



**SZKOŁA DOKTORSKA  
BioMedChem**

Uniwersytetu Łódzkiego  
i Instytutów Polskiej  
Akademii Nauk w Łodzi

# **mgr Lena Marciniak**

## **Wykorzystanie chiralnych ligandów azirydynowych w syntezie związków o właściwościach luminescencyjnych**

Use of chiral aziridine ligands in the synthesis  
of compounds with luminescent properties

**Praca doktorska wykonana pod kierunkiem:**

Promotora: **dra hab. Michała Rachwalskiego, prof. UŁ**  
*Wydział Chemii, UŁ*

Promotora pomocniczego: **dra Adama Marka Pieczonka**  
*Wydział Chemii, UŁ*

**Łódź, 2023**

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi Panu **Profesorowi dr hab. Michałowi Rachwałskiemu**, za wszelką pomoc, życzliwość, nieocenioną opiekę mentorską oraz cenne uwagi podczas realizacji mojej pracy doktorskiej. Dziękuję za poświęcony czas i owocną współpracę. Dziękuję za ogromny wkład w realizację wszelkich przedsięwzięć badawczych. Dodatkowo składam podziękowania za stworzenie milej atmosfery w Zespole.

Dziękuję mojemu Promotorowi pomocniczemu Panu **Doktorowi Adamowi Markowi Pieczonka** za bezcenne wsparcie w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej, jak również całej mojej ścieżki naukowej. Jestem ogromnie wdzięczna za możliwość rozwoju naukowego, za ogromne zaangażowanie w realizację licznych przedsięwzięć badawczych oraz wartościowe dyskusje merytoryczne. Dziękuję za wszelką pomoc, na którą zawsze mogłam liczyć, cierpliwość i zaufanie. Dodatkowo składam podziękowania za stworzenie niepowtarzalnej, przyjaznej atmosfery w Laboratorium, jak i poza nim.

Dziękuję wszystkim **Pracownikom Katedry Chemii Organicznej i Stosowanej** za wszelkie wsparcie, cenne wskazówki oraz wartościowe dyskusje merytoryczne.

Dziękuję **Koleżankom z Zespołu** oraz **Pracownikom naszego Laboratorium** za życzliwość, współpracę, serdeczność i ogromne wsparcie w trudnych chwilach.

Pragnę podziękować również zewnętrznym Jednostkom za owocną współpracę w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Dziękuję **Pracownikom Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej w Bionanoparku w Łodzi** za możliwość odbycia stażu oraz wykonanie licznych badań w zakresie wytwarzania cienkich warstw oraz badania ich morfologii, **Pracownikom Katedry Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej** za wykonanie szeregu badań w zakresie fotofizyki oraz **Pracownikom Katedry Mikrobiologii Molekularnej Wydziału Biologii UŁ** za wykonanie wstępnych testów aktywności biologicznej.

Dziękuję wszystkim, którzy we mnie wierzyli i wspierali w trakcie realizacji niniejszej pracy doktorskiej. Nade wszystko dziękuję **Rodzicom, Rodzeństwu, Rodzinie** oraz **Przyjaciółom**.

## Wykaz osiągnięć naukowych:

### Publikacje:

- **Lena Marciniak**, Justyna Anna Adamczyk, Aleksandra Buchcic-Szychowska, Michał Rachwalski, Stanisław Leśniak, Gabriela Wiosna-Sałyga, Adam Marek Pieczonka, Synthesis of salicylaldehyde derivatives precursors for new hydrazone type AIE luminescent materials, **2023**, *manuskrypt publikacji w przygotowaniu*
- Aleksandra Buchcic-Szychowska, Justyna Adamczyk, **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Anna Zawisza, Stanisław Leśniak, Michał Rachwalski, Efficient Asymmetric Simmons-Smith Cyclopropanation and Diethylzinc Addition to Aldehydes Promoted by Enantiomeric Aziridine-Phosphines, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968
- Adam Marek Pieczonka, **Lena Marciniak**, Michał Rachwalski, Stanisław Leśniak, Enantiodivergent Aldol Condensation in the Presence of Aziridine/Acid/Water Systems, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930

### Monografie pokonferencyjne:

- **Lena Marciniak**, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, „Techniki wytwarzania cienkich warstw półprzewodzących w elektronice organicznej”, Publikacja artykułu w „*Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2021*”- monografia pokonferencyjna VIII edycji Ogólnopolskiej Konferencji Interdyscyplinarnej EUREKA **2021**, ISBN: 978-83-958175-6-4
- **Lena Marciniak**, Justyna Adamczyk, Michał Rachwalski, Adam Pieczonka, „Aldehyd salicylowy jako substrat w tworzeniu cienkich warstw o właściwościach fluorescencyjnych”, Publikacja artykułu w „*Kwadrans dla chemii*” - monografia pokonferencyjna Zjazdu Zimowego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego **2020**, ISBN: 978-83-7594-208-8
- Justyna Anna Adamczyk, **Lena Marciniak**, Michał Rachwalski, Adam Marek Pieczonka, „Zjawisko emisji indukowanej agregacją (AIE)”, Publikacja artykułu w „*Kwadrans dla chemii*” - monografia pokonferencyjna Zjazdu Zimowego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego **2020**, ISBN: 978-83-7594-208-8

Konferencje naukowe:

### 2023

- **Lena Marciniak**, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, „Wykorzystanie reakcji sprzęgania krzyżowego w syntezie luminescencyjnych materiałów organicznych”, czynny udział w konferencji krajowej, 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń (poster), 18-22.09.2023r.
- **Lena Marciniak**, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, „Wykorzystanie reakcji sprzęgania krzyżowego w syntezie azotowych pochodnych kwasu salicylowego o właściwościach fotoluminescencyjnych”, czynny udział w konferencji krajowej, X Łódzkiego Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź (poster), 18-19.05.2023r.
- **Lena Marciniak**, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, „Synteza pochodnych aldehydu salicylowego jako luminescencyjnych materiałów dla elektroniki organicznej”, czynny udział w konferencji krajowej, Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej PTChem 2023, Chęciny (poster), 03-07.05.2023r. - nagroda Komitetu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszy poster

### 2022

- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Luminescencyjne pochodne aldehydu salicylowego jako prekursorzy dla nowych materiałów organicznych”, czynny udział w konferencji krajowej, 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin (komunikat ustny), 11-16.09.2022r.
- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Application of fluorescent salicylic acid hydrazide derivatives as biologically active molecules”, czynny udział w sympozjum międzynarodowym, 22nd Tetrahedron Symposium Catalysis for a Sustainable World, Lizbona, Portugalia (poster), 28.06-01.07.2022r.
- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Wykorzystanie fluorescencyjnych pochodnych kwasu salicylowego jako cząsteczek aktywnych biologicznie”, czynny udział w konferencji krajowej, Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź (poster), 19-20.05.2022r.
- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Fluorescent salicylaldehyde derivatives as precursors for new organic electronic materials”, czynny udział w sympozjum międzynarodowym, XVIth International Mini-Symposium on Current Problems of Organic Chemistry, Łódź (poster), 27.10.2022r.

- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Fluorescent salicylaldehyde derivatives as precursors for new organic electronic materials”, czynny udział w symposium międzynarodowym, XXIII International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”, Łódź (poster), 28.10.2022r.

## 2021

- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Wykorzystanie fluorescencyjnych pochodnych hydrazidu kwasu salicylowego jako cząsteczek aktywnych biologicznie”, czynny udział w konferencji krajowej, 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź (komunikat ustny), 13-17.09.2021r.
- **Lena Marciniaka**, Paulina Bartos, Piotr Kaszyński, „Synteza nowych, planarnych rodników benzo[e][1,2,4]triazynylowych”, czynny udział w konferencji krajowej 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź (poster), 13-17.09.2021r.
- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Tworzenie nowych motywów luminescencyjnych z wykorzystaniem reakcji sprzęgania krzyżowego”, czynny udział w konferencji, XII Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików 2021 (online), Łódź (e-poster), 17.06.2021r. - nagroda Dziekana Wydziału BiOŚ UŁ i Prodziekana ds. dydaktyki UŁ za e-poster
- **Lena Marciniak**, Justyna Anna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Synthesis of hydrazide hydrazones with luminescent properties”, czynny udział w symposium międzynarodowym, 64th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences „OPEN READINGS 2021” (online), Wilno, (e-poster), 16-19.03.2021r.
- Justyna Anna Adamczyk, **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Nanosymmetrical azines with aggregation induced emission enhancement”, czynny udział w symposium międzynarodowym, 64th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences „OPEN READINGS 2021”, Wilno, (e-poster), 16-19.03.2021r.
- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Wytwarzanie cienkich warstw o właściwościach fluorescencyjnych na przykładzie hydrazonów hydrazydowych”, czynny udział w konferencji krajowej, VIII Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna „EUREKA 2021” (komunikat ustny), on-line, 12.01.2021r.
- **Lena Marciniak**, Justyna Adamczyk, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, „Synteza fluorescencyjnych pochodnych kwasu salicylowego z wykorzystaniem reakcji sprzęgania

krzyżowego”, czynny udział w konferencji krajowej, Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa „Bliżej Chemii” (poster), on-line, 09-10.01.2021r.

- Justyna Anna Adamczyk, **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Azyny aldehydu salicylowego jako warstwy emisyjne w diodach OLED”, czynny udział w konferencji krajowej, Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa „Bliżej Chemii” (poster), on-line, 09-10.01.2021r.
- **Lena Marciniak**, bierny udział w konferencji, VI Ogólnopolska Konferencja „I’m gonna be a scientist 2021”, on-line, 10-11.01.2021r.

## 2020

- **Lena Marciniak**, Justyna Adamczyk, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski, „Cienkie warstwy fluorescencyjne wytwarzane z hydrazonów hydrazydowych pochodnych kwasu salicylowego”, czynny udział w konferencji krajowej, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem 2020, (poster), on-line, 19.12.2020r.
- Justyna Adamczyk, **Lena Marciniak**, Adam Pieczonka, Michał Rachwalski „Rola łańcuchów alifatycznych w azynach aldehydu salicylowego”, czynny udział w konferencji krajowej, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem 2020, Gdańsk (poster), 19.12.2020r.
- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Synteza hydrazonów hydrazydowych o właściwościach luminescencyjnych”, czynny udział w konferencji krajowej, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, (komunikat ustny), on-line, 26-27.09.2020r.
- **Lena Marciniak**, czynny udział w organizacji VIII Łódzkiego Sympozjum Doktorantów Chemii (członek komitetu organizacyjnego)

## 2019

- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Enancjodywergentna kondensacja aldolowa w obecności układów azirydyna/kwas/woda”, czynny udział w sympozjum międzynarodowym, XXII International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds, Łódź (poster), 22.11.2019r.
- **Lena Marciniak**, Adam Marek Pieczonka, Michał Rachwalski, „Synteza i właściwości nowych hydrazonów pochodnych hydrazydu kwasu salicylowego”, czynny udział w konferencji krajowej, Zjazd Zimowy SSPTChem 2019, Gdańsk (poster), 14.12.2019r.

Staże:

**2022**

- Realizacja stażu w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej (LBiEO), Bionanopark sp. z o. o., badania własne, Łódź

**2021**

- Udział w projekcie naukowym OPUS 13 (UMO-2017/25/B/ST5/02851), Łódź, pt. "Paramagnetic nanographenes for basic research and new technologies", realizowany w Zespole Badań Materiałów Organicznych; kierownik projektu: prof. P. Kaszyński

<b>Spis treści</b>	
Abstract.....	13
Wstęp i zakres pracy doktorskiej.....	14
<b>CZEŚĆ LITERATUROWA</b> .....	16
<b>Rozdział 1. Reakcje katalizowane palladem w syntezie sprzężonych układów aromatycznych ..</b>	16
<b>1.1. Reakcje sprzężenia Suzukiego-Miyaura</b> .....	19
<b>1.2. Reakcje sprzężenia Sonogashiry</b> .....	23
<b>1.3. Rola układu katalitycznego w reakcjach asymetrycznych oraz sprzężenia krzyżowego</b> 27	
<b>1.4. Produkty reakcji sprzężenia krzyżowego jako cenne motywy w elektronice organicznej</b> 35	
<b>Rozdział 2. Elektronika organiczna jako źródło inspiracji dla tworzenia nowych materiałów organicznych</b> .....	43
<b>2.1. Organiczne diody elektroluminescencyjne - budowa, właściwości i podstawy</b> ..... działania .....	45
<b>2.2. Organiczne materiały półprzewodnikowe wykorzystywane w technologii OLED</b> .....	52
<b>2.3. Obligatoryjne właściwości organicznych związków luminescencyjnych w elektronice organicznej</b> .....	58
<b>Rozdział 3. Techniki wytwarzania cienkich warstw półprzewodzących</b> .....	72
<b>3.1. Techniki roztworowe</b> .....	72
<b>3.1.1. Drukowanie</b> .....	73
<b>3.1.2. Powlekanie obrotowe (ang. Spin-coating)</b> .....	77
<b>3.1.3. Technika listwy zbierającej (ang. Doctor-blading)</b> .....	78
<b>3.1.4. Technika zanurzeniowa (ang. Dip-coating)</b> .....	79
<b>3.1.5. Technika nanoszenia kropli (ang. Drop-casting)</b> .....	80
<b>3.2. Naparowywanie próżniowe</b> .....	82
<b>CZEŚĆ BADAWCZA</b> .....	84
<b>Wprowadzenie</b> .....	84
<b>Rozdział 4. Synteza i badanie aktywności katalizatorów w wybranych reakcjach chemicznych</b>	85
<b>4.1. Synteza ligandów azirydino-imino-fosfinowych</b> .....	85
<b>4.1.1. Aktywność ligandów azirydino-imino-fosfinowych w wybranych reakcjach sprzężenia krzyżowego. Synteza modyfikowanych pochodnych aldehydu kwasu salicylowego</b> .....	86
<b>4.1.2. Aktywność ligandów azirydino-imino-fosfinowych w wybranych reakcjach asymetrycznych</b> .....	100
<b>4.1.3. Aktywność ligandów azirydino-iminowych w wybranych reakcjach asymetrycznych</b> .....	103
<b>Rozdział 5. Synteza luminescencyjnych hydrazonów hydrazydowych oraz badanie ich właściwości</b> .....	111



<b>5.1. Synteza hydrazonów hydrazydowych z wykorzystaniem karbohydrazydów</b> .....	111
<b>5.2. Badania fotofizyczne - właściwości absorpcyjne i emisyjne wybranych hydrazonów hydrazydowych</b> .....	117
<b>5.3. Wytwarzanie cienkich warstw ciała stałego oraz badanie ich morfologii</b> .....	123
<b>5.4. Próby tworzenia prototypu diody OLED</b> .....	135
<b>5.5. Badania biologiczne</b> .....	137
<b>CZEŚĆ ESKPERYMENTALNA</b> .....	141
<b>Rozdział 6. Metody analityczne oraz przepisy preparatywne</b> .....	141
<b>6.1. Metody chromatograficzne</b> .....	141
<b>6.2. Metody instrumentalne</b> .....	141
<b>6.3. Przepisy preparatywne</b> .....	142
<b>6.3.1. Synteza chiralnych ligandów azirydynowych</b> .....	142
<b>6.3.1.1. Synteza ligandów azirydino-imino-fosfinowych</b> .....	142
<b>6.3.1.2. Synteza ligandów azirydino-iminowych</b> .....	145
<b>6.3.2. Synteza pochodnych aldehydu salicylowego w reakcjach sprzęgania krzyżowego</b> ...	150
<b>6.3.3. Synteza karbohydrazydów</b> .....	160
<b>6.3.4. Synteza hydrazonów hydrazydowych</b> .....	161
<b>Podsumowanie</b> .....	177
<b>Literatura</b> .....	179

## Wykaz skrótów stosowanych w pracy:

<b>OFET</b>	( <i>ang.</i> Organic Field-Effect Transistor) - organiczny tranzystor z efektem polowym
<b>OPV</b>	( <i>ang.</i> Organic Photovoltaic) - organiczne ogniwa fotowoltaiczne
<b>OLED</b>	( <i>ang.</i> Organic Light-Emitting Diode) - organiczna dioda elektroluminescencyjna
<b>ICT</b>	( <i>ang.</i> Intramolecular Charge Transfer) - wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku
<b>HOMO</b>	( <i>ang.</i> Highest Occupied Molecular Orbital) - najwyższy obsadzony orbital molekularny
<b>LUMO</b>	( <i>ang.</i> Lowest Unoccupied Molecular Orbital) - najniższy nieobsadzony orbital molekularny
<b>ISC</b>	( <i>ang.</i> intersystem crossing) - przejście międzysystemowe
<b>LCD</b>	( <i>ang.</i> Liquid-Crystal Display) - ekran ciekłokrystaliczny
<b>EIL</b>	( <i>ang.</i> Electron Injection Layer) - warstwa wstrzykująca elektron
<b>HIL</b>	( <i>ang.</i> Hole Injection Layer) - warstwa wstrzykująca dziurę
<b>ETL</b>	( <i>ang.</i> Electron Transport Layer) - warstwa transportująca elektron
<b>HTL</b>	( <i>ang.</i> Hole Transport Layer) - warstwa transportująca dziurę
<b>E<sub>g</sub></b>	( <i>ang.</i> Energy Band Gap) - przerwa energetyczna
<b>SMOLED</b>	( <i>ang.</i> Small Molecule Organic Light-Emitting Diode) - organiczna dioda elektroluminescencyjna, w której warstwa emisyjna zbudowana jest z małych cząsteczkowych związków organicznych
<b>POLED</b>	( <i>ang.</i> Polymer Organic Light-Emitting Diode) - organiczna dioda elektroluminescencyjna, w której warstwa emisyjna zbudowana jest z wielkich cząsteczkowych związków organicznych (polimerów)
<b>ACQ</b>	( <i>ang.</i> Aggregation-Caused Quenching) - wygaszanie spowodowane agregacją

<b>ESIPT</b>	( <i>ang.</i> Excited-State Intramolecular Proton Transfer) - wewnątrzcząsteczkowy transfer protonu w stanie wzbudzonym
<b>AIE</b>	( <i>ang.</i> Aggregation-Induced Emission) - emisja indukowana agregacją
<b>AIEE</b>	( <i>ang.</i> Aggregation-Induced Emission Enhancement) - wzmocnienie emisji indukowane agregacją
<b>RIR</b>	( <i>ang.</i> Restriction of Intramolecular Rotations) - zahamowanie wewnątrzcząsteczkowych rotacji
<b>PVD</b>	( <i>ang.</i> Physical Vapour Deposition) - fizyczne osadzanie z fazy gazowej
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	( <i>ang.</i> (Hydrogen) Nuclear Magnetic Resonance) - (protonowy) rezonans magnetyczny
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	( <i>ang.</i> (Phosphorus) Nuclear Magnetic Resonance) – (fosforowy) rezonans magnetyczny
<b>HPLC</b>	( <i>ang.</i> High-Performance Liquid Chromatography) - wysokosprawna chromatografia cieczowa
<b>THF</b>	tetrahydrofuran
<b>MeOH</b>	metanol
<b>IPA</b>	izopropanol
<b>HeLa</b>	komórki nowotworowe ludzkie, rak szyjki macicy
<b>Ishikawa</b>	komórki nowotworowe ludzkie, rak endometrium
<b>L929</b>	komórki prawidłowe, fibroblasty mysie
<b>HS-27</b>	komórki prawidłowe, fibroblasty ludzkie
<b>L/H</b>	stosunek ile razy IC <sub>50</sub> dla L929 (komórki prawidłowe mysie) jest wyższe od IC <sub>50</sub> dla HeLa
<b>L/I</b>	stosunek ile razy IC <sub>50</sub> dla L929 (komórki prawidłowe mysie) jest wyższe od IC <sub>50</sub> dla Ishikawa
<b>HS/HeLa</b>	stosunek ile razy IC <sub>50</sub> dla HS (komórki prawidłowe ludzkie) jest wyższe od IC <sub>50</sub> dla HeLa
<b>HS/I</b>	stosunek ile razy IC <sub>50</sub> dla HS (komórki prawidłowe ludzkie) jest wyższe od IC <sub>50</sub> dla Ishikawa

## Streszczenie

Ogromny postęp technologiczny elektroniki organicznej jest siłą napędową do poszukiwania coraz lepszych rozwiązań w zakresie syntezy nowych materiałów organicznych, aby sprostać wciąż rosnącym, współczesnym wymaganiom. Małocząsteczkowe związki organiczne stały się pionierem w zakresie zastosowań w innowacyjnych urządzeniach elektronicznych, np. elektroluminescencyjnych diodach OLED w przeciwieństwie do wcześniej stosowanych związków nieorganicznych. Zastosowanie organicznych materiałów daje dużą możliwość modyfikacji syntetycznych wielu motywów organicznych. Pozwala to w szybki sposób kierować właściwościami nowych materiałów o ściśle sprecyzowanych funkcjach.

Celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza nowych pochodnych azotowych o odpowiednich właściwościach, tj. zdolności do luminescencji oraz wytwarzania cienkich warstw ciała stałego. Hydrazonowy rdzeń cząsteczki modyfikowano strukturalnie, wykorzystując liczne motywy organiczne z wykorzystaniem reakcji sprzęgania krzyżowego. W celu poprawy wydajności tychże reakcji zaplanowano syntezę ligandów, pochodnych azirydyny, które miały posłużyć jako katalizatory. Ponadto, rozszerzono syntezę ligandów azirydynowych, sprawdzając ich właściwości katalityczne także w innych reakcjach testowych. Otrzymane ostatecznie hydrazony hydrazydowe badano pod kątem wykorzystania w elektronice organicznej, np. jako warstwy aktywne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. W tym celu potwierdzono ich właściwości emisji indukowanej agregacją (ang. AIE) jak również przeprowadzono badania ich właściwości filmotwórczych.

## Abstract

The rapid technological advances in organic electronics are driving the search for improved solutions for synthesizing new organic materials to meet the ever-increasing modern demands. Small-molecule organic compounds have pioneered applications in innovative electronic devices, such as light-emitting diodes (OLEDs), as opposed to previously used inorganic compounds. The use of organic materials provides a high possibility of synthetic modifications of many organic motifs. This makes it possible to quickly direct the properties of new materials with well-defined functions.

The aim of this work of the doctoral dissertation was to synthesize new nitrogen derivatives with suitable properties, i.e. the ability to luminescence and produce thin films of solids. The hydrazone core of the molecule was structurally modified using numerous organic motifs using cross-coupling reactions. In order to improve the efficiency of these reactions, the synthesis of ligands/catalysts being aziridine derivatives was planned. In addition, the synthesis of aziridine ligands was extended, checking their catalytic properties in other test reactions as well. The hydrazide hydrazones finally obtained were tested for use in organic electronics, such as as active layers in organic light-emitting diodes. To this end, their aggregation-induced emission (ang, AIE) properties were confirmed as well as their film-forming properties were studied.

## Wstęp i zakres pracy doktorskiej

Tematyka niniejszej pracy obejmuje dwa ważne obszary dziedziny chemii. Część syntetyczna uwzględnia syntezę nowych, luminescencyjnych związków organicznych otrzymanych na drodze reakcji sprzęgania krzyżowego z wykorzystaniem katalizatorów, pochodnych azirydyny. Dodatkowo, otrzymane chiralne związki azirydynowe zostały przetestowane jako chiralne katalizatory w wybranych reakcjach asymetrycznych w celu potwierdzenia skuteczności ich działania. Druga część rozprawy doktorskiej skupia się na badaniu właściwości otrzymanych docelowych hydrazonów hydrazydowych z uwzględnieniem badań fotofizycznych, aplikacyjnych, a także biologicznych. W części literaturowej opisano najważniejsze zagadnienia poruszane w części badawczej rozprawy doktorskiej w oparciu o źródła bibliograficzne.

Zakres mojej pracy obejmował:

- 1) Syntezę katalizatorów z ugrupowaniem azirydynowym.
- 2) Badanie aktywności katalizatorów azirydynowych w reakcjach klasycznych oraz asymetrycznych: pochodne azirydno-imino-fosfinowe były testowane w klasycznych reakcjach sprzęgania krzyżowego oraz w reakcjach asymetrycznych (reakcja cyklopropanowania Simmons-Smitha; addycja dietylocynku do aldehydów), natomiast pochodne azirydno-iminowe testowano w reakcji asymetrycznej (bezpośrednia kondensacja aldolowa).
- 3) Syntezę modyfikowanych aldehydów, pochodnych kwasu salicylowego z wykorzystaniem reakcji sprzęgania krzyżowego, będących prekursorami w syntezie luminescencyjnych produktów końcowych.
- 4) Syntezę luminescencyjnych produktów końcowych - hydrazonów hydrazydowych z wykorzystaniem hydrazydów kwasu salicylowego oraz modyfikowanych aldehydów.
- 5) Badanie właściwości fotofizycznych (absorpcyjnych oraz emisyjnych) wybranych hydrazonów hydrazydowych pod kątem zastosowań aplikacyjnych w elektronice organicznej we współpracy z Katedrą Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej w Łodzi.
- 6) Wytwarzanie cienkich warstw ciała stałego hydrazonów hydrazydowych różnymi dostępnymi technikami oraz badanie morfologii ich powierzchni pod kątem zastosowań aplikacyjnych w elektronice organicznej.

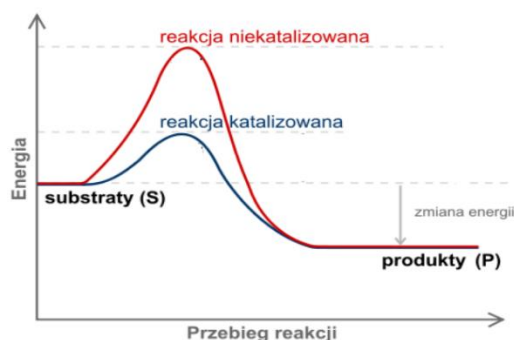
- 7) Próby tworzenia prototypu organicznej diody elektroluminescencyjnej we współpracy z Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej w Bionanoparku w Łodzi.
- 8) Wstępne testy badań aktywności biologicznej wybranych hydrazonów hydrazydowych, m.in. pod kątem zastosowań nowoczesnych technik bioobrazowania we współpracy z Katedrą Mikrobiologii Molekularnej Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi.

## CZEŚĆ LITERATUROWA

### Rozdział 1. Reakcje katalizowane palladem w syntezie sprzężonych układów aromatycznych

Pallad jako cenny pierwiastek chemiczny z grupy niklowców został odkryty na początku XIX wieku przez brytyjskiego chemika - Williama Hyde'a Wollastona. Dzięki swoim unikatowym właściwościom znalazł on wiele zastosowań zarówno w chemii, katalizie, medycynie, elektronice, przemyśle czy jubilerstwie. Jego charakterystyczne właściwości fizykochemiczne to, m.in. wysoka temperatura topnienia, duża bierność chemiczna oraz szczególne właściwości katalityczne. To właśnie dzięki nim pierwiastek ten wnosi wiele cennych korzyści do chemii organicznej.<sup>1</sup>

Jego wykorzystanie ściśle związane jest z katalizą, czyli procesem przyspieszania reakcji chemicznych poprzez działanie niewielkiej ilości katalizatora, który po jej zakończeniu, nie ulega zmianie i jest możliwy do odtworzenia. Zjawisko katalizy opiera się na procesie zmniejszenia energii aktywacji przebiegającej reakcji (Rys. 1).<sup>2</sup> Odbywa się to w efekcie skierowania reakcji na jedną z kilku możliwych dróg termodynamicznych, które prowadzą do otrzymania końcowego produktu.



Rys. 1. Wykres energii aktywacji.<sup>2</sup>

W ostatnim czasie kataliza zyskuje coraz większe zainteresowanie wśród naukowców, badających wpływ działania katalizatorów na wiele reakcji, w tym reakcji sprzężeń krzyżowych. Strategiczną metodą tworzenia nowych wiązań węgiel-węgiel czy węgiel-heteroatom, wykorzystującą związki metali przejściowych jako katalizatory, stała się reakcja

<sup>1</sup> A. Wołowicz, *Przem. Chem.*, **2013**, 92, 1237

<sup>2</sup> J. Reszczyńska, M. Nischk, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, „Zielone Technologie i Monitoring. Technologie ochrony powietrza”, Gdańsk, **2019**



sprzęgania krzyżowego.<sup>3,4</sup> Współcześnie reakcje tego typu są powszechnie wykorzystywane w przemyśle zarówno do produkcji środków ochrony roślin, farmaceutyków, a także rozbudowanych materiałów funkcjonalnych, np. w elektronice organicznej. Rozwój metod katalitycznych opierający się na zastosowaniu metali przejściowych, takich jak pallad, miedź, czy nikiel sięga początków XX wieku, przy czym zainteresowanie palladem zainicjowano dopiero w połowie XX wieku (Rys. 2).<sup>5</sup> Wciąż jednak tworzenie nowych wiązań za pomocą reakcji sprzęgania krzyżowego było dość problematyczne do momentu przedstawienia nowej metody sprzęgań halogenków arylowych i winylowych ze związkami boroorganicznymi w obecności katalitycznych ilości kompleksu palladu w 1981 roku. Twórcą tej reakcji był chemik japońskiego pochodzenia - Akira Suzuki, który we współpracy z Norio Miyaurą opracowali tę metodę, zostając laureatami Nagrody Nobla w 2010 roku wraz z Richardem Frederickiem Heckiem oraz Ei-ichi Negishi.<sup>6,7,8,9,10,11</sup> Innym odkryciem w dziedzinie katalizy metali przejściowych w 2005 roku było badanie mechanizmu reakcji metatezy olefin, w tym przypadku katalizowanej kompleksami rutenu i molibdenu. Nagrodę Nobla otrzymali Yves Chauvin, Robert Grubbs oraz Richard Schrock.<sup>12,13</sup>

---

<sup>3</sup> W. N. M. Piet Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**)

<sup>4</sup> M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2013**

<sup>5</sup> C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2012**, *51*, 5062-5085

<sup>6</sup> N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3437-3440

<sup>7</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.*, **1979**, *19*, 866-867

<sup>8</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1979**, *95*, 2457-2483

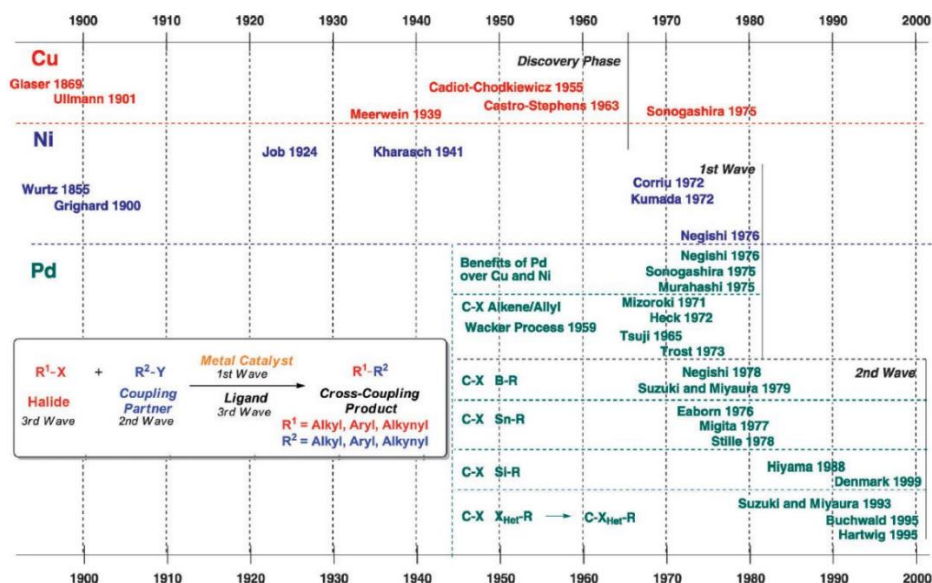
<sup>9</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457-2483

<sup>10</sup> A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, *63*, 419-422

<sup>11</sup> A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *576*, 147

<sup>12</sup> R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3760-3765

<sup>13</sup> C. P. Casey, *J. Chem. Educ.*, **2006**, *83*, 192



Rys. 2. Rozwój metod katalitycznych w reakcjach sprzęgania krzyżowego w latach 1900-2000.

Ogromny postęp w chemii organicznej dokonany dzięki odkryciom wyżej wymienionych naukowców dał zielone światło do dalszych badań w kontekście katalizy z udziałem metali przejściowych. Odkrycia te zasadniczo zmieniły obraz chemii organicznej. Zainteresowanie tą tematyką wciąż pozostaje ogromne, o czym świadczą nowe publikacje bazujące na tychże metodach, które stały się obecnie głównym narzędziem chemików nie tylko w skali laboratoryjnej, ale także przemysłowej. Kluczowym aspektem wysokowydajnych reakcji było zastosowanie aktywnych oraz selektywnych katalizatorów, jakimi są kompleksy metali przejściowych, głównie fosfinowe kompleksy palladu.<sup>14,15,16</sup> Mają one fundamentalne znaczenie katalityczne dla wielu reakcji, dlatego katalizatory zawierające pallad jako atom centralny, cieszą się dużym zainteresowaniem, choć wciąż nie poznano dokładnego mechanizmu ich działania dla wszystkich reakcji.

Ogólny mechanizm działania reakcji sprzęgania krzyżowego przebiega pomiędzy substratem elektrofilowym (halogenki aryłowe lub winylowe, rzadziej benzyłowe), a substratem nukleofilowym (olefiny [reakcja Mizorokiego-Hecka], terminalne alkiyny [reakcja Sonogashiry], aminy, aniliny, alkohole, fenole, tiole, amidy, azole [reakcja Buchwalda-Hartwiga, Ullmanna], C-H kwasy, związki litu [Feringa], związki magnezu [Kumada-Tamao-

<sup>14</sup> A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4020-4028

<sup>15</sup> A. De Meijere, S. Bräse, M. Oestreich *Metal catalyzed crosscoupling reactions and more*, Wiley, **2013**, 3

<sup>16</sup> R. Bates, *Organic synthesis using transition metals*, Wiley, **2012**

Corriu], związki boru [reakcja Suzukiego-Miyaury], związki krzemu [reakcja Hiyamy-Denmarka], cynku [reakcja Negishiego], cyny [reakcja Stille'a-Kosugiego-Migity]). Dodatkowo, w zależności od prowadzonej reakcji, niezbędne są odpowiednie zasady bądź aktywatory. Reakcje sprzęgania krzyżowego nie przestają być atrakcyjnym obiektem zainteresowań także w kontekście nowoczesnych technik w zakresie zielonej chemii. Dzięki właściwościom poszczególnych substratów wykorzystywanych w tych reakcjach przeprowadza się próby zastosowania, np. ekologicznych rozpuszczalników, takich jak woda, bądź wprowadza się metody mechanochemii. Dzięki wysokiej stabilności, np. pochodnych boronowych w reakcjach sprzęgania Suzukiego, wdraża się nowe praktyki pozytywnie wpływające na środowisko.<sup>17</sup>

### 1.1. Reakcje sprzęgania Suzukiego-Miyaury

Reakcja została nazwana od nazwisk jej twórców, wspomnianych powyżej Noblistów w dziedzinie chemii organicznej, prowadzących badania w kontekście reakcji sprzęgania krzyżowego katalizowanych palladem. Z całą pewnością można stwierdzić, iż jest to sztandarowa reakcja katalizowana kompleksami metali przejściowych, która umożliwia rozbudowanie związków organicznych o nowe wiązania węgiel-węgiel, czy węgiel-heteroatom. Liczne publikacje naukowe z wykorzystaniem tej reakcji świadczą o szerokim jej zastosowaniu, także przemysłowym. Szczególne znaczenie odgrywa w syntezie takich związków jak farmaceutyki, polialkeny, pochodne styrenu, czy nowe, rozbudowane materiały stosowane w elektronice organicznej.<sup>18,19,20,21,22,23</sup> Wykorzystanie produktów reakcji Suzukiego w elektronice organicznej opisano w podrozdziale 1.4. Reakcja Suzukiego-Miyaury przebiega pomiędzy halogenkami aryłowymi bądź winylowymi a pochodnymi związków borowych zawierających fragment nienasycony w obecności katalizatora palladowego. Poniżej przedstawiono ogólny schemat reakcji oraz szereg reaktywności halogenów oraz pochodnych kwasu boronowego (Schemat 1).

