OC**H**₂), 3.50-3.48 (t, 2H, *J*=7.1 Hz, C**H**₂Br); 1.96-1.95 (m, 4H, 2 C**H**₂), 1.52-1.50 (m, 4H, 2 C**H**₂) ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 165.0, 163.7 (2 N=CH); 160.2, 159.7, 158.5 (3 Cq_{AR}); 144.9, 141.7, 138.2, 135.7, 133.9, 132.2 (6 CH_{AR}); 119.7, 117.8 (2 Cq_{AR}); 109.2, 103.7, 102.9 (3 CH_{AR}); 69.7 (OCH₂); 37.2 (CH₂Br); 29.5, 28.9, 27.9, 25.2 (2 CH₂)

Analiza elementarna dla $C_{24}H_{25}N_2O_3Br$ (%): teoretyczna: C, 61.41; H, 5.37; N, 5.97; eksperymentalna: C, 61.20; H, 5.13; N, 5.69

6. Wnioski końcowe

Z przedstawionej rozprawy doktorskiej wynikają następujące wnioski ogólne na temat azyn aldehydu salicylowego:

wszystkie azyny aldehydu salicylowego wykazują efekt emisji indukowanej agregacją
cząsteczek (AIE), który wywołany jest między innymi przez ultraszybkie, fotoindukowane
przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT);

- efekt ESIPT powoduje występowanie w azynach tautomerii keto-enolowej i pokazuje, że formą emisyjną w azynach jest forma ketonowa;

 dzięki zjawisku AIE azyny wykazują wzrost intensywności emisji wraz ze wzrostem stężenia roztworu osiągając maksimum emisji dla ciała stałego lub jego cienkiej warstwy.

Podsumowując, zsyntezowałam **68** związków organicznych, z czego **41** to nowe pochodne. Badania pokazały, że z wykorzystaniem azyn aldehydu salicylowego, jako warstw emisyjnych można otrzymać działającą przy niskich napięciach diodę OLED. Ponadto analiza aktywności biologicznej potwierdza, że azyny wykazują cytotoksyczność wobec nowotworowych linii komórkowych, mają zdolność do kumulowania się w komórkach i jednocześnie powodują ich wybarwianie. Wyniki badań potwierdzają postawioną na początku hipotezę, że "*azyny aldehydu salicylowego ze względu na swoje unikalne właściwości mogą znaleźć zastosowanie zarówno w elektronice organicznej, jak i w biologii, do bioobrazowania albo teranostyki*".

OLED-y stanowią znaczący krok naprzód w dziedzinie wyświetlaczy i oświetlenia, oferując większą elastyczność, wyższą jakość obrazu i efektywność energetyczną w porównaniu do obecnie wykorzystywanych technologii. W Polsce, rozwój badań nad diodami OLED oraz ich możliwościami aplikacyjnymi w różnych dziedzinach przemysłu, od elektroniki po oświetlenie, może stanowić szansę na wzmacnianie polskiego udziału w globalnym rynku technologicznym, dlatego warto dalej kontynuować badania nad azynami aldehydu salicylowego, rozszerzając je o nowe modyfikacje zarówno samej struktury związku jak i konfiguracji urządzenia.

Z drugiej strony, skoro azyny wykazują aktywność biologiczną i mają zdolność do kumulowania się w komórkach warto zaprojektować "inteligentną sondę", która będzie selektywnie gromadzić się w organellach komórek nowotworowych powodując ich świecenie, czyli detekcję i jednocześnie niszcząc je poprzez wytwarzanie reaktywnych form tlenu. W tym

celu dalszej modyfikacji należy poddać azyny **70-73**, które na końcach łańcuchów alkilowych posiadają atom bromu.

7. Literatura

¹ J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!, Chemical Review, 2015, 115, 11718–11940

² T. Forster, K. Kasper, Concentration reversal of the fluorescence of pyrene, Electrochemist, 1955, 59, 976–980

³ H. Wang, E. Zhao, J. W.Y. Lam, B. Z. Tang, AIE luminogens: emission brightened by aggregation, Materials Today, 2015, 18, 365-377

⁴ J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, London, 1970

⁵ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Aggregation-induced emission, Chemical Society Reviews, 2011, 40, 5361– 5388

⁶ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications, Chemical Communications, 2009, 29, 4332-4353

⁷ N. L. C. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, Q. Miao, J. W. Y. Lam, B.Z. Tang, Restriction of Intramolecular Motions: The General Mechanism behind Aggregation-Induced Emission, Chemistry: A European Journal, 2014, 20, 15349-15353.

⁸ J. Chen, B. Z. Tang, Aggregation-Induced Emission: Fundamentals, JohnWiley & Sons, London, 2013

⁹ C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, S. Yamaguchi, Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Aceneimide Wings for Multiluminescent Flapping π Systems, Chemistry: A European Journal, 2014, 20, 2193–2200

¹⁰ A. Eisfeld, J.S. Briggs, The J- and H-bands of organic dye aggregates, Chemical Physics, 2006, 324, 376–384

¹¹ J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, P. Yang, Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials, Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14, 8803–8817

¹² J. Luo, K. Song, G.L. Gu, Q. Miao, Switching of non-helical overcrowded tetrabenzoheptafulvalene derivatives, Chemical Science, 2011, 2, 2029–2034

¹³ J. Wang, J. Mei, R. Hu, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, Click Synthesis, Aggregation-Induced Emission, E/Z Isomerization, Self-Organization, and Multiple Chromisms of Pure Stereoisomers of a Tetraphenylethene-Cored Luminogen, Journal of the American Chemical Society, 2012, 134, 9956-9966

