

Streszczenie rozprawy doktorskiej
„Synteza i charakterystyka nowych związków skoniugowanych do zastosowań
w układach optoelektronicznych”

Celem poniższej pracy była synteza nowych azometin i poliazometin a także zbadanie zależności pomiędzy strukturą chemiczną tych związków, a wybranymi właściwościami fizykochemicznymi, istotnymi pod kątem wykorzystania w systemach optoelektronicznych. Właściwości termiczne materiałów, czyli temperatury przejść fazowych, temperaturę zeszklenia oraz degradacji termicznej, zbadano przy zastosowaniu odpowiednio różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz analizy termogravimetrycznej (TGA). Przy pomocy woltamperometrii cyklicznej (CV) obserwowano procesy utleniania i redukcji, co pozwoliło na wyznaczenie energii poziomów HOMO i LUMO oraz szerokości przerwy energetycznych (E_g) badanych związków. Właściwości optyczne, tj. absorpcja i fotoluminescencja związków badano w roztworze lub w ciele stałym, w postaci warstw lub blend (układy gość–gospodarz w PVK:PBD). W ramach pracy otrzymano 38 azometin, diamin z układem wiązań iminowych, oligoazometin i poliazometin (w tym 31 nowych związków, nieopisanych dotąd w literaturze), które podzielono na dwie grupy i wykorzystano w różnych etapach prowadzonych badań.

W pierwszej części pracy badaniom poddano 15 azometin oraz 3 diaminy z układem wiązań iminowych, które pełniły rolę związków modelowych. Na ich podstawie określono wpływ rodzaju zastosowanych grup aromatycznych (konkretnie grupy eteru diefenyłowego, 4,4'–metylenodibenzenu, 3,3',5,5'–tetrametylo–4,4'–metylenodibenzenu, fenylenowa, bifenyłowa, naftalenowa, fluorenowa, fenylowa i tiofenowa) a także rodzaju podstawników (grupy metylowe, metoksyłowe oraz oktyloksyłowe), na wybrane właściwości fizykochemiczne. Uzyskane wyniki wykorzystano do przedstawienia kompleksowej korelacji pomiędzy elementami struktury chemicznej a ich właściwościami, co nie zostało dotąd opisane w literaturze naukowej dla tej grupy związków. Takie postępowanie pozwoliło na dobór jednostek powtarzalnych, które zapewniłyby najbardziej korzystne właściwości polimerom, syntezowanym w drugiej części pracy. Wybrano grupy tiofenowe, ze względu na lepsze właściwości termiczne, a także mniejsze wartości elektrochemicznej oraz optycznej przerwy wzbronionej, w porównaniu ze związkami zawierającymi jedynie grupy aryłowe. Korzystne właściwości termiczne, elektrochemiczne oraz optyczne wykazały również związki zawierające grupy fluorenowe, naftalenowe oraz bifenyłowe. Iminy zawierające grupy

fenylenowe, wykazały zbliżone właściwości optyczne oraz elektrochemiczne do tych zawierających układy bifenyłowe, wykazując jednak gorszą stabilność termiczną. Pomimo tego, grupy fenylenowe zostały również wprowadzone do struktury nowych poliazometin. W celu poprawy rozpuszczalności nowych związków iminowych zastosowano grupy alkoksylowe, mające dodatkowo korzystny wpływ na właściwości elektrochemiczne, absorpcyjne oraz emisyjne badanych związków.

W drugim etapie zbadano 18 oligo- i poliazometin pod kątem ich zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych. W zdecydowanej większości przypadków, grupy aromatyczne wprowadzane do struktury oligo- i poliazometin modyfikowały właściwości fizykochemiczne materiałów, w sposób zgodny z przewidywaniami, wynikającymi z obserwacji poczynionych dla związków modelowych. W niniejszej pracy po raz pierwszy przedstawiono wpływ metody syntezy (polikondensacja w roztworze, a polikondensacja na podłożu podczas chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD)) na niektóre właściwości poliazometin. Do otrzymania części nowych oligo i poliazometin zastosowano diaminy z układem wiązań iminowych, o rozbudowanej strukturze chemicznej, co nie było dotychczas opisane w literaturze dla tej grupy związków. Dało to możliwość bardziej złożonego wpływu na właściwości optyczne otrzymanych związków. W ten sposób otrzymano oligoiminę, gdzie zastąpienie części podstawników oktyloksylowych mniejszymi grupami metoksylowymi umożliwiło przyjęcie przez cząsteczkę bardziej planarnej geometrii, o zwiększonym efektywnym obszarze π -sprzężenia. W podobny sposób otrzymano oligomer, o zwiększonej liczbie grup tiofenowych, wykazującego szerszy zakres absorpcji, niż poliazometina składająca się całkowicie z pierścieni tiofenowych. Polimer ten wykazał ponadto najniższą szerokość przerwy energetycznej (1,16 eV) spośród dotychczas opisanych azometin i poliazometin w literaturze naukowej.

W niniejszej rozprawie rozważano również aplikacyjny aspekt nowych związków w urządzeniach optoelektronicznych. Ze względu na bardzo ograniczoną fotoluminescencję wykluczono możliwość wykorzystania w diodach elektroluminescencyjnych. Związki zastosowano jako materiał donorowy w organicznych ogniwach fotowoltaicznych, o heterozłączu objętościowym (BHJ), gdzie większość z nich wykazała aktywność.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej mają charakter badań podstawowych i przyczyniają się do poszerzenia wiedzy dotyczącej związków iminowych. Ustalone zależności pomiędzy strukturą chemiczną a odpowiednimi właściwościami mogą być przydatne podczas projektowania nowych materiałów, a zaprezentowane wyniki mogą pozwolić na oszacowanie potencjału aplikacyjnego otrzymanych związków.