---

<sup>17</sup> K. H. Shaughnessy, R. B. DeVasher, *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9, 585-604

<sup>18</sup> B. Schmidt, M. Riemer, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 4104-4118

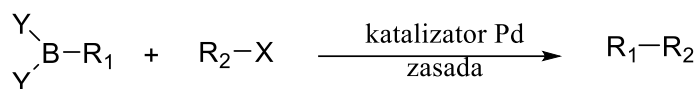
<sup>19</sup> B. H. Patel, A. G. M. Barrett, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 11296-11301

<sup>20</sup> J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13662-13663

<sup>21</sup> I. Maluenda, O. Navarro, *Molecules*, **2015**, 20, 7528-7557

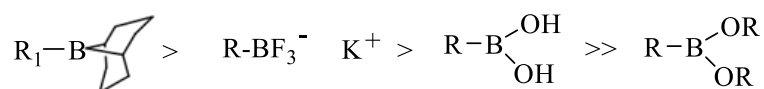
<sup>22</sup> M. Naresh, K. S. Srivishnu, Y. R. Krishna, M. Mrinalini, S. Prasanthkumar, *J. Chem. Sci.*, **2021**, 133, 70

<sup>23</sup> R. Isci, E. Tekin, K. Kaya, S. P. Mucur, S. F. Gorkem, T. Ozturk, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 7908-7915



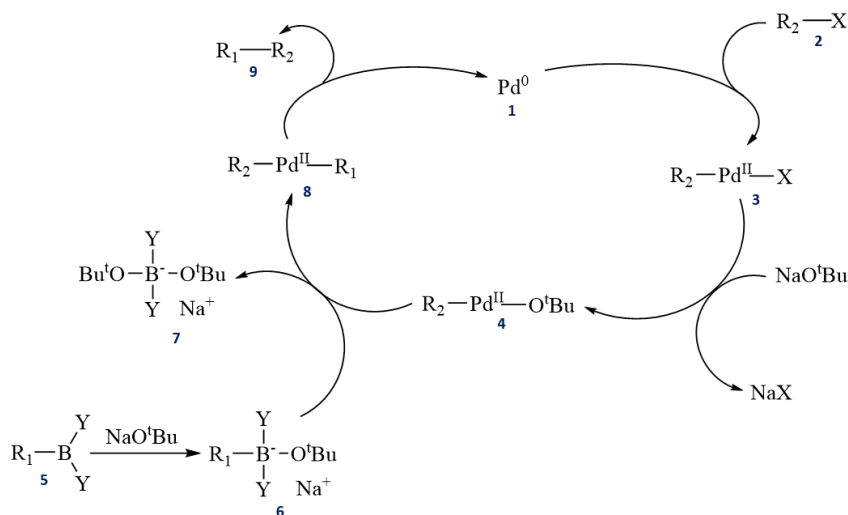
alkil > winyl > aryl > allil = benzyl >> alkil

Ar-I > Ar-OTf > Ar-Br >> Ar-Cl



Schemat 1. Ogólny schemat reakcji sprzężenia Suzukiego-Miyaury wraz z szeregiem reaktywności substratów wykorzystywanych w reakcji.

Sprzężenie Suzukiego-Miyaury zachodzi w kilku etapach według następującego schematu (Schemat 2). W pierwszym etapie powstaje produkt pośredni (3) w wyniku oksydatywnej addycji kompleksu palladu (1) do halogenku (2). W obecności zasady powstaje związek pośredni (4), który następnie w wyniku transmetalowania z kompleksem boronowym (6) przekształca się w kolejny związek palladoorganiczny (8). W ostatnim etapie otrzymywany jest produkt reakcji (9) poprzez reduktywną eliminację oraz odtworzenie katalizatora palladowego.



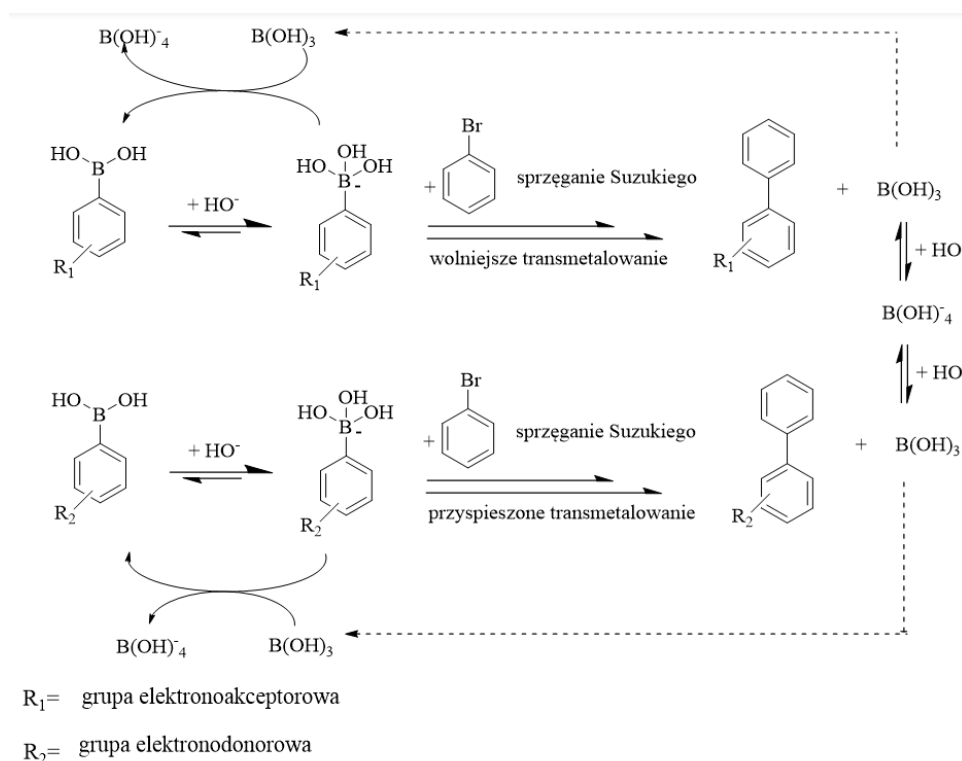
Schemat 2. Mechanizm reakcji sprzężenia Suzukiego- Miyaury.<sup>24</sup>

<sup>24</sup> Reakcja Suzukiego – Wikipedia, wolna encyklopedia

Każdy z etapów mechanizmu ma równie duże znaczenie dla przebiegu całej reakcji. Pierwszy główny etap addycji oksydacyjnej, zwanej także insercją oksydacyjną, determinuje szybkość reakcji. Wpływ na szybkość addycji oksydacyjnej zależy od wielu czynników, takich jak gęstość elektronowa (rośnie wraz ze wzrostem gęstości elektronowej wokół metalu w kompleksie oraz zmniejszeniem wartościowości metalu), czy efekty steryczne atomu centralnego - palladu. W tym etapie istotną kwestią jest też struktura użytego liganda i jego charakter  $\delta$ -donorowy, którego obecność wpływa na stabilność kompleksu palladowego. W pierwszym etapie mechanizmu reakcji Suzukiego następuje addycja halogenku do palladu tworząc kompleks o konfiguracji *cis*, który natychmiast izomeryzuje do trwalszego kompleksu o konfiguracji *trans*. W powstałym kompleksie zmienia się stopień utlenienia palladu z zerowego na drugi oraz zwiększa się liczba elektronów wiązania pallad-ligand.<sup>25</sup> Kolejny etap - transmetalowania wymaga obecności zasady. Utworzony wcześniej kompleks palladoorganiczny reaguje ze związkiem boroorganicznym. Reakcja polega na wymianie ligandów, w wyniku której powstaje kompleks  $R_1\text{-Pd-R}_2$ . Podobnie jak w pierwszym etapie, szybkość procesu zależy od gęstości elektronowej (zwiększa się, gdy arylowa pochodna boronowa zwiększa gęstość elektronową w pierścieniu poprzez obecność grup elektronodonorowych) (Schemat 3) oraz efektów sterycznych (zwiększa się w momencie użycia jak najmniej zatłoczonych sterycznie związków boronowych).

---

<sup>25</sup> J. A. Labinger, *Organometallics*, **2015**, 34, 4784-4795



Schemat 3. Schemat równowagi kwasowo-zasadowej. Wpływ gęstości elektronowej na szybkość etapu transmetalowania ( $R_1 =$  grupa elektroakceptorowa;  $R_2 =$  grupa elektronodonorowa).<sup>26</sup>

Ostatni etap - reduktywnej eliminacji zamyka cykl katalityczny. Następuje eliminacja produktu  $R_1$ - $R_2$  przez kompleks palladowy z odtworzeniem katalizatora. Ważne jest, aby kompleks posiadał konfigurację *cis*, gdyż tylko w takiej formie może dojść do reduktywnej eliminacji. W tym cyklu również niezbędna jest obecność zasady. Szybkość procesu zwiększa obecność ligandów fosfinowych z nadmiarem elektronów oraz atom palladu ubogi w elektrony. Należy zaznaczyć ważną rolę zasady w całym cyklu katalitycznym. Jej obecność nie tylko umożliwia zainicjowanie całego cyklu już w pierwszym etapie addycji oksydacyjnej, czy przyspieszenie procesu transmetalowania, ale jest także niezbędna w wielu innych przemianach zachodzących w całym mechanizmie reakcji. Inicjuje ona wymianę ligandów w sferze koordynacyjnej palladu. Następnie jon halogenkowy wymienia się na anion hydroksylowy, tworząc reaktywny kompleks. To z kolei wpływa na reaktywność katalizatora poprzez zwiększenie elektrofilowości kompleksu palladu. Zasada ma także swój udział w ostatnim etapie cyklu -

<sup>26</sup> C. F. R. A. C. Lima, A. S. M. C. Rodrigues, V. L. M. Silva, A. M. S. Silva, L. M. N. B. F. Santos, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 1291-1302

w reduktywnej eliminacji podczas tworzenia nukleofilowego anionu boronowego. Brak zasady spowodowałby zatrzymanie reakcji na etapie oksydacyjnej insercji.<sup>24</sup>

Sprzęganie krzyżowe Suzukiego-Miyaura charakteryzuje się wieloma zaletami, które czynią tę reakcję wartościową w chemii organicznej. Można do nich zaliczyć stosunkowo łagodne warunki sprzęgania oraz łatwy dostęp do nietoksycznych pochodnych boronowych, jako jednych z substratów. Są one stabilne i odporne na czynniki takie jak wilgoć, temperatura czy powietrze. Jeżeli chodzi o kolejne komponenty, w tym halogenki aryłowe czy alkiłowe, w zależności od zastosowanego związku, wprowadzają one reaktywne grupy funkcyjne, które mają syntetyczne znaczenie w dalszych przekształceniach chemicznych. Co więcej, halogenki te można uzyskać na drodze prostych syntez. Wśród wielu zalet, warto podkreślić także stosunkowo łatwe wyizolowanie i oczyszczanie produktów końcowych. Jeżeli chodzi o wady sprzęgania Suzukiego-Miyaura, bazują one raczej na problemie reaktywności i wydajności reakcji, który jest już skutecznie rozwiązywany poprzez wprowadzanie nowych ligandów o odpowiedniej strukturze, wpływających ostatecznie na efektywność reakcji, co zresztą opisane zostało w tej pracy. Jedną z wad może być również konieczność zastosowania zasad warunkujących sprzęganie, co często jest nietolerowane przez poszczególne substraty. O ile zastosowanie ligandów fosfinowych nie jest koniecznym warunkiem do zajścia reakcji, gdyż znane są prace zastosowania jedynie prekursorów palladowych, takich jak chlorek palladu (znacznie niższe wydajności reakcji), o tyle obecność zasady jest niezbędna.<sup>27</sup>

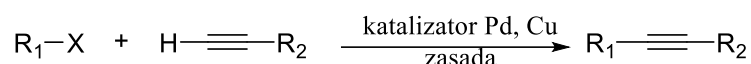
## 1.2. Reakcje sprzęgania Sonogashiry

Ta reakcja sprzęgania krzyżowego zyskała swą popularność w wyniku optymalizacji warunków dotychczas już znanych reakcji aryłowania/alkenyłowania alkenów. Wprowadzenie odpowiedniego kokatalizatora, zmiana temperatury czy skrócenie czasu reakcji, dało początek przełomowej metodzie syntezy w chemii organicznej. Reakcja została opracowana w 1975 roku przez japońskich chemików Kenkichiego Sonogashirę oraz Nobuego Hagiharę. Potocznie nazywane sprzęganie Sonogashiry, dzięki wprowadzeniu katalitycznych ilości jodku miedzi do palladowo-fosfinowego układu katalitycznego oraz możliwości prowadzenia reakcji w dużo łagodniejszych warunkach, stało się przełomowym krokiem w chemii organicznej do syntezy (hetero)aryloalkinów oraz winyloalkinów jako ważnych motywów strukturalnych. Produkty

---

<sup>27</sup> N. J. Hill, M. D. Bowman, B. J. Esselman, S. D. Byron, J. Kreitinger, N. E. Leadbeater, *J. Chem. Educ.*, **2014**, *91*, 1054-1057

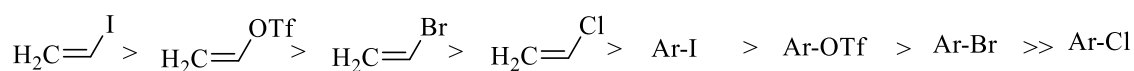
reakcji Sonogashiry znajdują swoje zastosowanie zarówno w przemyśle farmaceutycznym, w syntezie produktów naturalnych jako prekursory, jak i w szeroko pojętej elektronice organicznej.<sup>28,29,30</sup> Wykorzystanie produktów reakcji Sonogashiry w elektronice organicznej opisano w podrozdziale 1.4. Reakcja przebiega pomiędzy aryłowymi bądź winylowymi halogenkami a terminalnymi alkinami w obecności katalizatora palladowego oraz kokatalizatora miedziowego z udziałem zasady, której źródłem często jest rozpuszczalnik aminowy, zapewniający środowisko zasadowe. Wynikiem reakcji jest utworzenie nowego wiązania węgiel C(sp<sup>2</sup>)–węgiel C(sp). Ważną kwestią dotyczącą tej reakcji jest reaktywność substratów, tj. halogenków arylowych bądź winylowych. To właśnie one warunkują przebieg reakcji (czas oraz temperaturę). Zdolność łączenia atomów węgla C(sp<sup>2</sup>) z atomami węgla C(sp) jest największa odpowiednio dla jodków, triflanów, bromków i chlorków winylu, następnie jodków, triflanów i bromków arylu. Najmniej reaktywne są chlorki arylowe, z uwagi na brak grup akceptorowych „wyciągających elektrony”. Ogólny schemat reakcji wraz z szeregiem aktywności poszczególnych halogenków arylowych oraz winylowych przedstawiono poniżej (Schemat 4).



R<sub>1</sub>= aryl, heteroaryl, winyl

R<sub>2</sub>= aryl, heteroaryl, alken, alkil, SiR<sub>3</sub>

X= I, Br, Cl, OTf



Schemat 4. Ogólny schemat reakcji sprzęgania Sonogashiry wraz z szeregiem reaktywności substratów wykorzystywanych w reakcji.

Mechanizm przebiegu reakcji został opisany w oparciu o inne mechanizmy sprzęgania krzyżowego wykorzystujące katalizę palladową (reakcje Stille’a, Suzukiego, Hecka), czy miedziową (reakcje Ullmanna, Glasera). Z uwagi na powstawanie nietrwałych produktów pośrednich trudnych do wyizolowania i scharakteryzowania, analiza przebiegu tej reakcji nie należy do najprostszyc, jednak wciąż podejmowane są próby dokładnego zbadania

<sup>28</sup> Y. Xia, W. Y. Tan, L. Wang, C. H. Zhang, L. Peng, X. H. Zhu, *Dyes Pigm.*, **2016**, *126*, 96-103

<sup>29</sup> R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5084-5121

<sup>30</sup> H. Zhou, Y. Uozumi, *Synlett*, **2013**, *24*, 2550-2554



powstających w cyklu związków metaloorganicznych.<sup>31,32,33</sup> Proponowany mechanizm reakcji obejmuje dwa cykle katalityczne: palladowy oraz miedziowy (Schemat 5). Pierwszy etap cyklu palladowego obejmuje utleniającą addycję halogenku aryłowego do 14-elektronowej aktywnej formy katalitycznej palladu, którego źródłem był użyty kompleks palladowo-fosfinowy. Na przebieg pierwszego etapu ogromny wpływ ma budowa chemiczna wykorzystanego w reakcji halogenku (według szeregu reaktywności przedstawionego powyżej). W drugim etapie następuje transmetalowanie utworzonego kompleksu palladu zawierającego skoordynowany halogenek z acetylenkiem miedzi utworzonym w cyklu miedziowym. Trzeci etap to *trans/cis* izomeryzacja powstałego związku palladu z ligandem. Ostatni stan przejściowy cyklu palladowego, poprzez reduktywną eliminację prowadzi do otrzymania produktu końcowego oraz odtworzeniu katalizatora.<sup>29,34</sup> Głównym zadaniem cyklu miedziowego jest utworzenie *in-situ* acetylenku miedzi, poprzez oderwanie protonu od terminalnego alkinu. Istotą dodatku soli miedzi jest przede wszystkim wygenerowanie karboanionu alkilidynowego, gdyż zwykle niemożliwa jest samoistna deprotonacja kwasowego protonu. Terminalny acetylen użyty do reakcji nie posiada wystarczająco kwasowego protonu, aby możliwa była deprotonacja z udziałem użytej zasady. W cyklu tym następuje utworzenie acetylenku miedzi, który z kolei bierze udział w cyklu palladowym.<sup>33,35</sup>

---

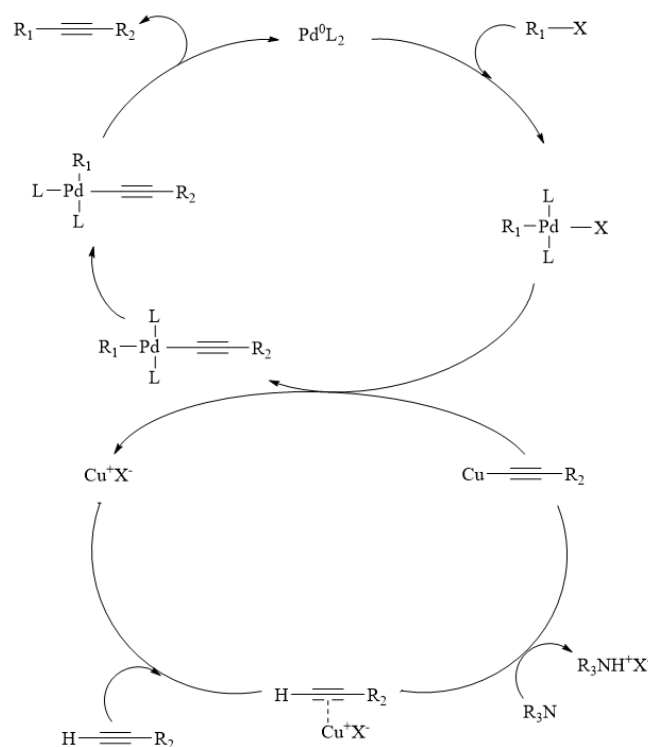
<sup>31</sup> L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 133-173

<sup>32</sup> Q. Chen, F. Gao, H. Tang, M. Yao, Q. Zhao, Y. Shi, Y. Dang, C. Cao, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 3730-3736

<sup>33</sup> B. M. Choudary, S. Madhi, M. L. Kantam, B. Sreedhar, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2292-2293

<sup>34</sup> R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5084-5121

<sup>35</sup> X. Wang, Y. Song, J. Qu, Y. Luo, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1042-1048



Schemat 5. Mechanizm reakcji sprzężenia Sonogashiry.