¹⁴ J-aggregate: http://en.wikipedia.org/wiki/J-aggregate

¹⁵ D. Banik, S. Kumar Manna, A. Kumar Mahapatra, Recent development of chromogenic and fluorogenic chemosensors for the detection of arsenic species: Environmental and biological applications, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 246, 119047

¹⁶ N. Li, J. Xue. X. Zhang, N. Shi. W. Liu, R. Wu. C. Fan, G. Xu, S. Bi, Y. Fan, A novel dimer-induced AIE material as a nano-sensor for colorimetric and ratiometric sensing of Erythromycin and metal ions (Zn2+, Cd2+

and Cu2+) with different dissociation and re-aggregation processes and cellular imaging applications, Dyes and Pigments, 2021, 184, 108872

¹⁷ Y. Wang, J. Nie, W. Fang, L. Yang, Q. Hu, Z. Wang, J. Z. Sun, B. Z. Tang, Sugar-Based Aggregation-Induced Emission Luminogens: Design, Structures, and Applications, Chemical Reviews, 2020, 120, 4534–4577

¹⁸ M. Gao, B. Z. Tang, AIE-based cancer theranostics, Coordination Chemistry Reviews, 2020, 402, e213076

¹⁹ Z. Porada, Wprowadzenie do optoelektroniki i techniki światłowodowej, Podręcznik dla elektryków, Zeszyt 44, INPE SEP, Bełchatów, 2014

²⁰ http://www.benchmark.pl/aktualnosci/zwijane-telewizory-oled-od-lg-moga-pojawic-sie-juz-za-kilka-lat.html

²¹ http://www.benchmark.pl/tematyka/oled.html

²² https://www.spidersweb.pl/2016/08/dlaczego-oled-2.html

²³ R. Mertens, The OLED Handbook. A guide to OLED Technology, Industry & Market, Ron Mertens, Israel 2015

²⁴ https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf

²⁵ D. W. Schubert, T. Dunkel, Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution, Materials Research Innovations, 2003, 7, 314-321

²⁶ M. D. Tyona, A theoritical study on spin coating technique, Advances in Materials Research, 2013, 2, 195-208

²⁷ http://repozytorium.p.lodz.pl/bitstream/handle/11652/1796/Druk_natrys_ink_jet_Jakucewicz_2017.pdf

²⁸ S. Khadzhynova, S. Jakucewicz, K. Piłczyńska, Drukowanie natryskowe (ink-jet), Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2017

²⁹ H. Chichon, Natryskowe metody drukowania cyfrowego, Przegląd Papierniczy, nr 7, 2006, 377-381

³⁰ J. Sanetra, Efekt fotowoltaiczny w organicznych ogniwach słonecznych, Politechnika Krakowska, Kraków, 2006, 15-21

³¹ A. Świst, J. Sołoducho, CHEMIK 2012, 66, 4, Wrocław 2012, 289-296

³² J. E. Garbarczyk, Wstęp do fizyki ciała stałego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2017

³³ http://home.agh.edu.pl/~radecka/doc/Wyk2_niest.pdf

³⁴ R. Grykien, B. Luszczynska, I. Glowacki, E. Kurach, R. Rybakiewicz, K. Kotwica, M. Zagorska, A. Pron, P. Tassini, M. G. Maglione, A. De Girolamo Del Mauro, T. Fasolino, R. Rega, G. Pandolfi, C. Minarini, S. Aprano, Photo- and electroluminescent properties of bithiophene disubstituted 1,3,4-thiadiazoles and their application as active components in organic light emitting diodes, Optical Materials, 2014, 37, 193-199

³⁵ A. Kostyuchenko, V. Yurpalov, A. Kurowska, W. Domagala, A. Pron, A. Fisyuk, Synthesis of new, highly luminescent bis(2,2'-bithiophen-5-yl) substituted 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2014, 10, 1596–1602

³⁶ https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/indantron;3914480.html

³⁷ K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna- Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, Structural, Spectroscopic, Electrochemical, and Electroluminescent Properties of Tetraalkoxydinaphthophenazines: New Solution-Processable Nonlinear Azaacenes, Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119, 10700-10708

³⁸ J. Tagare, D. K. Dubey, J. H. Jou, S. Vaidyanathan, Synthesis, photophysical, theoretical and electroluminescence study of triphenylamine-imidazole based blue fluorophores for solution-processed organic light emitting diodes, Dyes and Pigments, 2019, 160, 944-956

³⁹ Ł. Skórka, P. Kurzep, G. Wiosna-Sałyga, B. Łuszczyńska, I. Wielgus, Z. Wróbel, J. Ulański, I. Kulszewicz-Bajer, New diarylaminophenyl derivatives of carbazole: Effect of substituent position on their redox, spectroscopic and electroluminescent properties, Synthetic Metals, 2017, 228, 1-8

⁴⁰ K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wiosna-Salyga, B. Luszczynska, Highly Luminous Sky-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on the Bis[(1,2)(5,6)]indoloanthracene Emissive Layer, Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120, 6206- 6217

⁴¹ J. Yang, J. Huang, Q. Li, Z. Li, Blue AIEgens: approaches to control the intramolecular conjugation and the optimized performance of OLED devices, Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4, 2663–2684.