W tym miejscu warto zaznaczyć, iż z uwagi na możliwe zajście konkurencyjnej reakcji niepożądaney (reakcja homosprzęgania terminalnych alkinów) obecnie dużą uwagę poświęca się także reakjom sprzęgania Sonogashiry bez udziału dodatku miedziowego kokatalizatora. W tym celu zwykle reakcję tę przeprowadza się z dużym nadmiarem reagenta aminowego oraz zamiennie stosuje się, np. tlenek bądź chlorek srebra (I).<sup>32,33</sup>

Sprzęganie Sonogashiry, choć wpisało się w kanon nowoczesnej chemii umożliwiając syntezę funkcjonalnych motywów organicznych, posiada także kilka słabszych stron. Pierwszą kwestią są warunki reakcji. Mimo, iż na przestrzeni lat udało się skutecznie obniżyć temperaturę prowadzenia reakcji poprzez wprowadzenie katalitycznej ilości kokatalizatora, dodatek soli miedziowej wymaga warunków inertnych, tj. prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, aby uniknąć obecności tlenu w środowisku reakcji. Jest to kluczowy warunek, który pozwoli uniknąć wspomnianej już wcześniej, konkurencyjnej reakcji homosprzęgania terminalnych alkinów- reakcji Glasera, która przebiega w łatwy sposób w obecności czynnika utleniającego.<sup>36,37</sup> Nieplanowany przebieg reakcji jest szczególnie problematyczny w momencie, gdy do reakcji wykorzystano drogą, bądź trudną do otrzymania pochodną

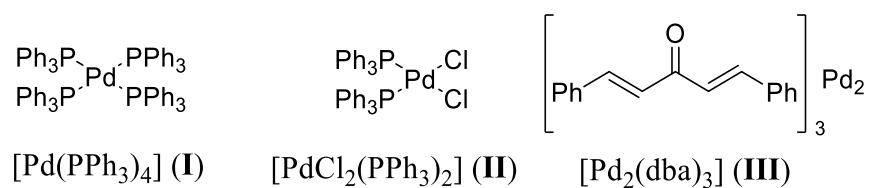
<sup>36</sup> P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632-2657

<sup>37</sup> G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3054-3131

acetylenową. Kolejną kwestią, którą można uznać za wadę tej reakcji, jest łatwość sprzężenia mało stabilnych i zwykle drogich halogenków, co związane jest z reaktywnością (Schemat 4). Reaktywność halogenków arylowych lub winylowych wykorzystywanych do sprzężenia jest wysoce zróżnicowana. Łatwo dostępne bromki bądź chlorki arylowe, muszą zostać odpowiednio zaktywowane poprzez obecność grup elektronoakceptorowych, aby mogły ulegać reakcji sprzężenia. Inny problem, choć nie wpływający na przebieg reakcji, to aspekt związany ze środowiskiem i ekologią. Użycie nawet katalitycznych ilości, m.in. związków miedzi biorących udział w reakcji, odbiega od koncepcji zielonej chemii.

### 1.3. Rola układu katalitycznego w reakcjach asymetrycznych oraz sprzężenia krzyżowego

Badania nad kinetyką kompleksów palladu oraz mechanizmami reakcji z ich udziałem cieszą się dużym zainteresowaniem. Poza reakcjami sprzężenia krzyżowego są one katalizatorami wielu procesów organicznych. Niezwykle istotną kwestią wpływającą na skuteczność wszystkich typów reakcji katalizowanych metalami przejściowymi jest budowa katalizatora i struktura ogólna liganda w przypadku wykorzystania, np. kompleksów fosfinowych. Ma ona wpływ na wiele czynników, m.in. utrzymanie metalu w aktywnej formie i niskim stanie agregacji, kieruje właściwościami elektronowymi metalu, nadaje odpowiednie otoczenie steryczne lub chiralne w przypadku reakcji asymetrycznych. W reakcjach sprzężenia krzyżowego wykorzystuje się kompleksy palladu, które są komercyjnie dostępne. Najbardziej znane źródła palladu to tetrakis(trifenylofosfino)pallad (0)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (**I**), dichlorobis(trifenylofosfino)pallad (**II**)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**II**) czy tris(dibenzylidenoaceton)dipallad (0)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (**III**) (Rys. 3). Kompleksy palladowe są zwykle wrażliwe na działanie wielu czynników. Na ich trwałość wpływa stopień utlenienia, zwykle mniej trwałe są kompleksy palladu na zerowym stopniu utlenienia (0) w przeciwieństwie do ich odpowiedników- kompleksów palladu na drugim stopniu utlenienia (**II**).



Rys. 3. Przykłady kompleksów palladu dostępnych komercyjnie.

Ważnym elementem omawiania katalizy reakcji sprzęgania jest trwałość oraz sposób wiązania się ligandów z metalami. Istotne jest więc odpowiednie przygotowanie oraz wybór zarówno użytego prekatalizatora, jak i liganda wymienianego w sferze koordynacyjnej. Jak już wspomniano, szczególną rolę odgrywają ligandy fosfinowe, charakteryzujące się korzystnymi parametrami steryczno-elektronowymi. W reakcji sprzęgania krzyżowego można ograniczyć się do zastosowania jedynie prekursorów palladowych, takich jak octan czy chlorek palladu, jednak wprowadzenie ligandów i zaprojektowanie odpowiednich układów katalitycznych znacznie wpływa na wzrost wydajności reakcji. Do prekursorów będących źródłem palladu przyłączane są dodatkowe ligandy **L** tworzące wraz z nimi układy katalityczne. Po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej odpowiedniego liganda **L**, następuje wymiana ligandów w sferze koordynacyjnej metalu prekursora tworząc tzw. katalizator właściwy (Schemat 6).



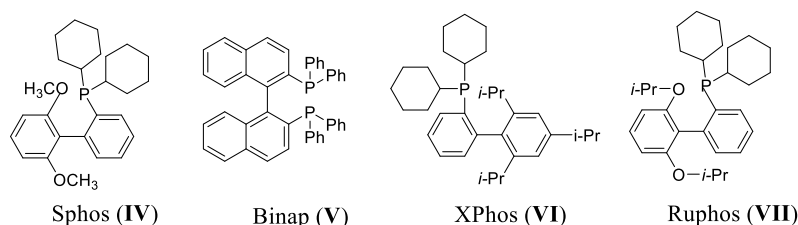
gdzie: X= OAc lub dba

L- wymieniany ligand

Pd(X)<sub>2</sub> - prekatalizator

Schemat 6. Schemat wymiany ligandów w sferze koordynacyjnej atomu palladu.<sup>38</sup>

Wprowadzanie określonych ligandów o odpowiedniej budowie bardzo często znacznie zwiększa aktywność metalu centralnego, a w konsekwencji powstającego układu katalitycznego. Są to zwykle związki posiadające w swej budowie dodatkowe ugrupowania fosfinowe, fosfinoiminowe, azirydynowe i wiele innych. Najczęściej stosowane ligandy dostępne komercyjnie to, np. Sphos (**IV**), Binap (**V**), XPhos (**VI**) czy Ruphos (**VII**), a poniżej przedstawiono ich struktury (Rys. 4).

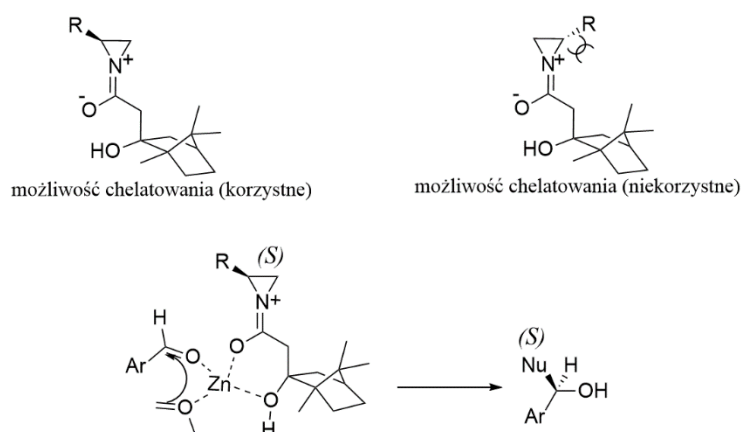


Rys. 4. Przykłady ligandów dostępnych komercyjnie.

<sup>38</sup> P. Pomarański, Zastosowanie kompleksów palladu do syntezy pochodnych aromatycznych o chiralności osiowej, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa 2019, 64

Katalizatory palladowe, posiadające dodatkowo rozbudowane układy aromatyczne bądź alifatyczne oraz inne cenne grupy chemiczne połączone z atomem fosforu, nie bez przyczyny stały się atrakcyjnym obiektem zainteresowań. Ich wysoka efektywność związana jest z korzystnym oddziaływaniem palladu, np. z atomem azotu bogatym w elektrony bądź węgla C(sp<sup>2</sup>).

Specjalnym rodzajem związków są chiralne ligandy wykorzystywane do tworzenia chiralnych kompleksów w reakcjach asymetrycznych, w tym reakcjach sprzęgania krzyżowego. W reakcji Kumady z wykorzystaniem katalizatorów opartych na kompleksach niklu z chiralnymi ligandami fosforowymi, a także w reakcjach Suzukiego-Miyaury otrzymuje się wysokie wydajności, enancjoselektywność oraz bardzo dobrą czystość diastereomeryczną.<sup>39,40,41</sup> Bardzo często metalem wykorzystywanym do tworzenia wysoce skutecznych katalizatorów jest cynk. W jednej z publikacji zbadano wpływ chiralnych ligandów azirydynowych na wydajność asymetrycznej reakcji kondensacji aldolowej. Zaproponowano również model tworzonego kompleksu metalu z chiralnym ligandem (Schemat 7).



Schemat 7. Proponowany model kompleksu metalu z chiralnym ligandem.

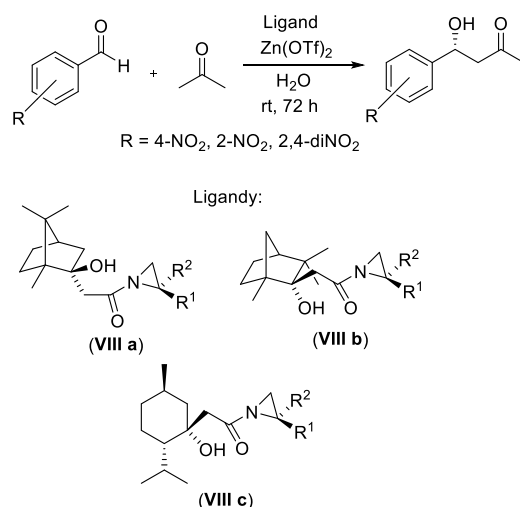
Chiralne β-hydroksyamidy zbudowane na rusztowaniach układów terpenowych, takich jak kamfora, fenchon i menton z podjednostką azirydynową (**VIII a-c**) okazały się być efektywnymi ligandami dla asymetrycznej bezpośredniej reakcji aldolowej z wysoką enancjoselektywnością. Reakcja prowadzona była w obecności wody i triflanu cynku. Centra

<sup>39</sup> K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 18, 1389-1392

<sup>40</sup> P. E. Broutin, F. Colobert, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 3281-3284

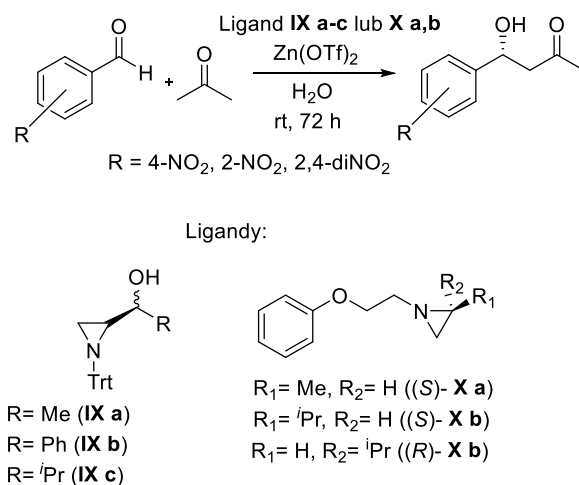
<sup>41</sup> O. M. Demchuk, K. Kapłon, A. Kačka, K. M. Pietrusiewicz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2016**, 191, 180-200

stereogeniczne zlokalizowane w cząsteczce azirydyny wywierały decydujący wpływ na stereochemiczny wynik reakcji (Schemat 8).<sup>42</sup>



Schemat 8. Reakcja bezpośredniej kondensacji aldolowej wraz z wykorzystywanymi ligandami.

Podobne ligandy bazujące na szkielecie azirydyny (**IX a-c**, **X a-b**) opisano w innej publikacji, również testując je w reakcji bezpośredniej kondensacji aldolowej katalizowanej cynkiem. W podobny sposób ligand azirydyny w połączeniu z  $Zn(OTf)_2$  w obecności wody stanowił wydajny układ katalityczny. Enancjoselektywność reakcji sięgała 98% (Schemat 9).<sup>43</sup>

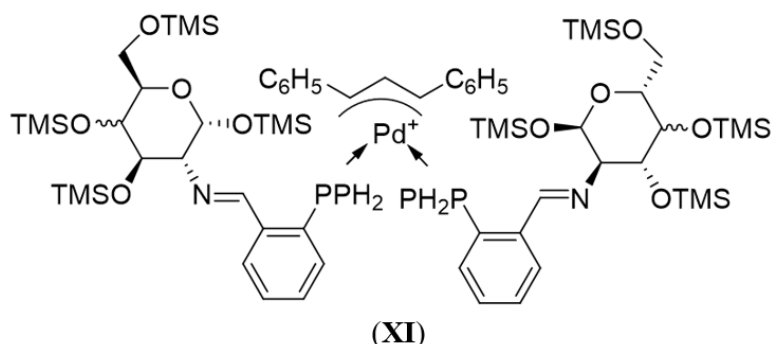


Schemat 9. Reakcja bezpośredniej kondensacji aldolowej wraz z wykorzystywanymi ligandami.

<sup>42</sup> Z. Wujkowska, A. Strojewska, A. M. Pieczonka, S. Leśniak, M. Rachwalski, *Chirality*, **2017**, 29, 213-220

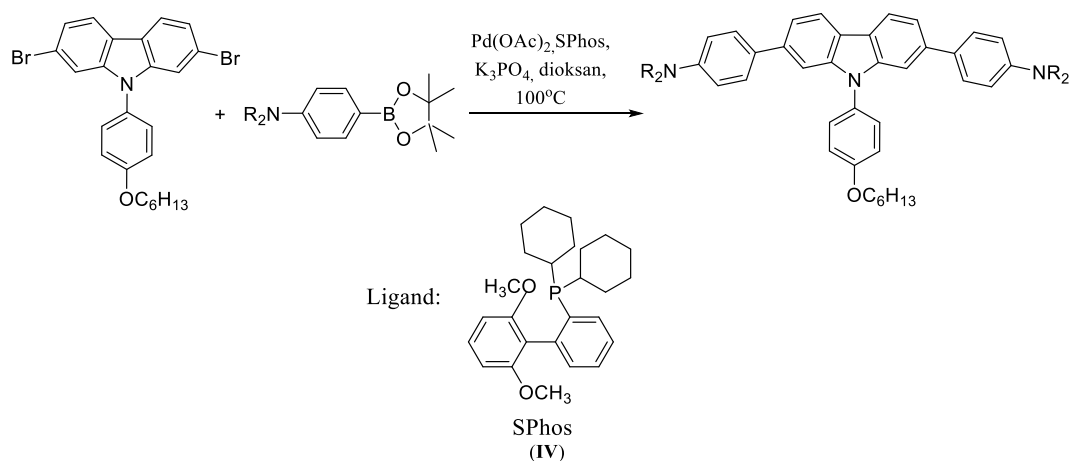
<sup>43</sup> A. M. Pieczonka, S. Jarzyński, Z. Wujkowska, S. Leśniak, M. Rachwalski, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 6506-6507

W innym przypadku opracowano nowe, chiralne ligandy fosfinoiminowe testowane w reakcji asymetrycznego alkilowania w pozycji allilowej, która również jest jedną z podstawowych transformacji w syntezie organicznej i jednym z narzędzi do tworzenia wiązania węgiel-węgiel czy węgiel-heteroatom. W pracy tej uzyskano satysfakcjonujące wydajności, zoptymalizowano warunki reakcji pod względem użytego stosunku palladu do liganda (Pd/ligand 2:1) oraz zasugerowano sposób związania liganda iminowego z centrum palladowym (**XI**) (Rys. 5).<sup>44</sup>



Rys. 5. Kompleks ligandów fosfino-iminowych z palladem.

Chiralne ligandy bardzo często znajdują zastosowanie także w niesymetrycznych reakcjach sprzęgania krzyżowego, np. w reakcji Suzukiego-Miyaura, których luminescencyjne produkty znajdują zastosowanie w elektronice organicznej (Schemat 10). W tej pracy użyto komercyjnie dostępnego liganda SPhos (**IV**).<sup>45</sup>



Schemat 10. Reakcja Suzukiego z wykorzystaniem chiralnego liganda.

<sup>44</sup> I. Szulc, R. Kołodziuk, B. Kryczka, A. Zawisza, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 4740-4743

<sup>45</sup> Ł. Skórka, P. Kurzepa, G. Wiosna-Sałyga, B. Łuszczynska, I. Wielgusa, Z. Wróbel, J. Ułański, I. Kulszewicz-Bajera, *Synth. Met.*, **2017**, 228, 1-8

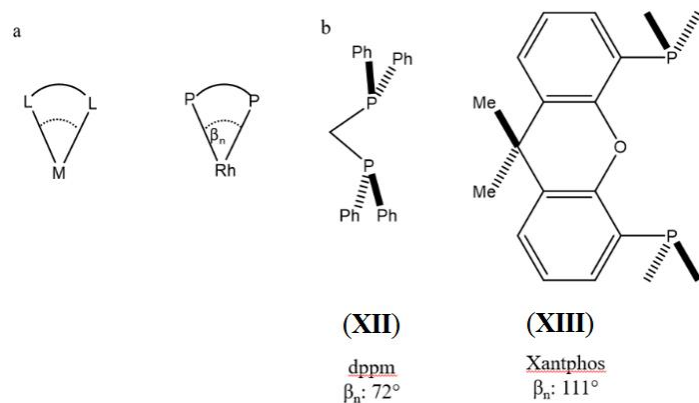
Opierając się na literaturze warto zauważyć, iż miejsce przyłączenia palladu do wprowadzanego liganda jest różne, o ile model ten został opisany w danej publikacji. Często obserwuje się powinowactwo prekursora palladowego bezpośrednio do ugrupowania fosfinowego<sup>44</sup> czy azirydynowego<sup>46</sup>. Kluczową rolą wprowadzanego liganda jest zwiększenie aktywności tworzonego kompleksu. Nadal w większości badań nie są opisane dokładne mechanizmy tworzenia układów katalitycznych oraz sposób ich działania. Naukowcy z dziedziny chemii metali przejściowych, katalizy i szeroko pojętej chemii metaloorganicznej prężnie zajmują się projektowaniem i badaniem nowych układów katalitycznych, by lepiej zrozumieć wpływ ligandów na przebieg reakcji oraz ich reaktywność. Dokładniejsze badania obejmują, m.in. analizę wiązań pomiędzy metalem a ligandem, wpływ ligandów na konfigurację elektronową lub stan spinowy, a nawet kąt wiązania liganda (Rys. 6). Zakres elastyczności ligandów pozwala ocenić dopuszczalny stopień zniekształcenia w momencie związania się liganda z metalem. Ograniczenia geometryczne wynikające z budowy ligandów mogą określać, jak blisko grupy donorowe mogą znajdować się od metalu. Kąt kompleksowania jest parametrem, który służy do opisu kąta pomiędzy dwoma atomami donora a metalem (Rys. 6a). Termin naturalny kąt kompleksowania ( $\beta_n$ ) używany jest do opisanego preferowanego kąta chelatacji określonego przez ograniczenia szkieletu liganda. Przykład przedstawia dwa związki, które wiążą się z pięciokoordynacyjnym Rh(I) pod kątem  $72^\circ$  dla związku dppm (**XII**) oraz  $111^\circ$  dla związku Xantphos (**XIII**).<sup>47</sup>

---

<sup>46</sup> D. Savoia, G. Alvaro, R. Di Fabio, C. Fiorelli, A. Gualandi, M. Monari, F. Piccinelli, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1883-1893

<sup>47</sup> R. J. Lundgren, M. Stradiotto, *Key Concepts in Ligand Design: An Introduction. Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*, **2016**



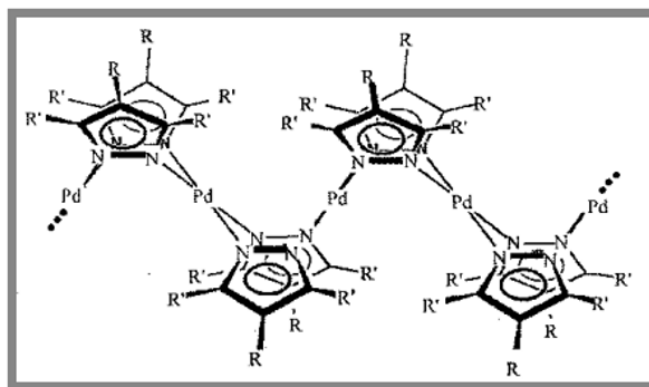


Rys. 6. Kąt kompleksowania i naturalny kąt kompleksowania bidentnych (dwuzębnych) ligandów z ilustratywnymi przykładami ligandów bisfosfinowych o małym (dpmm) i dużym (Xantphos) kącie kompleksowania.<sup>47</sup>

Ligandy często badane są także pod kątem stabilności termicznej. Trwałość termiczna kompleksów metali głównie zależy od charakteru danego związku. Naukowcy dowiedli, iż kompleksy zawierające ten sam ligand, wykazują stabilność zależną od kationu metalu, która maleje w następującym szeregu Pd(II)>Ni(II)>Cu(II). Kluczową kwestią jest także rodzaj liganda. Wpływ na ich trwałość może mieć zawada steryczna, która wraz ze wzrostem wpływa na zmniejszenie trwałości kompleksu.<sup>48</sup> W innej publikacji wykonano analizę termogravimetryczną kompleksów palladu z pirazolem oraz jego pochodnymi (XIV a-c). Wyniki pokazały, iż obecność podstawników w pozycji 3- i 5- pierścienia fenyłowego, znacznie zmniejsza stabilność kompleksów. Produktem rozpadu tych związków był metaliczny pallad (Rys. 7).<sup>49</sup>

<sup>48</sup> M. Lalia-Kantouri, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**, 82, 791

<sup>49</sup> A. V. G. Netto, R. C. G. Frem, A. E. Mauro, M. S. Crespi, H. E. Zorel Jr. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, 87, 789



Związek	R	R'
(XIV a)	H	H
(XIV b)	CH <sub>3</sub>	H
(XIV c)	H	CH <sub>3</sub>
(XIV d)	I	H

Rys. 7. Kompleksy palladu(II) z pochodnymi pirazolu.

Kompleksy palladu znajdują zastosowanie w chemii organicznej w kontekście omawianych tutaj katalizatorów, ale co ciekawe również wykorzystywane są w biologii. W ostatnim czasie duże zainteresowanie wśród naukowców wzbudzają układy zawierające ugrupowanie azirydynowe. Wynika to z różnorodnych zastosowań tych najmniejszych, nasyconych azotowych heterocykli. Oprócz zastosowań w chemii organicznej przy syntezie peptydów czy produktów naturalnych,<sup>50,51</sup> wykorzystywane są także jako naturalne i syntetyczne farmaceutyki.<sup>52</sup> Mimo, iż sama azirydyna jest toksyczna, jej pochodne znane są z zastosowań przeciwnowotworowych w procesach biochemicznych. W jednej z publikacji zaprojektowano struktury kompleksów palladowych i miedziowych z ligandem azirydynowym (XV, XVI, XVII). Związki te wykazywały dużą aktywność biologiczną w badaniach nad ich cytotoksycznością na komórki białaczki ludzkiej HL-60 i NALM-6 oraz komórki czerniaka WM-115. Największą aktywność wykazywały kompleksy przedstawione poniżej (Rys. 8).<sup>53</sup>

<sup>50</sup> B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 823-826

<sup>51</sup> V. K. Yadav, V. Sriramurthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16366-16367

<sup>52</sup> B. S. Iyengar, S. M. Sami, S. E. Tarnow, W. A. Remers, W. T. Bradner and J. E. Schurig, *J. Med. Chem.*, **1983**, 26, 1453-1457

<sup>53</sup> E. Budzisz, R. Bobka, A. Hauss, J. N. Roedel, S. Wirth, I. P. Lorenz, B. Rozalska, M. Więckowska-Szakiel, U. Krajewska, M. Rozalski, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5925



związków, wykorzystując swoje zdolności luminescencyjne, znalazło zastosowanie jako sondy fluorescencyjne, chemosensory, a także w bioobrazowaniu. W zależności od charakteru aplikacyjnego oraz metody wykorzystania materiału organicznego w danym urządzeniu, wykorzystywane związki muszą spełniać kilka obligatoryjnych kryteriów. Kluczową kwestię odgrywa rozpuszczalność, lotność, wydajność kwantowa luminescencji w stanie stałym, czy zdolność do tworzenia cienkich warstw ciała stałego.

Istnieje obszerna biblioteka produktów reakcji Suzukiego wykorzystywanych w elektronice organicznej. Dzięki obecności dużych układów chromoforowych stanowią one cenne motywy strukturalne o pożądanych właściwościach. W oparciu o literaturę, godne uwagi pozostają dwu- trój- czy czteropierścieniowe, aromatyczne związki organiczne zawierające w swojej strukturze motywy pirenu, fenantrenu, antracenu, fluorenu, czy karbazolu. Ich sfunkcjonalizowane pochodne wykorzystywane są w wielu gałęziach elektroniki organicznej. Te chętnie stosowane aromatyczne motywy organiczne charakteryzują się podobnymi właściwościami fotochemicznymi. Przede wszystkim możliwa jest ich łatwa modyfikacja chemiczna, co jest kluczowe w zależności od zakładanych właściwości końcowych produktów. Projektowane związki zwykle posiadają dodatkowe grupy nadające im konkretne funkcje, np. wpływają na łatwość tworzenia warstw czy rozpuszczalność.

Dużym zainteresowaniem w obszarze elektroniki organicznej cieszą się cienkowarstwowe tranzystory z efektem polowym (OFET). Ich wielowarstwowa budowa w poszczególnych elementach zawiera organiczne materiały o właściwościach półprzewodnikowych. Działanie tego urządzenia polega na kontroli przepływu prądu elektrycznego pomiędzy dwiema elektrodami w wyniku przyłożenia pola elektrycznego do trzeciej elektrody. Znalazły one zastosowanie w detekcji różnych substancji, np. jako czujniki gazów, czujniki biologiczne czy chemiczne. Do budowy warstw organicznych tranzystorów polowych wykorzystuje się ciekawe materiały organiczne, m.in. pochodne fenantrenu (**XVIII**)<sup>54</sup>, antracenu (**XIX**)<sup>55,56</sup>, fluorenu (**XX**)<sup>57</sup> oraz karbazolu (**XXI**)<sup>58</sup>. Poniżej przedstawiono struktury związków

---

<sup>54</sup> Y. Nishihara, M. Kinoshita, K. Hyodo, Y. Okuda, R. Eguchi, H. Goto, S. Hamao, Y. Takabayashi, Y. Kubozono, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 19341-19347

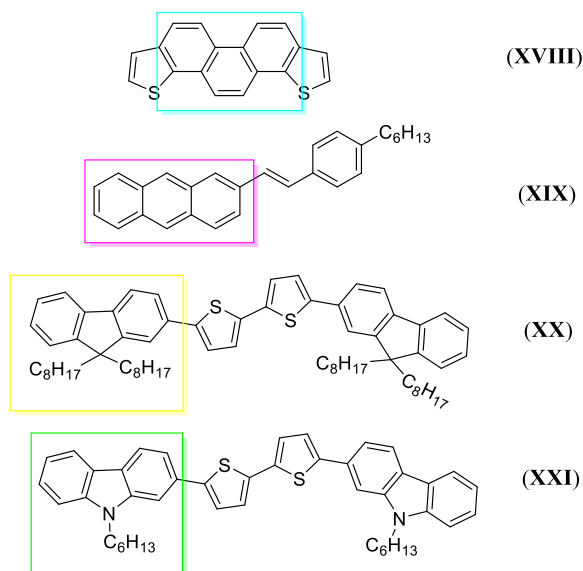
<sup>55</sup> M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 7416-7444

<sup>56</sup> B. Shaik, J. H. Park, T. K. An, Y. R. Noh, S. B. Yoon, C. E. Park, Y. J. Yoon, Y.-H. Kim, S.-G. Lee, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 8191-8198

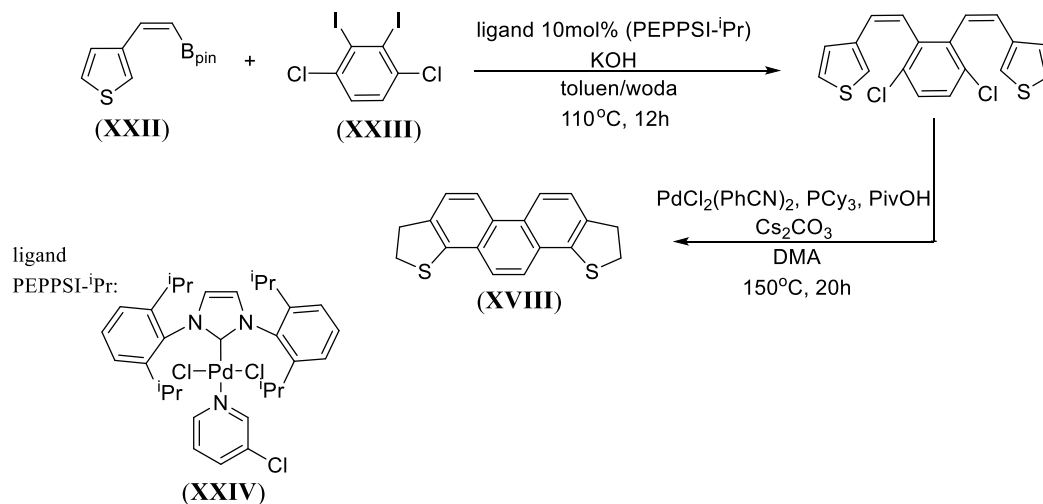
<sup>57</sup> G.-P. Chang, K.-H. Hsieh, *Thin Solid Films*, **2013**, 527, 291-298

<sup>58</sup> H. Thiem, P. Strohriegel, S. Setayesh, D. de Leeuw, *Synth. Met.*, **2006**, 156, 582-589

wykorzystywanych w technologii OFET, otrzymanych na drodze reakcji sprzęgania krzyżowego (Rys. 9) oraz ścieżkę syntezy dla wybranego układu (pochodnej fenantrenu (XVIII)). Pochodną fenantrenu otrzymano na drodze sprzęgania Suzukiego w reakcji z alkenyloboronianem (XXII) oraz 1,4-dichloro-2,3-dijodobenzenem (XXIII) z wykorzystaniem liganda PEPPSI-*i*-Pr (XXIV). Następnie przeprowadzono podwójną cyklizację poprzez funkcjonalizację C-H (Schemat 11).



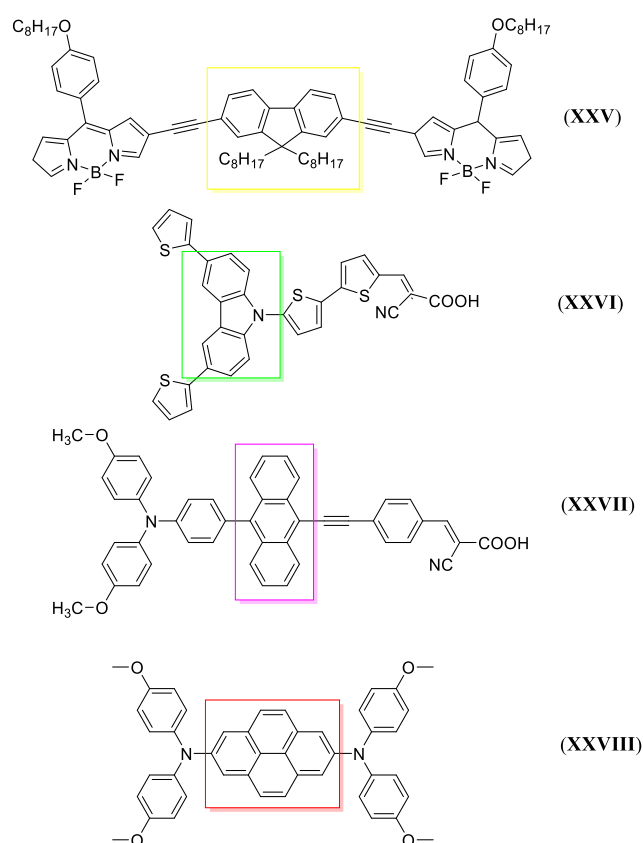
Rys. 9. Przykłady związków organicznych stosowanych w produkcji OFETs.



Schemat 11. Ścieżka syntezy pochodnej fenantrenu otrzymanej na drodze reakcji Suzukiego-Miyaura.

Innym przykładem urządzeń elektroniki organicznej są ogniwa fotowoltaiczne (OPV). Wykorzystują one związki organiczne, które jako warstwy przewodzące, przekształcają energię

słoneczną w energię elektryczną. W tym przypadku również można znaleźć całą bibliotekę rozbudowanych pochodnych otrzymanych na drodze reakcji sprzęgania. Znane są struktury pochodnych fluorenu (XXV)<sup>59</sup>, karbazolu (XXVI)<sup>60</sup>, antracenu (XXVII)<sup>61</sup>, fenantrenu czy pirenu (XXVIII)<sup>62</sup> wykorzystywane przy produkcji OPVs (Rys. 10).



Rys. 10. Przykłady związków organicznych stosowanych w produkcji OPVs.

Ogromny progres obserwuje się dla innowacyjnej technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED). Wykorzystuje ona fluorescencyjne związki organiczne jako aktywne warstwy w nowoczesnych urządzeniach elektroniki, takich jak na przykład elastyczne wyświetlacze. Diody emitują światło wykorzystując zjawisko elektroluminescencji w wyniku procesów elektronowych zachodzących pomiędzy odpowiednimi warstwami (szczegółowy opis działania diod OLED opisano w Rozdziale 2.). W zależności od funkcji

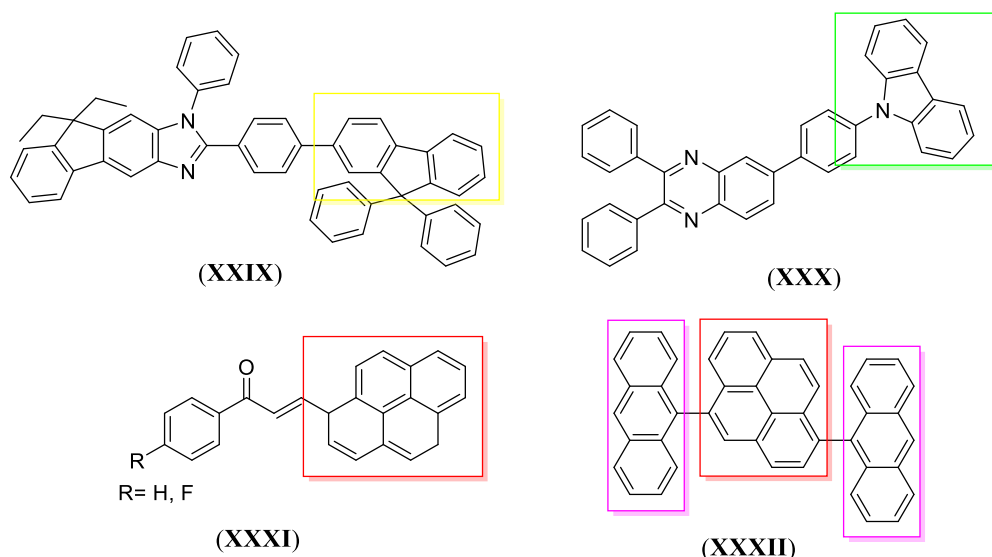
<sup>59</sup> J. Liao, Y. Xu, H. Zhao, Q. Zong, Y. Fang, *Org. Electron.*, **2017**, *49*, 321-333

<sup>60</sup> J. F. Huang, J. M. Liu, L. L. Tan, Y. F. Chen, Y. Shen, L. M. Xiao, D. B. Kuang, C. Y. Su, *Dyes Pigm.*, **2015**, *114*, 18-23

<sup>61</sup> C. Teng, X. Yang, C. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 9101-9110

<sup>62</sup> Y. Ou, A. Sun, H. Li, T. Wu, D. Zhang, P. Xu, R. Zhao, L. Zhu, R. Wang, B. Xu, Y. Hua, L. Ding, *Mater. Chem. Front.*, **2021**, *5*, 876-884

danej warstwy wykorzystuje się odpowiednie materiały organiczne. Tutaj również w źródłach literatury pojawiają się podobne, rozbudowane układy aromatyczne. Często szkielet budowy zawiera motyw fluorenowy (**XXIX**)<sup>63,64</sup> bądź jego karbazolowy odpowiednik (**XXX**).<sup>65</sup> Aktywne warstwy często opierają się także na szkielecie pirenowym (**XXXI**)<sup>66</sup>, ale również syntezowano trójrdzeniowe emitery oparte na chromoforach antraceno-pirenowo-antracenowych (**XXXII**)<sup>67</sup> (Rys. 11).