⁴² TM. Figueira-Duarte, K. Müllen, Pyrene-Based Materials for Organic Electronics, Chemical Reviews, 2011, 111, 7260-7314

⁴³ X. Yang, Z. Zhao, H. Ran, J. Zhang, L. Chen, R. Han, X. Duan, H. Sun, J. J. Hu, New pyrene-based butterflyshaped blue AIEgens: Synthesis, structure, aggregation-induced emission and their nondoped blue OLEDs, Dyes and Pigments, 2020, 173, 107881

⁴⁴ M. M. Irani, F. Nourmohammadian, S. Bastani, F. Najafi, N. M. Mahmoodi, Photophysical properties of novel functionalized fluorescent dyes based on diketopyrrolopyrrole and application in inkjet printing ink, Journal of Luminescence, 2018, 199, 499-508

⁴⁵ S. Loser, S.J. Lou, B.M. Savoie, C.J. Bruns, A. Timalsina, M.J. Leonardi, J. Smith, T. Harschneck, R. Turrisi, N. Zhou, C.L. Stern, A.A. Sarjeant, A. Facchetti, R.P.H. Chang, SS.I. Stupp, M.A. Ratner, L.X. Chen, T.J. Marks, Systematic evaluation of structure–property relationships in heteroacene – diketopyrrolopyrrole molecular donors for organic solar cells, Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5, 9217-9232

⁴⁶ Z. Fei, L. Chen, Y. Han, E. Gann, A.S.R. Chesman, C.R. McNeill, T.D. Anthopoulos, M. Heeney, A. Pietrangelo, Alternating 5,5-Dimethylcyclopentadiene and Diketopyrrolopyrrole Copolymer Prepared at Room Temperature for High Performance Organic Thin-Film Transistors, Journal of the American Chemical Society, 2017, 139, 8094- 8097

⁴⁷ J. Wang, Y. Hang, H. Tan, T. Jiang, X. Qu, J. Hua, Two new colorimetric and ratiometric fluorescent probes based on diketopyrrolopyrrole (DPP) for detecting and imaging of mitochondrial SO2 derivatives in cancer cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 346, 265-272

⁴⁸ S. H. Jung, J. J. Kim, H. J. Kim, High performance inkjet printed phosphorescent organic light emitting diodes based on small molecules commonly used in vacuum processes, Thin Solid Films, 2012, 520, 6954–6958

⁴⁹ S. S. Chourasiya, D. Kathuria, A.A. Wani, P. V. Bharatam, Azines: synthesis, structure, electronic structure and their applications, Organic Biomolecular Chemistry, 2019, 17, 8486

⁵⁰ J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, Structure, synthesis and application of azines: a historical perspective, RSC Advanced, 2014, 4, 46224-46249

⁵¹ M. Yahyaoui, A. Bouchama, B. Anak, C. Chiter, A. Djedouani, F. Rabilloud, Synthesis, molecular structure analyses and DFT studies on new asymmetrical azines based Schiff bases, Journal of Molecular Structure, 2019, 1177, 69-77

⁵² V. Nishala, D. Singha, A. Kumara, V. Tanwara, I. Singha, R. Srivastavab, P. S. Kadyana, A new zinc–Schiff base complex as an electroluminescent material, Journal of Organic Semiconductors, 2014, 2, 15-20

⁵³ V. A. Sauro and M. S. Workentin, Evaluation of the Extent of Conjugation in Symmetrical and Asymmetrical Aryl-Substituted Acetophenone Azines Using Electrochemical Methods, Journal of Organic Chemistry, 2001, 66, 831–838

⁵⁴ J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, A. Thangamani, M. Padmavathy, Synthesis, AM1 calculation, and biological studies of thiopyran-4-one and their azine derivatives, Medicinal Chemistry Research, 2007, 16, 266–279

⁵⁵ M.A. Ashraf, K. Mahmood, A. Wajid, Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases, 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process, Press, Singapore, 2011, 10, 1–7

⁵⁶ K. K. Upadhyay, A. Kumar, S. Upadhyay, P. C. Mishra, Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavenging activity of some Schiff bases. Journal of Molecular Structure, 2008, 873, 5–16

⁵⁷ W. Radecka-Paryzek, I. Pospieszna-Markiewicz, M. Kubicki, Self-assembled two-dimensional salicylaldimine lanthanum(III) nitrate coordination polymer, Inorganic Chimica Acta, 2007, 360, 488–496.

⁵⁸ X.P. Yang, S.Q. Wang, L.J. Zhang, S.M. Huang, Z.P. Li, C.R. Wang, T. Zhu, L. Bo, First NIR luminescent polymeric high-nuclearity Cd–Ln nanoclusters from a long-chain Schiff base ligand, Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4, 1589-1593

⁵⁹ G. Marinescu, A.M. Madalan, M. Andruh, New heterometallic coordination polymers based on zinc(II) complexes with Schiff-base ligands and dicyanometallates: synthesis, crystal structures, and luminescent properties, Journal of Coordination Chemistry, 2015, 68, 479-490

⁶⁰ J. Zhang, F.C. Zhao, X.J. Zhu, W.K. Wong, D.G. Ma, W.Y. Wong, New phosphorescent platinum(II) Schiff base complexes for PHOLED applications, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 16448-16457

⁶¹ J. Zhang, X. Zhu, A. Zhong, W. Jia, F. Wu, D, Li, H. Tong, Ch. Wu, W. Tang, P. Zhang, L. Wang, D. Han, New platinum(II) one-armed Schiff base complexes for blue andorange PHOLEDs, Organic Electronics, 2017, 42, 153-162