Rys. 11. Przykłady związków organicznych stosowanych w produkcji OLEDs.

Niezwykle ciekawe zastosowanie produktów sprzęgania krzyżowego wiąże się z wykorzystaniem ich w technikach bioobrazowania. Silna luminescencja związków organicznych pozwala na lokalizację chorobowo zmienionych miejsc w komórkach. Dodatkowo, najnowsze badania skupiają się także na wykorzystaniu potencjału nie tylko luminescencji danych związków, ale także ich aktywności biologicznej.<sup>68,69</sup>

<sup>63</sup> X. Wang, Z. Liao, T. Wang, H. Lin, Z. Wang, Y. Cui, *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *31*, 64-66

<sup>64</sup> D. Y. Kim, J. Kang, S. E. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Luminescence*, **2017**, *32*, 1180-1185

<sup>65</sup> M. Hu, Q. Xu, Y. Jiang, H. Mu, L. Gao, P. Hu, J. Huang, J. Su, *Dyes Pigm.*, **2018**, *150*, 185-192

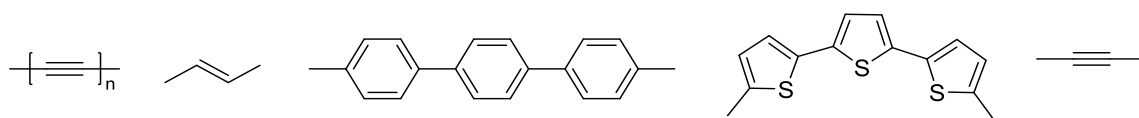
<sup>66</sup> S. Kagatkar, D. Sunil, D. Kekuda, M. N. Satyanarayana, S. D. Kulkarni, Y. N. Sudhakar, A. K. Vatti, A. Sadhanala, *Mater. Chem. Phys.*, **2023**, *293*, 126839

<sup>67</sup> H. Kwon, S. Kang, S. Park, H. Lee, J. Park, *Dyes Pigm.*, **2023**, *209*, 110931

<sup>68</sup> D. Li, Y. Feng, J. Lin, M. Chen, S. Wang, X. Wang, H. Sheng, Z. Shao, M. Zhu, X. Meng, *Sens. Actuators B Chem.*, **2016**, *222*, 483-491

<sup>69</sup> Q. Hu, M. Gao, G. Feng, B. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 14225-14229

Oprócz cennych właściwości wynikających z obecności sprzężonych wiązań podwójnych w przedstawionych motywach organicznych, innym ważnym elementem wykorzystania reakcji sprzężenia jest także sposób łączenia rozbudowanych układów za pomocą odpowiednich łączników. Rolą łączników jest odpowiednie scalenie układów charakteryzujących się elektronicznymi efektami *push-pull*. Łączenie związków o przeciwnym charakterze elektrono- akceptorowym/donorowym, zapewnia powstanie odpowiedniego szkieletu cząsteczki wykorzystywanej w elektronice.<sup>70,71</sup> Przyglądając się powyższym przykładom związków organicznych (Rys. 9, Rys. 10, Rys. 11), można zauważyć, iż istnieje wiele sposobów łączenia ze sobą motywów organicznych wykorzystując, m.in. mostek poliynowy, winylowy, fenyłowy, tiofenowy, czy też acetylenowy (Rys. 12).



Rys. 12. Przykłady  $\pi$ -mostków w układach organicznych.

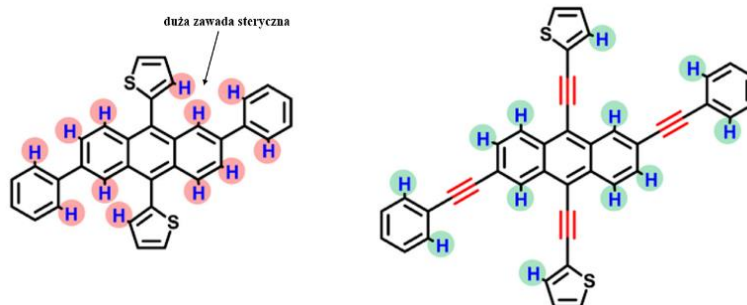
Ostatni z nich, zwany mostkiem acetylenowym, możemy uzyskać za pomocą reakcji sprzężenia krzyżowego opisanej w tej pracy. Mowa tutaj o reakcji sprzężenia Sonogashiry, która pozwala otrzymać układy posiadające sprzężone wiązania potrójne, stanowiące cenny element materiałów wykorzystywanych w elektronice organicznej. Zaletą wprowadzania tego typu łączników jest kierowanie właściwościami fizyko-chemicznymi produktów reakcji sprzężenia oraz niwelowanie niekorzystnych efektów obecnych podczas tradycyjnego łączenia za pomocą wiązania pojedynczego w układach aromatycznych. Kluczowym warunkiem aplikowania opisywanych związków w urządzeniach elektroniki organicznej jest odpowiednia różnica energetyczna pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO, aby uzyskać odpowiedni przepływ elektronów, a w efekcie, np. wysoką wydajność emisji w diodach OLED. Zastosowanie mostka acetylenowego wpływa na wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku ICT (*ang.* intramolecular charge transfer) w układach typu donor- $\pi$ -akceptor. Kolejnym atutem tego rozwiązania jest także kierowanie właściwościami, takimi jak zmniejszanie zawady przestrzennej w dużych układach. W przypadku wiązań pojedynczych często występują duże naprężenia steryczne,

<sup>70</sup> A. Tigreros, A. Ortiz, B. Insuasty, *Dyes Pigm.*, **2014**, *111*, 45-51

<sup>71</sup> C. J. Tan, C. S. Yang, Y. C. Sheng, H. W. Amini, H. H. G. Tsai, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 21272-21284

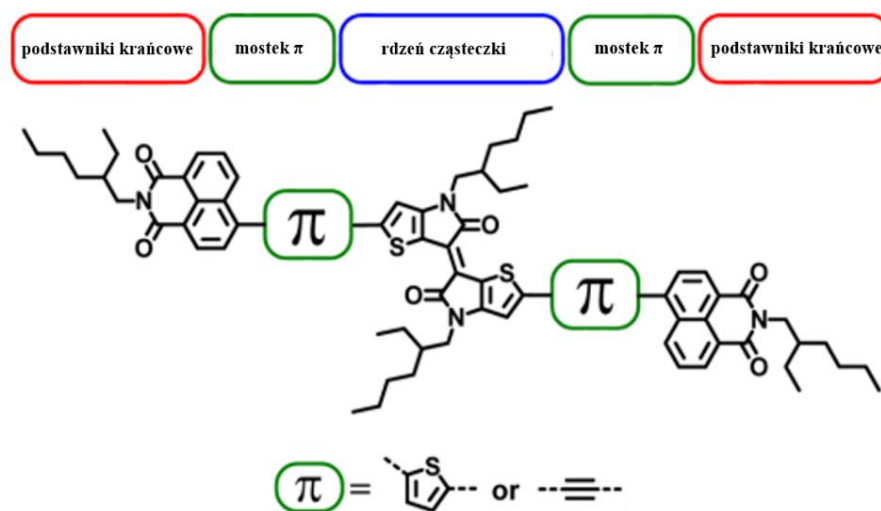


cząsteczki są wobec siebie silnie skręcone, co w konsekwencji działa niekorzystnie na ich właściwości fotofizyczne (Rys. 13).<sup>72</sup>



Rys. 13. Przykłady układów organicznych z wprowadzonym mostkiem acetylenowym i bez niego.

W jednej z publikacji porównano wpływ połączeń dwóch różnych jednostek  $\pi$ -mostkowych, acetyleny i tiofenu (Rys. 14). Badania wykazały, iż zachodzą kluczowe zależności pomiędzy strukturą tych dwóch układów a właściwościami. Zastosowanie tiofenowych mostków spowodowało przesunięcie absorpcji w kierunku dłuższych fal (światło czerwone), m.in. ze względu na silniejszy charakter donorowo-akceptorowy. Mostek acetylenowy natomiast zapewniał stabilizację poziomów energii elektrochemicznej, co z kolei spowodowało, iż materiał charakteryzował się obniżoną gęstością elektronową.<sup>73</sup>



Rys. 14. Przykład cząsteczki zawierającej  $\pi$ -mostkowe jednostki acetyleny i tiofenu.

<sup>72</sup> J. Shin, N. S. Kang, T. W. Lee, M. J. Cho, J. M. Hong, B. K. Ju, D. H. Choi, *Org. Electron.*, **2014**, *15*, 1521-1530

<sup>73</sup> S. M. McAfee, J. R. Cann, P. Josse, P. Blanchard, C. Cabanetos, G. C. Welch, *Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 3504-3517

Elektronika organiczna jest jedną z najbardziej prężnie rozwijających się gałęzi chemii materiałów. Przedstawione możliwości aplikacyjne tych związków i ich przykłady są jedynie kroplą w morzu ich realnego zastosowania. Temat syntezy nowych układów organicznych z zastosowaniem w innowacyjnych technologiach jest wciąż popularnym trendem wśród naukowców.

## Rozdział 2. Elektronika organiczna jako źródło inspiracji dla tworzenia nowych materiałów organicznych

Prężny rozwój elektroniki organicznej jest siłą napędową postępu techniki i cywilizacji. Dynamizacja rozwoju tej dziedziny nauki, podążając za współczesnymi potrzebami, staje się źródłem tworzenia nowych, funkcjonalnych urządzeń. Ich istotą jest wykorzystanie materiałów organicznych w poszczególnych elementach budowy o coraz doskonalszych właściwościach, w porównaniu do tych obecnie już znanych. Materiały te powszechnie stosowane są w ogniwach fotowoltaicznych, tranzystorach z efektem polowym czy organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Wraz z rozwojem badań poszerza się grupa urządzeń wykorzystujących materiały organiczne. Poza wytwarzaniem małych prototypów urządzeń publikowanych w czasopiśmie, urządzenia elektroniki organicznej proponowane są jako produkty komercyjnie dostępne, np. duże, elastyczne wyświetlacze telewizorów czy smartfonów. Źródłem inspiracji do poszukiwania nowych materiałów organicznych są, m.in. niwelacja problemów technologicznych związanych z kosztami produkcji, obniżanie zużycia energii czy szukanie prostszych metod syntezy odpowiednich materiałów.

Korzyści jakie niosą ze sobą nowe technologie wykorzystujące związki organiczne jest wiele. Pierwszą z nich jest szeroka perspektywa ich syntetycznej modyfikacji. Pozwala to zaprojektować cząsteczki o pożądanym właściwościach, np. fotofizycznych czy magnetycznych. Nowe techniki pozwalają w stosunkowo małych kosztach i niskich temperaturach przeprowadzić proces wytwarzania cienkich warstw z wykorzystaniem związków organicznych.<sup>74</sup> Nanoszenie materiału organicznego na odpowiednie podłoża umożliwia produkcję elastycznych wyświetlaczy, np. na plastiku, szkłe, a nawet tkaninie. Dzięki odpowiednim technikom tworzenia warstw oraz odpowiednim predyspozycjom wybranych materiałów, finalnie, mamy do czynienia z niezwykle elastycznymi oraz lekkimi urządzeniami. Są one również wyjątkowo cienkie, gdyż ich budowa nie wymaga zastosowania dodatkowej warstwy podświetlającej, co zmniejsza również koszty produkcji. Kolejną ich zaletą jest największa skala odwzorowania barw oraz duży kontrast, gdyż poza podstawową przestrzenią barw RGB, zawierają dodatkowy, biały subpiksel, przez co kolory są lepiej odtwarzane. Co więcej, nawet przy dużym kącie widzenia, kolor obrazu pozostaje prawidłowy.

Generalnie, dzisiejsze urządzenia elektroniki organicznej, zdecydowanie daleko prześcignęły swoje pierwowzory. Sięgając początków badań nad związkami organicznymi pod kątem

---

<sup>74</sup> Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1-25

ich właściwości fotofizycznych i elektrycznych, można znaleźć prace z lat pięćdziesiątych XX wieku.<sup>75,76,77</sup> Wtedy jednak jeszcze nie było zamysłu zastosowania ich w urządzeniach elektroniki organicznej, badano wówczas zdolność przewodnictwa tych związków bądź obserwowano zjawiska elektroluminescencji. Większe zainteresowanie syntezą oraz potencjalnym wykorzystaniem związków organicznych nastąpiło w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku. Początkiem badań nad elektroniką organiczną były badania kryształów antracenu, które stały się przełomowym krokiem w drodze do zagłębiania wiedzy z zakresu tej dziedziny.<sup>78</sup> Kolejne duże osiągnięcie, opublikowane w 1977 roku skutkowało otrzymaniem Nagrody Nobla w 2000 roku dla naukowców, którzy odkryli przewodzącą formę poliacetyleny.<sup>79</sup> Pionierami pierwszej organicznej diody elektroluminescencyjnej byli Ching Wan Tang oraz Steven Van Slyke, którzy w czasopiśmie „Applied Physics Letters” opublikowali swoje wyniki badań w 1987 roku.<sup>80</sup> Pierwsze produkowane diody nie były jednak tak bardzo sprawne pod kątem efektywnej emisji. Wykazywały one niską wydajność konwersji energii na emisję światła z powodu stosowania wysokich wartości napięć w celu dostarczenia ładunków elektrycznych.<sup>81</sup> Inne odkrycia w tym czasie dotyczyły również podobnych, wydajnych urządzeń tego typu, takich jak ogniwa słoneczne czy tranzystory polowe.<sup>82,83</sup>

---

<sup>75</sup> H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **1954**, 173, 168-169

<sup>76</sup> A. Bernanose, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1955**, 6, 54-55

<sup>77</sup> A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 50, 261

<sup>78</sup> M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042-2043

<sup>79</sup> C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098-1101

<sup>80</sup> C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913-915

<sup>81</sup> C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 65, 3610-3616

<sup>82</sup> C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183-185

<sup>83</sup> H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.*, **1987**, 18, 699-704

## 2.1. Organiczne diody elektroluminescencyjne - budowa, właściwości i podstawy działania

Organiczna dioda elektroluminescencyjna OLED (*ang.* Organic Light-Emitting Diode) jest to optoelektroniczny układ zbudowany z materiałów półprzewodnikowych nakładanych na siebie warstwowo. Warstwę emisyjną stanowi materiał organiczny, emitujący światło pod wpływem przyłożonego napięcia.<sup>84</sup> Organiczne diody OLED osiągnęły wysoki poziom komercjalizacji i stosowane są w wielu urządzeniach, w których grubość warstw aktywnych nie przekracza 500 nm, a ich wysokie parametry elektryczne, emisyjne oraz eksploatacyjne czynią je czołowymi wśród pozostałych źródeł światła. Technologia wytwarzania warstw pozwala wykorzystać je również na większej powierzchni oraz uzyskać znakomitej jakości obraz. Diody OLED wykorzystywane są jako systemy oświetleniowe, np. w elementach dekoracyjnych, ale również w produkcji wyświetlaczy telewizorów, smartfonów czy giętkich ekranów (Rys. 15).<sup>85</sup>



Rys. 15. Przykład wyświetlacza wykonanego w technologii OLED.<sup>86</sup>

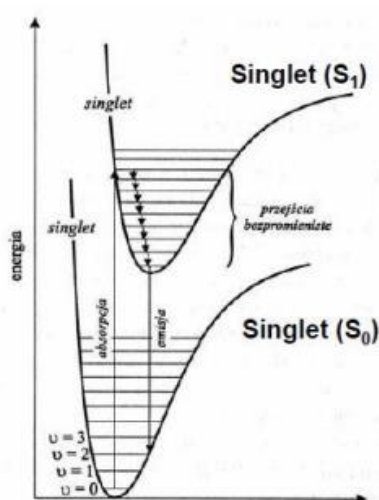
Chcąc zrozumieć podstawy działania OLED-ów warto przyjrzeć się kilku zjawiskom, na których opiera się ich praca. Ogólnym pojęciem zawierającym w sobie wszystkie możliwe zjawiska powodujące emisję światła (z przyczyn innych niż termiczne) jest luminescencja. W przypadku OLED-ów mamy do czynienia z elektroluminescencją, a więc emisją pod wpływem przyłożonego napięcia w wyniku rekombinacji dziur\* i elektronów, w której

<sup>84</sup> R. Mertens, *The OLED Handbook. A guide to OLED Technology*, 2015, 7

<sup>85</sup> S. Ogawa, *Organic Electronics Materials and Devices, Organic Light-Emitting Diodes*, 2015, 2  
\* „dziura” w rozumieniu procesów elektrycznych zachodzących w działającej diodzie, stanowi ubytek elektronu w strukturze chemicznej, tworząc dodatni nośnik ładunku elektrycznego (kationorodnik)

<sup>86</sup> <https://www.telepolis.pl/wiadomosci/sprzet/samsung-skladany-ekran-oled-elastyczny-tablet-telefon>

następuje oddanie energii na sposób światła (fotonu).<sup>87</sup> Można wyróżnić dwa zjawiska ze względu na długość czasu pomiędzy absorpcją a emisją energii. Pierwsze z nich to fluorescencja, czyli świecenie krótkotrwałe. W momencie przzerwania czynnika wzbudzającego emisję bardzo szybko zanika (ok.  $10^{-8}$  sekundy). Proces ten zachodzi w momencie powrotu elektronu z wyższego poziomu energetycznego do stanu podstawowego o tej samej multipletowości spinowej. Fluorescencja występuje między dwoma stanami singletowymi. Proces ten polega na przejściu wzbudzonych elektronów z zerowego poziomu  $S_1$  na dowolny oscylacyjno-rotacyjny poziom stanu podstawowego  $S_0$  (Rys. 16).<sup>88,89</sup>



Rys. 16. Wykres przedstawiający zjawisko fluorescencji.