⁶² F. K. Ommenya , E. A. Nyawade, D. M. Andala, J. Kinyua, Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Schiff Base, 4-Chloro-2-{(E)-[(4-Fluorophenyl)imino]methyl}phenol Metal (II) Complexes, Hindawi Journal of Chemistry, 2020, 1745236

⁶³ Ch. Chiter, A. Bouchama, T. Nardjes Mouas, H. Allal, M. Yahiaoui, I. Warad, A. Zarrouk, A. Djedouani, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and Hirschfeld surface analysis, NCI-RDG, DFT computations and antibacterial activity of new asymmetrical azines, Journal of Molecular Structure, 2020, 1217, e128376

⁶⁴ J. Saumya, N.R. Suja, Chiral Schiff base ligands of salicylaldehyde: A versatile tool for medical applications and organic synthesis-A review, Inorganica Chimica Acta, 2023, 547, e121323

⁶⁵ W. Tang, Xiang, A. Tong, Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics, Journal of Organic Chemistry, 2009, 74, 2163–2166

⁶⁶ S. Poojary, D. Sunil, D. Kekuda, S. Sreenivasa, Fluorescent aromatic symmetrical azines: synthesis and appraisal of their photophysical and electrochemical properties, Optical Materials, 2018, 85, 1–7

⁶⁷ Ch Gou, S.H. Qin, H.Q. Wu, Y. Wang, J. Luo, X.Y. Liu, A highly selective chemosensor for Cu 2+ and Al. 3+ in two different ways based on Salicylaldehyde Schiff, Inorganic Chemical Communication, 2011, 14, 1622–1625

⁶⁸ X. Ma, J. Cheng, J. Liu, X. Zhou, H. Xiang, Ratiometric fluorescent pH probes based on aggregation-induced emission-active salicylaldehyde azines, New Journal of Chemistry, 2015, 39, 492–500

⁶⁹ M. Gao, Q. Hu, G. Feng, B. Z. Tang, B. Liu, A fluorescent light-up probe with "aIE + ESIPT" characteristics for specific detection of lysosomal esterase, Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2, 3438-3442

⁷⁰ Q. Hu, M. Go, G. Feng, B. Liu, Mitochondria-targeted cancer therapy using a light-up probe with aggregationinduced-emission characteristics, Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53, 14225-14229

⁷¹ M. Gao, C.K. Sim, C.W. Tung Leung, Q. Hu, G. Feng, F. Xu, B.Z. Tang, B. Liu, A fluorescent light-up probe with AIE characteristics for specific mitochondrial imaging to identify differentiating brown adipose cells, Chemical Communication, 2014, 50, 8312

⁷² Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B.Z. Tang, Electronic effect on the optical properties and sensing ability of AIEgens with ESIPT process based on salicylaldehyde azine, Science China Chemical, 2018, 61, 76–87

⁷³ S. Shen, X. Liu, J. Sun, M. Wang, Z. Jiang, G. Xia, H. Wang, Excited state intramolecular single proton transfer mechanism of pigment yellow 101 in solid state: experiment and DFT calculation, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 217, 93–100

⁷⁴ L. G. T.A. Duarte, J.C. Germino, R. A. Mendes, J. F. Berbigier, M. M. Faleiros, F. S. Rodembusch, T. D.Z. Atvars, The role of a simple and effective salicylidene derivative. Spectral broadening and performance improvement of PFO-based all-solution processed OLEDs, Dyes and Pigments, 2019, 171, 2, *e*107671

⁷⁵ X. Song, H. Yu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Miao, K. Ye, Y. Wang, A luminescent benzothiadiazole-brigding bis(salicyladiminato)zinc(II) complex with mechanochromic and organogelation properties, Dalton Transsaction, 2018, 47, 6146–6155

⁷⁶ X. Song, H. Yu, Y. Zhang, Y. Miao, K. Ye, Y. Wang, Controllable morphology and self-assembly of onedimensional luminescent crystal based on alkyl-fluoro-substitued dithienophenazines, Crystal Engineering Communication, 2018, 20, 1669-1678

⁷⁷ J. A. Adamczyk, K. Zielonka, S. Kotarba, J. Saramak, I. Glowacki, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, Photophysical properties of novel fluorescent thin solid layers based on the Aggregation Induced Emission of alkoxy-substituted salicylaldehyde azines, Journal of Luminescence, 2021, 229, *e*117668

⁷⁸ A.D. McLean, G.S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,
Z=11–18, Journal of Chemical Physics, 1980, 72, 5639–5648

⁷⁹ N. Marchand, P. Lienard, H. Siehl, H. Izato, Applications of molecular simulation software SCIGRESS in industry and university, Fujitsu Scientific & Technical Journal, 2014, 50, 46–51

⁸⁰ E. Runge, E.K.U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, Physical Review Letters, 1984, 52 (12), 997–1000

⁸¹ A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour, Physical. Review, 1988, 38 (6), 3098–3100

⁸² C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B, 1988, 37 (2), 785–789

⁸³ S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Canadian Science Publishing, 1980, 58 (8), 1200–1211

⁸⁴ A.C. Scheiner, J. Baker, J.W. Andzelm, Molecular energies and properties from density functional theory: exploring basis set dependence of Kohn—sham equation using several density functionals, Journal of Computational Chemistry, 1997, 18 (6), 775–795

⁸⁵ H.M. Kuo, Y.T. Hsu, Y.W. Wang, G.H. Lee, C. K. Lai, The π - π interactions enhanced in salicylaldimines and salicylaldazines, Tetrahedron, 2015, 70 (40), 7729-7738