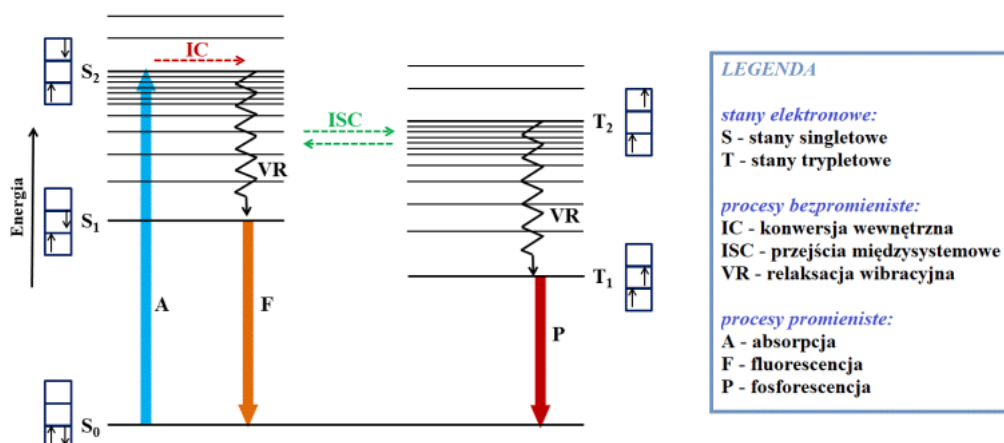
Drugim zjawiskiem jest fosforescencja, czyli świecenie długotrwałe, związane z opóźnioną emisją fotonu. Z uwagi na procesy zachodzące pomiędzy poziomami energetycznymi, emisja światła utrzymuje się dłuży czas po zaniku źródła wzbudzenia. Obserwuje się tutaj przejścia międzysystemowe ISC (*ang.* intersystem crossing) wzbudzonych cząsteczek, pomiędzy singletowym stanem wzbudzonym  $S_1$ , a trypletowym stanem wzbudzonym  $T_1$ .<sup>90</sup> Wszystkie procesy zachodzące podczas absorpcji i emisji światła dokładnie przedstawia diagram Jabłońskiego (Rys. 17).

<sup>87</sup> <https://pl.wikipedia.org/wiki/Elektroluminescencja>

<sup>88</sup> S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1983

<sup>89</sup> P. Suppan, *Chemia i światło*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997

<sup>90</sup> Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992



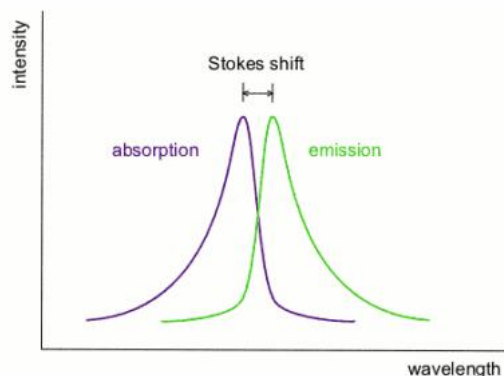
Rys. 17. Diagram Jabłońskiego.<sup>91,92</sup>

Widma absorpcji i emisji cząsteczek zwykle są dla siebie lustrzanymi odbiciami, pod warunkiem, że w stanie wzbudzonym nie zachodzą dodatkowe procesy. Kształt i wielkość ich pasma niewiele się różni. Są one jednak przesunięte w fazie, co związane jest z omawianymi tu przejściami elektronów pomiędzy poziomami energetycznymi. Widmo emisji przesunięte jest w kierunku większych długości fal. Cząsteczka, która absorbuje energię, przechodzi ze stanu podstawowego na jeden ze stanów wzbudzonych. Z uwagi na straty energii cząsteczki „po drodze” wracając do stanu podstawowego, emitowana energia będzie zawsze mniejsza od pochłanianej. Zależność ta zwana jest przesunięciami Stokesa (Rys. 18). Reguła ta zakłada, iż długość fali promieniowania fluorescencji będzie większa (bądź jedynie równa) od długości fali czynnika wzbudzającego (im mniejsza energia, tym większa długość fali i mniejsza częstotliwość).<sup>85,93</sup>

<sup>91</sup> N. T. Kalyania, S. J. Dhoble, *Renew. Sust. Energy. Rev.*, **2012**, *16*, 2696-2723

<sup>92</sup> M. Matussek, *Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem fluorenylowym oraz karbazylowym: synteza i właściwości fotofizyczne*, praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Katowice **2019**, 19

<sup>93</sup> [https://pl.wikipedia.org/wiki/Regu%C5%82a\\_Stokesa](https://pl.wikipedia.org/wiki/Regu%C5%82a_Stokesa)



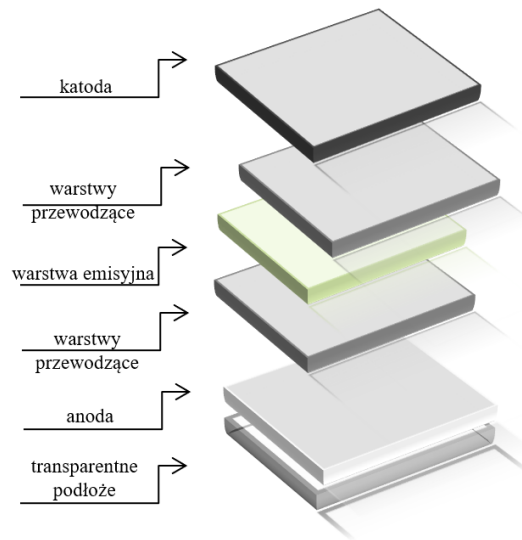
Rys. 18. Wykres obrazujący przesunięcie Stokesa.

Fenomen organicznych diod elektroluminescencyjnych wynika z ich prostej budowy oraz przystępnych metod tworzenia za pomocą specjalnych technik. Dioda OLED swą konstrukcją przypomina wielowarstwową „kanapkę”, z której każda z warstw jest wyjątkowo cienka. Technologia produkcji OLED-ów polega na aplikacji każdej z poszczególnych warstw jedna na drugą w odpowiedniej kolejności. Jest ona stosunkowo prosta, jeśli porównamy z nią klasyczne diody nieorganiczne LCD (*ang.* Liquid-Crystal Display). W tym przypadku główną trudnością podczas procesu tworzenia jest scalenie kilku diod oraz zgromadzenie wielu subpikseli w jeden piksel. Nadrzędną kwestią budowy OLED-ów jest odpowiednie dobranie poszczególnych elementów oraz materiałów organicznych, aby otrzymać wysokowydajne urządzenie. Na przestrzeni lat, budowa organicznej diody elektroluminescencyjnej wciąż się zmieniała. Podstawowa dioda OLED zawiera transparentne podłoże, które decyduje o jej elastyczności. Zwykle stosowane jest zwykłe bądź kwarcowe szkło lub elastyczny materiał, tj. folia. Na podłożu umieszcza się elektrodę- przezroczystą anodę. Odpowiedni materiał anody (zwykle tlenek indowo-cynowy) optymalizuje przemieszczanie się dziur, natomiast przezroczystość zapewnia właściwy przepływ światła. Najważniejsze elementy tworzące diodę to organiczne warstwy przewodzące oraz jej serce- warstwa emisyjna. W warstwie emisyjnej tworzą się ekscytony w wyniku zachodzących tam przejść elektronowych. Na końcu diody umieszczona jest druga elektroda- metaliczna katoda. Początkowo konstruowane diody były jednowarstwowe, tzn. poza podłożem, między dwiema elektrodami, katodą i anodą, umieszczano jedną warstwę organiczną. Tego typu diody charakteryzowały się jednak krótką żywotnością i niską wydajnością. Wiele prób zastosowań nowych materiałów doprowadziło do powstania diody posiadającej już trzy aktywne warstwy, co stanowi wzorzec współczesnych diod organicznych.<sup>94</sup> Dioda pomiędzy elektrodami posiadała dwie warstwy przewodzące

<sup>94</sup> C. H. Chuen, Y. T. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 4499-4501

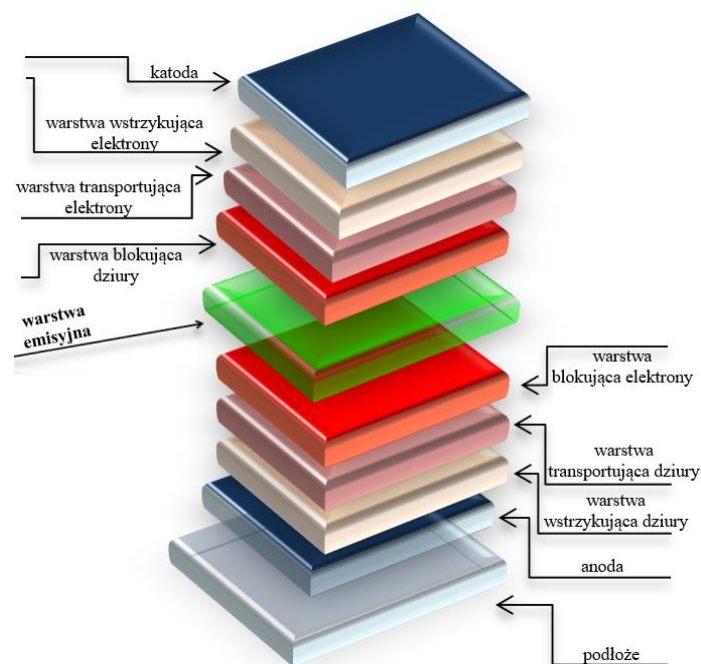


(transportujące dziury i elektrony) oraz warstwę emisyjną (Rys. 19). Wciąż jeszcze taki typ budowy diod OLED jest stosowany.



Rys. 19. Budowa prostej diody OLED.

Zmodernizowane trójwarstwowe diody rozszerzono o wspomagające warstwy pełniące określone funkcje (Rys. 20). Wielowarstwowe diody posiadają układy pomocnicze, tj. warstwy wstrzykujące dziury/elektrony, warstwy blokujące dziury/elektrony oraz transportujące dziury/elektrony. Odpowiednio dobrane materiały organiczne powodują sprawną współpracę wszystkich warstw, dzięki czemu zwiększa się wydajność pracującej diody.

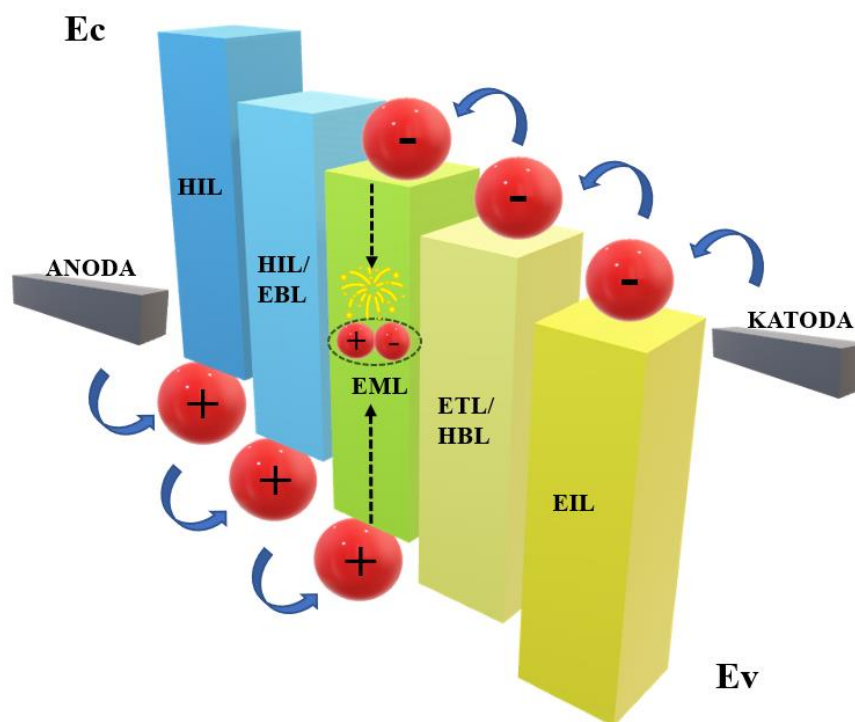


Rys. 20. Wielowarstwowa budowa diody OLED.

Generowanie światła przez diodę OLED jest złożonym procesem, który wymaga sprawnej współpracy wszystkich tworzących ją warstw, z których każda ma swoją określoną funkcję, wynikającą z jej budowy chemicznej (Rys. 21). Zasadniczą kwestią jest przekształcenie energii elektrycznej w świetlną. W momencie przyłożenia napięcia do diody następuje przepływ dziur i elektronów pomiędzy elektrodami. Wówczas wstrzyknięte zostają ładunki w kierunku wewnętrznych warstw diody pokonując kolejne bariery energetyczne na powierzchniach każdej z warstw. Podążając z gradientem potencjału elektrycznego, elektrony i dziury przeskakują pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami w kierunku przeciwnej elektrody. Elektrony z katody podążają w kierunku ujemnie naładowanej warstwy emisyjnej. Jednocześnie warstwa przewodząca posiada nadmiar dodatnich nośników ładunku elektrycznego, gdyż z drugiej strony anoda przekazuje dziury do warstwy emisyjnej. Tam następuje rekombinacja w cząsteczce, a więc wzajemne spotkanie dziura-elektron, prowadząc do stanu wzbudzonego tworząc ekscytony. Wynikiem tego, przechodząc ze stanu wzbudzonego do podstawowego (promienista dezaktywacja ekscytonów), uwalnia się nadmiar energii i następuje emisja fotonów (Rys. 21). Ważną rolę odgrywają tu dodatkowe warstwy wstrzykujące elektrony EIL (*ang.* Electron Injection Layer) oraz dziury HIL (*ang.* Hole Injection Layer), a także warstwy transportujące elektrony ETL (*ang.* Electron Transport Layer) oraz dziury HTL (*ang.* Hole Transport Layer).<sup>95</sup> Ta rozbudowana, wielowarstwowa struktura diod może znacznie poprawić ich żywotność oraz wydajność pracy nawet przy istotnych obniżeniach napięcia wymaganego do prawidłowego działania.<sup>85</sup>

---

<sup>95</sup> O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatsh. Chem.*, **2006**, *137*, 811-824



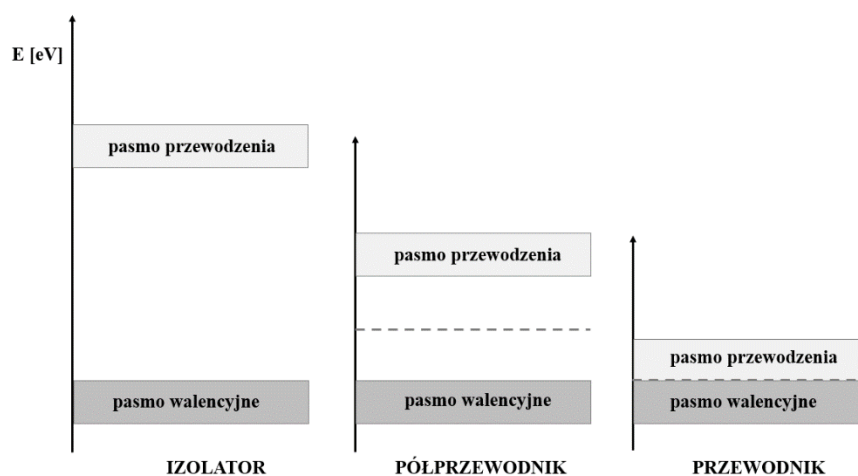
Rys. 21. Schemat działania diody poprzez transport ładunków elektrycznych.

Barwa emitowanego światła zależy od struktury chemicznej materiału użytego jako emitera. W rezultacie modyfikując związki organiczne, można odpowiednio dobrać materiały, aby uzyskać związki emitujące światło o odpowiedniej długości fali. Jest to ściśle związane z różnicą poziomów energetycznych pomiędzy HOMO i LUMO.<sup>85</sup> Projektując materiały organiczne, jako aktywne warstwy diod OLED, należy przywrzeć się im również pod kątem obliczeń teoretycznych, aby stosowane materiały były w stanie pokonać bariery energetyczne na złączach materiał organiczny - metal.

Ostatnie kilkadziesiąt lat wnikliwych badań nad OLED-ami pokazało ich duży potencjał. Mimo, iż uzyskano znacznie lepsze właściwości od wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, wciąż są one udoskonalane. Organiczne diody elektroluminescencyjne, mimo iż wykazują całe spektrum zalet, wciąż posiadają kilka problemów. Związane są one, m.in. z wysokim kosztem produkcji, trwałością i czasem pracy czy trudnością w uzyskaniu stabilnej emisji światła niebieskiego. Obecnie prowadzone badania dążą do uzyskania kolejnej, doskonalszej generacji organicznych diod, niwelując istniejące problemy.

## 2.2. Organiczne materiały półprzewodnikowe wykorzystywane w technologii OLED

Półprzewodniki zbudowane z małowartościowych bądź polimerowych związków organicznych są kluczowym elementem budowy urządzeń elektroniki organicznej, w tym diod OLED. Posiadają one zdolność półprzewodzenia prądu poprzez transport nośników ładunku (zarówno dziur [nośniki ładunku dodatniego], jak i elektronów [nośniki ładunku ujemnego]). Wykazują one większe przewodnictwo elektryczne od izolatorów (dielektryków), natomiast mniejsze od przewodników (metali). Właściwości przewodnictwa nieorganicznych izolatorów, półprzewodników i przewodników obrazuje teoria pasmowa (Rys. 22). Wyróżnia się pasmo przewodnictwa (najniżej nieobsadzone pasmo energetyczne) oraz pasmo walencyjne (najwyżej obsadzone pasmo energetyczne). Wykorzystując związki organiczne, odpowiednio maksimum pasma walencyjnego będzie orbital HOMO (najwyżej obsadzony orbital), natomiast minimum pasma przewodnictwa będzie orbital LUMO (najniżej nieobsadzony orbital). Przerwa energetyczna pomiędzy pasmami, oznaczana często jako  $E_g$  (*ang.* Energy Band Gap) wskazuje typ przewodnika (brak przerwy charakteryzuje przewodniki; odpowiednia szerokość przerwy energetycznej określa odpowiednio izolatory bądź półprzewodniki).<sup>96</sup>



Rys. 22. Teoria pasmowa izolatora, półprzewodnika i przewodnika.