⁸⁶ F. Rizzo; F. Polo; G. Bottaro; S. Fantacci; S. Antonello; L. Armelao; S. Quici; F. Maran, From Bluoe to Green: Fine-Tuning of Photoluminescence and Electrochemiluminescence in Bifunctional Organic Dyes, Journal of the American Chemical Society, 2017, 139, 2060-2069

⁸⁷ R. B. Bedford, S. L. Welch, Palladacyclic phosphinite complexes as extremely high activity catalysts in the Suzuki reaction, Chemical Communications, 2001, 129-130

⁸⁸ A. N. Marziale, S. H. Faul, T. Reiner, S. Schneider, J. Eppinger, Facile palladium catalyzed Suzuki-Miyaura coupling in air and water at ambient temperature, Green Chemistry, 2010, 12, 35-38

⁸⁹ A. Buchcic, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Asymmetric Friedel–Crafts alkylation of indoles catalyzed by chiral aziridine-phosphines, Catalysts, 2020, 10 (9), 971

⁹⁰ A. Buchcic-Szychowska, J. Adamczyk, L. Marciniak, A. M. Pieczonka, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Efficient asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation and diethylzinc addition to aldehydes promoted by enantiomeric aziridine-phosphines, Catalysts, 2021, 11, 968

⁹¹ A. Buchcic-Szychowska, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, Highly efficient asymmetric Morita-Baylis-Hillman reaction promoted by chiral aziridine-phosphines, Catalysts, 2022, 12, 394

⁹² A. Buchcic-Szychowska, S. Leśniak, M. Rachwalski, Chiral aziridine phosphines as highly effective promoters of asymmetric Rauhut-Currier Reaction, Symmetry, 2022, 14, 1631

⁹³ M. Iglesias, A. Prieto, M. C. Nicasio, Well-Defined Allylnickel Chloride/N-Heterocyclic Carbene [(NHC)Ni(allyl)Cl] Complexes as Highly Active Precatalysts for C-N and C-S Cross-Coupling Reactions, Advanced Synthesis & Catalysis, 2010, 352, 1949 – 1954

⁹⁴ S. Urgaonkar, M. Nagarajan, J. G. Verkade, P(i-BuNCH2CH2)3N: An Effective Ligand in the

Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Bromides and Iodides, Journal of Organic Chemistry, 2003, 68, 452-459

⁹⁵ M. Hoelm, J. Adamczyk, K. Wzgarda-Raj, M. Palusiak, Effect of a Substituent on the Properties of Salicylaldehyde Hydrazone Derivatives, Journal of Organic Chemistry, 2023, 88, 2132–2139

⁹⁶ Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B. Z. Tang, Electronic effect on the optical properties and sensing ability of AIEgens with ESIPT process based on salicylaldehyde azine, Science China Chemistry, 2017, 60

⁹⁷ J. Shu, T. Ni, X. Liu, B. Xu, L. Liu, W. Chu, K. Zhang, W. Jiang, Mechanochromism, thermochromism, protonation effect and discrimination of CHCl₃ from organic solvents in a Et₂N-substituted Salicylaldehyde Schiff base, Dyes and Pigments, **2021**, *195*, *e*109708

⁹⁸ J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch and J. Daub, Efficient Two Layer LEDs on a Polymer Blend Basis, Advanced Materials, 1995, 7, 551-554

⁹⁹ D. Gudeika, R. Lygaitis, V. Mimaite, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, M. Lapkowski, P. Data, Hydrazones containing electron-accepting and electron-donating moieties, Dyes and Pigments, 2011, 91, 13-19

¹⁰⁰ M. N. Ristić, N. S. Radulović, B. R. Dekić, V. S. Dekić, N. R. Ristić, Z. Stojanović-Radić, Synthesis and Spectral Characterization of Asymmetric Azines Containing a Coumarin Moiety: The Discovery of New Antimicrobial and Antioxidant Agents, Chemistry & Biodiversity, 2019, 16, *e*1800486.

¹⁰¹ C. Chiter, A. Bouchama, T. N. Mouas, H. Allal, M. Yahiaoui, I. Warad, A. Zarrouk, A. Djedouani, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and Hirschfeld surface analysis, NCI-RDG, DFT computations and antibacterial activity of new asymmetrical azines, Journal of Molecular Structure, 2020, 1217, e128376

¹⁰² M. Ganga, K.R. Sankaran, Synthesis, spectral characterization, DFT, molecular docking and biological evaluation of some newly synthesized asymmetrical azines of 3,5-dimethoxy-4–hydroxy benzaldehyde, Chemical Data Collections, 2020, 28, e100475

¹⁰³ A. Jarczyk-Jedryka, K. Bijak, D. Sek, M. Siwy, M. Filapek, G. Malecki, S. Kula, G. Lewinska, E. M. Nowak, J. Sanetra, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, E. Schab-Balcerzak, Unsymmetrical and symmetrical azines toward application in organic photovoltaic, Optical Materials, 2015, 39, 58-68

¹⁰⁴ A. A Awad, Al-A. B. OmarAli, A. J. M Al-Karawi, Z. H. J Al-Qaisi, S. G. Majeed, Journal of Chemical Research, 2019, 43 (1-2), 67–77

¹⁰⁵ G. A. Morris, S. B. T. Nguyen, A general route to pyridine-modified salicylaldehydes via Suzuki coupling, Tetrahedron Letters, 2001, 42, 2093-2096

¹⁰⁶ V. Gupta, D. Sahu, S. Jain, K. Vanka, R. P. Singh, Diastereoselective multi-component tandem condensation: synthesis of 2-amino-4-(2-furanone)-4H-chromene-3-carbonitriles, Organic & Biomolecular Chemistry, 2019, 17, 8853-8857

¹⁰⁷ N. Luo, X. Fang, M. Su, X. Zhang, D. Li, H. Li, S. Li, Z. Zhao, Design, Synthesis and SAR Studies of Novel and Potent Dipeptidyl Peptidase 4 Inhibitors, Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39, 115-120

8. Działalność naukowa

Publikacje w czasopismach o zasięgu światowym (z tzw. listy filadelfijskiej)

- 03.02.2023, Marta Hoelm, Justyna Adamczyk, Kinga Wzgarda-Raj, and Marcin Palusiak, *Effect of a Substituent on the Properties of Salicylaldehyde Hydrazone Derivatives*, Journal of Organic Chemistry, 2023, 88, 2132–2139; https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02547
- 13.08.2021, Aleksandra Buchcic-Szychowska, Justyna Adamczyk, Lena Marciniak, Adam Marek Pieczonka, Anna Zawisza, Stanisław Leśniak, Michał Rachwalski, Efficient Asymmetric Simmons-Smith Cyclopropanation and Diethylzins Addition to Aldehydes Promoted by Enantiomeric Aziridine-Phosphines, Catalysts, 2021, 11, e 968; doi.org/10.3390/catal11080968
- 28. 09.2020, Justyna Anna Adamczyk, Karolina Zielonka, Sylwia Kotarba, Jakub Saramak, Ireneusz Glowacki, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, *Photophysical properties of novel fluorescent thin solid layers based on the Aggregation Induced Emission of alkoxy-substituted salicylaldehyde azines*, Journal of Luminescence, 2021, 229, 117668; doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117668
- 10.10.2019, Aleksandra Buchcic, Anna Zawisza, Stanisław Leśniak, Justyna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka and Michał Rachwalski, *Enantioselective Mannich Reaction Promoted by Chiral Phosphinoyl-Aziridines*, Catalysts, 2019, 9, 837; doi:10.3390/catal9100837

Monografie

- 25.02. 2021, Justyna Anna Adamczyk, Lena Marciniak, Michał Rachwalski, Adam M. Pieczonka, *Zjawisko emisji indukowanej agregacją (AIE)*, Rozdział w monografii "KWADRANS DLA CHEMII", Sekcja Studencka PTChem, ISBN: 978-83-7594-208-8.
- 25.02. 2021, Lena Marciniak, Justyna A. Adamczyk, Michał Rachwalski, Adam M. Pieczonka, Aldehyd salicylowy jako substrat w tworzeniu cienkich warstw o właściwościach fluorescencyjnych, Rozdział w monografii "KWADRANS DLA CHEMII", Sekcja Studencka PTChem, ISBN: 978-83-7594-208-8.

 15.12.2019, Justyna Anna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka, Wykorzystanie małocząsteczkowych związków organicznych w diodach OLED, Rozdział w monografii "KWADRANS DLA CHEMII', Sekcja Studencka PTChem, ISBN 978-83-7594-191-3

Konferencje naukowe o zasięgu ogólnopolskim i międzynarodowym

Komunikaty ustne

13-17.09.2021 Komunikat ustny, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Niewykorzystany potencjał azyn aldehydu salicylowego*, 63. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, konferencja ogólnopolska, S15, KS09

27-29.05.2021 Komunikat ustny, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Wpływ podstawników na właściwości fizyko-chemiczne niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego*, E- Zjazd Wiosenny SSPTChem, konferencja ogólnopolska, str. 114

19.12.2020 Komunikat ustny, <u>Justyna Adamczyk</u>, Lena Marciniak, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, *Rola łańcuchów alifatycznych w azynach aldehydu salicylowego*, E-Zjazd Zimowy SSPTChem, konferencja ogólnopolska, prezentacja wyróżniona, str. 32

23.06.2020 Komunikat ustny, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Ciekawe Zjawiska w Chemii Luminoforów*, XI Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, konferencja ogólnopolska, K-01

04.10.2019 Komunikat ustny, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Pieczonka, *Azyny aldehydu salicylowego- małocząsteczkowe związki organiczne i ich wykorzystanie*, II Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa z cyklu Badania Młodych Naukowców "Wiedza – Inspiracja – Pasja", Łódź, konferencja ogólnopolska, str. 14

17-21.09.2018 Komunikat ustny (short com.), <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Stanisław Leśniak, *Synteza nowych małocząsteczkowych materiałów organicznych o właściwościach luminescencyjnych*, 61. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, S15-KS05

02-06.09.2019 Komunikat ustny, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Karolina Zielonka, Sylwia Kotarba, Małgorzata Maciejczyk, Michał Rachwalski, Ireneusz Głowacki, Adam Marek Pieczonka, *Azyny aldehydu salicylowego - małe związki, duże możliwości*, 62. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, S01-KS07

Prezentacje posterowe

16-17.05.2024 Prezentacja posterowa pt. *Nowe możliwości wykorzystania azyn aldehydu salicylowego*, Justyna Adamczyk, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, XI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, P03

18-19.05.2023 Prezentacja posterowa pt. *Bioobrazowanie komórek z wykorzystaniem azyn aldehydu salicylowego*, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź

28.10.2022 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, *Salicylaldehyde azines as emissive layers in OLEDs*, XXIII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", Łódź, książka abstraktów P-080

27.10.2022 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, *Salicylaldehyde azines as emissive layers in OLEDs*, 14th International Mini-Symposium "Current Problems of Organic Chemistry", Łódź, PC-11

11-16.09.2022 Prezentacja posterowa, **Justyna** Adamczyk, Adam M. Pieczonka, Michał Rachwalski, *Synteza oraz badanie właściwości aplikacyjnych, luminescencyjnych azyn aldehydu salicylowego*- książka abstraktów S01 P08

Adam Pieczonka, Justyna Adamczyk, Lena Marciniak, *Wpływ struktury związków* organicznych na emisję indukowaną agregacją cząsteczek- książka abstraktów- S01 P07, 64 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego- Lublin, Konferencja ogólnopolska

19-20.05.2022 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Sylwia Kotarba, Wojciech Zajączkowski, Marcin Palusiak, Paweł Urbaniak, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, *NIESYMETRYCZNE AZYNY ALDEHYDU SALICYLOWEGO JAKO WARSTWY EMISYJNE W DIODACH OLED*, IX Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź- konferencja ogólnopolska, książka abstraktów- P01

29.01.2022 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, *BIOOBRAZOWANIE KOMÓREK Z WYKORZYSTANIEM AZYN ALDEHYDU SALICYLOWEGO*, Zjazd Zimowy Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, konferencja ogólnopolska, książka abstraktów str. 66

24.09.2021 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, *Salicyladehyde azines as emissive layers in OLEDs*, VIII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, P-01

16-19.03.2021 Prezentacja posterowa, Justyna Anna Adamczyk, Lena Marciniak, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Nonsymmetrical azines with aggregation induced emission enhancement*, Międzynarodowa konferencja Open Readings 2021, Wilno (online), P6-12, str. 380

Prezentacja posterowa, <u>Lena Marciniak</u>, Justyna Anna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Synthesis of hydrazide hydrazones with luminescent properties*, Międzynarodowa konferencja Open Readings 2021, Wilno (online), P1-39, str. 158

09-10.01.2021 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Adamczyk</u>, Lena Marciniak, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, *Azyny aldehydu salicylowego jako warstwy emisyjne w diodach OLED*, Ogólnopolska studencka konferencja naukowa "Bliżej Chemii" (online), str. 51

Prezentacja posterowa, <u>Lena Marciniak</u>, Justyna Adamczyk, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, *Synteza fluorescencyjnych pochodnych kwasu salicylowego z wykorzystaniem reakcji sprzęgania krzyżowego*, Ogólnopolska studencka konferencja naukowa "Bliżej Chemii" (online), str. 48

19.12.2020 Prezentacja posterowa, Lena Marciniak, Justyna Adamczyk, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, *Cienkie warstwy fluorescencyjne wytwarzane z hydrazonów hydrazydowych pochodnych kwasu salicylowego*, E-Zjazd Zimowy SSPTChem, str. 117

26-27.09.2020 Prezentacja posterowa w języku angielskim, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, *Photophysical properties for excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT)*, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne- konferencja ogólnopolska, str. 93

10-12.09.2020 Prezentacja posterowa w języku angielskim, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, Aggregation-induced emission of azines. - I Ogólnopolska Konferencja Online Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, str. 103

07.09.2020 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Nowe niesymetryczne azyny aldehydu salicylowego*, E-Kopernikańskie Seminarium doktoranckie, konferencja ogólnopolska, str. 10

14.12.2019 Prezentacja posterowa w języku angielskim, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, *New salicyladehyde azine derivatives with fluorescent properties*, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, konferencja ogólnopolska, str. 121

Prezentacja posterowa, <u>Aleksandra Buchcic</u>, Anna Zawisza, Stanisław Leśniak, Justyna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Highly enantioselective mannich reaction catalyzed by chiral phosphinoyl-aziridines*, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, konferencja ogólnopolska, str. 125

22.11.2019 Prezentacja posterowa w języku angielskim, Justyna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Coupling reactions in the presence of palladium/aziridine catalysts,* XXII International Symposium on "Advances in Chemistry of Heteroorganic Compounds", Łódź, P-039

Prezentacja posterowa w języku angielskim, <u>Aleksandra Buchcic</u>, Anna Zawisza, Stanisław Leśniak, Justyna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, *Enantioselective Mannich reaction promoted by chiral phosphinoyl-aziridines*, XXII International Symposium on "Advances in Chemistry of Heteroorganic Compounds", Łódź, P-026

02-06.09.2019 Komunikat ustny, <u>Adam Marek Pieczonka</u>, Justyna Adamczyk, Lena Marciniak, Karolina Miksa, Stanisław Leśniak, *Wykorzystanie pochodnych azirydyny jako katalizatorów w syntezie związków o właściwościach luminescencyjnych*, 62. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, S01-KS25

09-10.05.2019 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Adamczyk</u>, Karolina Zielonka, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, Ireneusz Głowacki, Sylwia Kotarba, Małgorzata Maciejczyk, *Wykorzystanie pochodnych aldehydu salicylowego w syntezie organicznej*, VII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, S01-P01 **25-27.04. 2019** Prezentacja posterowa, <u>Karolina Zielonka</u>, Justyna Anna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka, Ireneusz Głowacki, *Salicylaldehyde azines exhibiting aggregation induced emission enhancement as fluorescent emitters for non-doped OLEDs*, Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics, Łódź, P 55

10-14.04.2019 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Adamczyk</u>, Adam Pieczonka, *Reakcje sprzęgania jako narzędzie w syntezie organicznej*, Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Ustroń, P 47

23.11.2018 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam M. Pieczonka, *Coupling reactions as a tool in the synthesis of luminescent compounds*, XXI International Symposium on "Advances in Chemistry of Heteroorganic Compounds", Łódź, P-081

17-21.09.2018 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Stanisław Leśniak, *Synteza nowych małocząsteczkowych materiałów organicznych o właściwościach luminescencyjnych*, 61. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, S15-P05

22-23.06.2018 Prezentacja posterowa, Justyna Adamczyk, *Synteza nowych pochodnych aldehydu salicylowego z przeznaczeniem dla diod OLED*, I Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa z cyklu Badania Młodych Naukowców "Wiedza- Inspiracja-Pasja", Łódź

21.06.2018 Prezentacja posterowa, Justyna Anna Adamczyk, Adam M. Pieczonka, Stanisław Leśniak, *Synteza nowych małocząsteczkowych materiałów organicznych o właściwościach luminescencyjnych*, IX Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, Łódź, P 35

23-34.11.2017 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Stanisław Leśniak, *Synthesis of the new salicylaldehyde derivatives designer for OLED's*, XX International Symposium on "Advances in Chemistry of Heteroorganic Compounds", Łódź, P-037

17.11.2017 Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Stanisław Leśniak, *Synthesis of the new salicylaldehyde derivatives designer for OLED's*, 5th Workshop on Flexible and Printed Electronics, Łódź **17-21.09.2017** Prezentacja posterowa, <u>Justyna Anna Adamczyk</u>, Adam Marek Pieczonka, Stanisław Leśniak, *Synteza nowych pochodnych aldehydu salicylowego z przeznaczeniem dla diod OLED*, 60. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, S17-P01

Granty naukowe

30.06.2021- 30.06.2023- Wykonawca w projekcie H2020 pt. "*An interoperable multidomain CBRN system- NEST*" finansowanym ze środków programu ramowego Unii Europejskiej w zakresie badań naukowych i innowacji "Horyzont 2020" na podstawie umowy o udzielenie dotacji nr 101018596- NEST (zatrudnienie na stanowisku młodszego specjalisty naukowo-technicznego w ramach projektu na ¹/₂ etatu w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej Wydziału Chemii UŁ)

01.01.2022- 31.03.2023- I Edycja Doktoranckich Grantów Badawczych - umowa nr 10/DGB/IDUB/2022, projekt pt. "*Synteza nowych, niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego dedykowanych dla teranostyki i bioobrazowania*" - kierownik projektu, główny wykonawca

03.07.-15.12.2021 I Edycja Studenckich Grantów Badawczych na Uniwersytecie Łódzkim, projekt pt. "*Synteza nowych pochodnych aldehydu salicylowego z przeznaczeniem dla diod OLED*", kierownik projektu, główny wykonawca

Nagrody i wyróżnienia

NAGRODA KOMITETU NAUKOWEGO za wygłoszenie komunikatu ustnego pod tytułem: *Rola łańcuchów alifatycznych w azynach aldehydu salicylowego*, przedstawionego podczas e-Zjazdu Zimowego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, który odbył się w dniu 19 grudnia 2020 roku.

Kursy i szkolenia

24.10.2023 Szkolenie on-line "System Spectroquant-spektrofotometryczne metody pomiaru parametrów chemicznych" Merc Sp. z o.o.

28.09.2022 Merc Life Science- szkolenie on-line "Technika LC-MS/MS we współczesnej analizie próbek biologicznych i żywności"

04.03.2021 IKA Webinar i Szkolenia Praktyczne "Homogenizacja czy mieszanie?"

24.06.2021 IKA Webinar "Life Science"

01-02.05.2020 Kurs online "System zarządzania wg normy PN-EN ISO/IEC 17025 w laboratorium badawczym" organizowany przez LAB ISO CONSULTING RADOSŁAW KELLER

18.12.2020 Reaxys & Reaxys Medicinal Chemistry user training, Winter e- Meeting of SSPTChem.

Staże i praktyki

01.07.2023- 29.09.2023- Staż w Centrum Rozwoju Aplikacji Spożywczych w Brenntag Polska, Zgierz- prace pomocnicze w dziale przemysłu kulinarnego

05-23.07.2021 Staż w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej Bionanoparku w Łodzi- próby wytworzenia organicznej diody elektroluminescencyjnej z wykorzystaniem niesymetrycznych azyn aldehydu salicylowego

07.2018- 09.2018Staż w Zakładzie Katalizy i Syntezy Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, w ramach programu "Staż na Start" w wymiarze 360 godzin- synteza oraz badanie właściwości fizykochemicznych związków organicznych.

05.02.2018-30.03.2018 Praktyki w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej Bionanoparku w Łodzi- optymalizacja struktury materiałów organicznych do zastosowań w urządzeniach elektronicznych.

05.2016-06.2016 Praktyki w Zakładach Chemicznych Organika S.A- badanie właściwości fizykochemicznych wytworzonych produktów.

Inne

Członek Rady Wydziału na Wydziale Chemii UŁ w kadencji 2020/24

Członek Kolegium Nadzorczego Doktorantów UŁ w kadencji 2020/22

Z-ca Przewodniczącej Samorządowej Wydziałowej Komisji Wyborczej w kadencji 2020/22

Współorganizowanie konferencji "VII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii", 09-10.05.2019, Łódź (nie odbyła się w wyznaczonym terminie)

Współorganizowanie IV Dnia Doktoranta UŁ, 11.06.2021 (online),

Współorganizowanie konferencji "VIII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii", 24.09.2021, Łódź