Kluczowym elementem półprzewodników organicznych jest obecność układu sprzężonych wiązań wielokrotnych. Trwałość wiązań oraz stopień ich sprzężenia wpływa na procesy przejść elektronów podczas emisji światła. Wzbudzenie sprzężonych układów następuje podczas przejścia  $\pi-\pi^*$ , które jest najmniej energetyczne. Jest to wynik trwałości wiązań -

<sup>96</sup> D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices Basic Principles*, wyd. McGraw, Hill Companies, Inc., 2003

wiązania  $\sigma$  są silniejsze od wiązań  $\pi$ .<sup>97</sup> Tworzenie się wiązań podwójnych jest wynikiem nakładania się na siebie orbitali p, tworząc dwa orbitale molekularne – HOMO i LUMO. Wiązania wielokrotne mogą tworzyć się między atomami węgla bądź innych atomów, np. azotu.<sup>98</sup>

Odpowiednio modyfikując struktury chemiczne można kierować właściwościami przewodnictwa związków organicznych. Większość z nich w stanie podstawowym nie przewodzi prądu bądź wykazuje bardzo niskie przewodnictwo, co związane jest, m.in. z całkowitym obsadzeniem pasma walencyjnego, ubytkiem elektronów w paśmie przewodnictwa czy mniejszą ruchliwością ładunków elektrycznych. Wprowadzenie elektronów bądź ich usunięcie z poszczególnych pasm energetycznych pozwala na zwiększanie przewodnictwa poszczególnych związków. Właściwości te modyfikowane są poprzez wprowadzanie odpowiednio elektrono- donorowych bądź akceptorowych podstawników. Przewodniki dzielimy więc na samoistne bądź domieszkowane, w których wprowadzany jest element zmieniający właściwości danego materiału. Ze względu na rodzaj domieszkowania oraz transportowany ładunek wyróżniamy półprzewodniki:

- typu p (domieszkowane akceptorami) - półprzewodniki typu p posiadają więcej dodatnich „dziur” (kationorodników). Wykazują niski potencjał jonizacji, łatwo je utlenić.
- typu n (domieszkowane donorami) - półprzewodniki typu n posiadają więcej elektronów. Wykazują duże powinowactwo elektronowe, przez co łatwo je zredukować.
- Ambipolarne - wykazują zarówno właściwości akceptorowe, jak i donorowe.

Ze względu na wielkość cząsteczek organicznych półprzewodników, wyróżnić można dwie klasy związków. Są to małowcząsteczkowe związki organiczne oraz wielkowcząsteczkowe polimery. W odniesieniu do organicznych diod elektroluminescencyjnych wyróżniamy wyświetlacze zbudowane z materiałów małowcząsteczkowych SMOLED (*ang.* Small Molecule Organic Light-Emitting Diode) bądź rozbudowanych polimerowych struktur POLED (*ang.* Polymer Organic Light-Emitting Diode).<sup>99,100</sup> Wspólną cechą małowcząsteczkowych oraz

---

<sup>97</sup> A. Świst, J. Sołoducho, *Chemik 2012*, Wrocław, **2012**, 66, 289-296

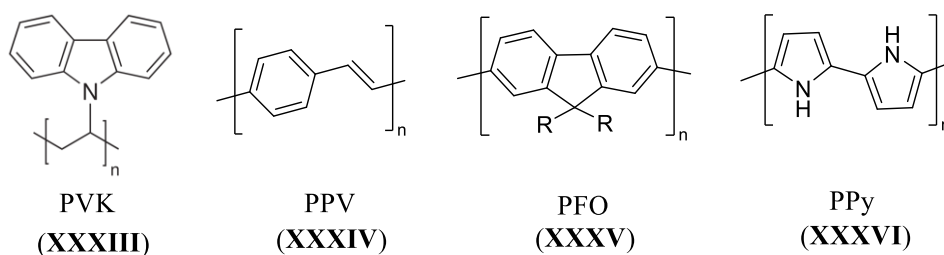
<sup>98</sup> A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 135-190

<sup>99</sup> R.-P. Xu, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 9116-9142

<sup>100</sup> M. Goes, J. W. Verhoeven, H. Hofstraat, K. Brunner, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, 4, 349-358

polimerowych związków organicznych wykorzystywanych w elektronice organicznej jest obecność chromoforów - sprzężonych wiązań  $\pi$ . Ich indywidualne właściwości z kolei wpływają, m.in. na tworzenie cienkich warstw i nakładanie ich na odpowiednie podłoża. Zwykle polimery nanoszone są na podłoża za pomocą technik rozpuszczalnikowych, natomiast związki o mniejszej masie cząsteczkowej poprzez techniki naporowywania próżniowego (dokładny opis poszczególnych technik nanoszenia warstw opisano w Rozdziale 3).

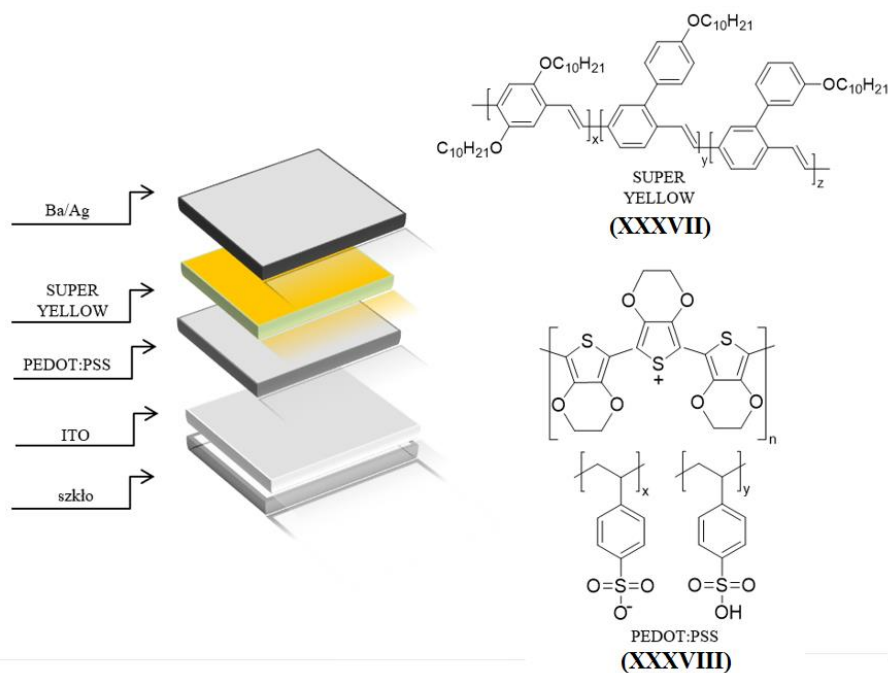
Poszczególne warstwy diod OLED ze względu na swoją określoną funkcję w „kanapce OLED” wymagają zastosowania odpowiednich materiałów półprzewodnikowych. Ze względu na swoje znakomite właściwości, w elektronice organicznej powszechnie wykorzystywane są wielkocząsteczkowe polimery. Charakteryzują się one łatwością modyfikacji pod kątem domieszkowania czy też wysoką odpornością mechaniczną. Najczęściej wykorzystywane polimery w elektronice organicznej to, m.in. PVK (poli(*N*-winylokarbazol)) (XXXIII), PPV (polifenylenowinylen) (XXXIV), PFO (polifluoren) (XXXV), PPy (polipirol) (XXXVI) (Rys. 23).



Rys. 23. Struktury chemiczne polimerów wykorzystywanych w elektronice organicznej.

Zwykle urządzenia OLED w swojej budowie zawierają wielkocząsteczkowe materiały jako nośniki ładunków, natomiast warstwą emisyjną zazwyczaj jest materiał małowielkocząsteczkowy, z uwagi na lepsze właściwości luminescencyjne. Zdarza się jednak wykonanie diody tylko z materiałów polimerowych. Przy odpowiednim układzie poziomów energetycznych tworzą one wysokowydajne urządzenia. Przykładem może być polimer o nazwie „super yellow” (XXXVII). W jednej z prac opisano schemat diody, gdzie warstwą emisyjną uzyskano poprzez termiczne wyżarzanie oraz zbadano wpływ termicznego wyżarzania warstwy emisyjnej w różnych temperaturach na wydajność diody. Warstwą przewodzącą stanowił polimer PEDOT:PSS (XXXVIII) (Rys. 24).<sup>101</sup>

<sup>101</sup> S. Burns, J. MacLeod, T. Trang Do, P. Sonar, S.D. Yambem, *Sci. Reps.*, **2017**, 7, 40805



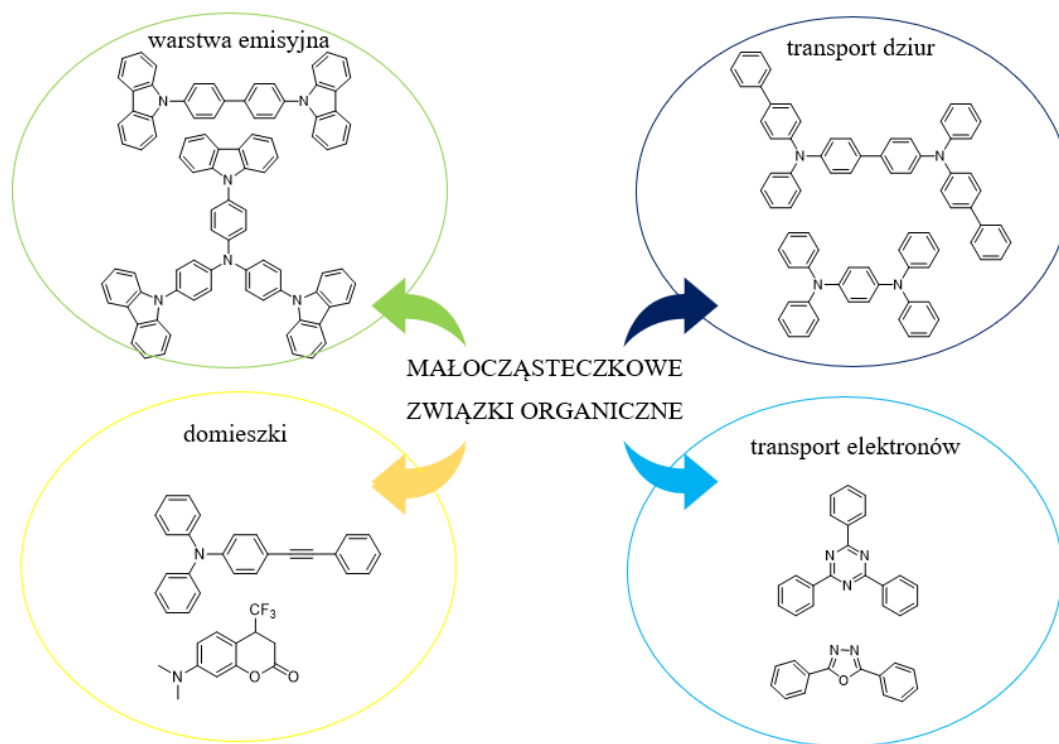
Rys. 24. Schemat diody oraz wzór strukturalny polimeru „super yellow” i PEDOT:PSS.

Obecnie małowcząsteczkowe związki organiczne zyskały równie dużą popularność wśród materiałów używanych do elektroniki organicznej. Stały się one unikatowym elementem budowy organicznych diod elektroluminescencyjnych, głównie ze względu na swoje właściwości. Ich główną zaletą jest prosta ścieżka syntetyczna z szerokimi możliwościami modyfikacji. W przypadku małowcząsteczkowych związków organicznych można również w łatwy sposób kierować właściwościami końcowych produktów, np. rozpuszczalnością. Molekuły mogą być stosowane zarówno jedynie jako warstwy emisyjne, ale także pełnić funkcję warstw transportujących, bądź wstrzykujących odpowiednie nośniki ładunków. Podobnie jak w przypadku polimerów, wykorzystywane są również domieszki, które determinują barwę emitowanego światła. Półprzewodniki organiczne stosowane w poszczególnych elementach budowy diody muszą posiadać odpowiednie predyspozycje. Warstwy aktywne emitujące światło powinny wykazywać dużą wydajność kwantową emisji w ciele stałym oraz dużą stabilność podczas zachodzących procesów elektrochemicznych, co przekłada się na żywotność diody.<sup>102</sup> Warstwy transportujące dziury i elektrony muszą wykazywać dużą mobilność ładunków. Kluczową kwestią materiałów organicznych jest zdolność do samoorganizacji cząsteczek w tworzonej warstwie oraz ich stabilność termiczna.<sup>103</sup>

<sup>102</sup> T. Yu, L. Liu, Z. Xie, Y. Ma, *Sci. China Chem.*, **2015**, *58*, 907-915

<sup>103</sup> A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4556-4573

Dostępna jest cała biblioteka komercyjnie dostępnych małowcząsteczkowych związków organicznych, których przykłady przedstawiono poniżej (Rys. 25).

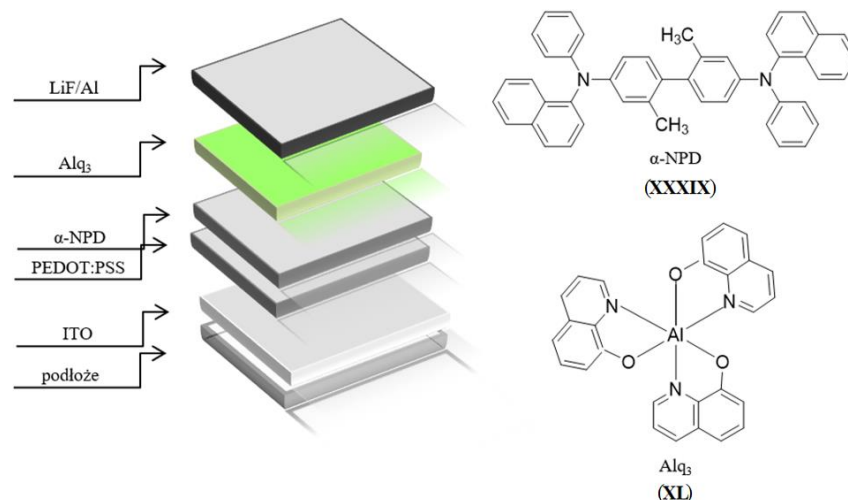


Rys. 25. Przykłady małowcząsteczkowych związków organicznych wykorzystywanych w poszczególnych warstwach diody OLED.

Jak wspomniano, diody zbudowane są zarówno z polimerów, jak i cząsteczek o mniejszej masie, dobierając odpowiednio strukturę cząsteczek do pełnionych przez nie funkcji. Badania w kierunku tworzenia prototypów urządzeń mają szeroki zakres i pokazują różne kombinacje materiałów. W jednej z publikacji zaproponowano schemat diody, gdzie wykorzystano zastosowanie małowcząsteczkowego związku jako warstwy emisyjnej- Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroksychinolinato)glinu) (**XXXIX**) oraz warstwy wstrzykującej dziury-  $\alpha$ -NPD (*N,N'*-bis(naftalen-1-ylo)-*N,N'*-bis(fenylo)-2,2'-dimetylo-benzydyna) (**XL**). Alq<sub>3</sub> to związek kompleksowy. Podobne związki charakteryzują się zwykle wysoką intensywnością luminescencji. Tego typu hybrydy organiczno/nieorganiczne często wykorzystywane są jako materiały tworzące aktywne warstwy emisyjne. Do budowy tej diody wykorzystano także polimerowy związek PEDOT:PSS (**XXXVIII**), który bardzo często stanowi jeden z elementów składowych organicznych diod elektroluminescencyjnych. Wszystkie warstwy naniesiono



za pomocą technik rozpuszczalnikowych- drukowania. Schemat diody przedstawiał się następująco (Rys. 26).<sup>104</sup>

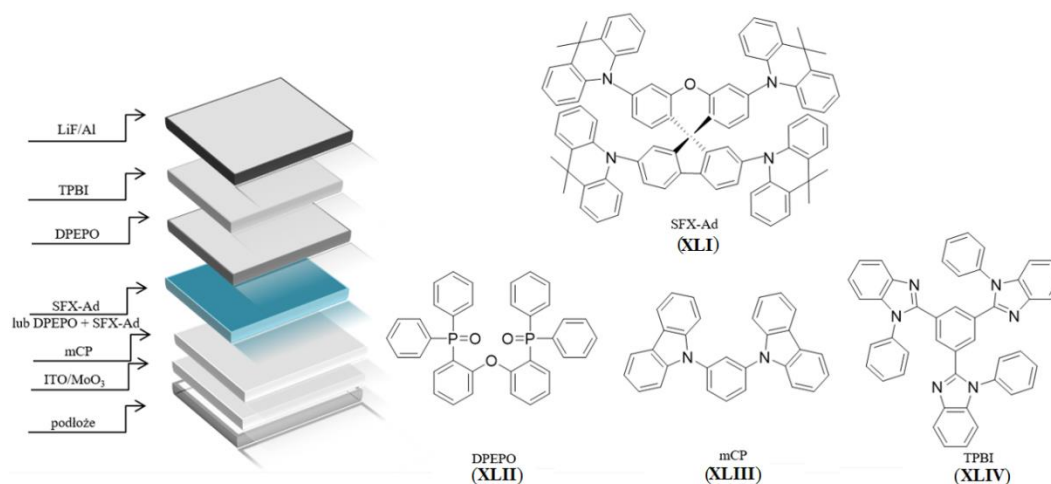


Rys. 26. Schemat budowy diody oraz wzór strukturalny małowcząsteczkowych związków α-NPD, Alq3.

Diody również budowane są z materiałów bazujących tylko na związkach małowcząsteczkowych. Literatura przedstawia szereg małowcząsteczkowych związków do wytworzenia wysokowydajnych urządzeń OLED. Przykładem może być poniższa dioda (Rys. 27). Emisyjną warstwę tworzył związek wykazujący zjawisko wzmocnienia emisji w stanie zagregowanym SFX-Ad (XLI) lub ten sam związek z domieszką DPEPO (XLII). Pozostałe związki, tj. mCP (XLIII) czy TPBI (XLIV) pełniły funkcję transferu ładunków i są dostępne komercyjnie.<sup>105</sup>

<sup>104</sup> H. Gorter, M. J. J. Coenen, M. W. L. Slaats, M. Ren, W. Lu, C. J. Kuijpers, W. A. Groen, *Thin Solid Films*, **2013**, 532, 11-15

<sup>105</sup> X. Liang, B. Dong, H. Wang, Z. Zhang, S. Wang, J. Li, B. Zhao, Z. Li, Y. Xing, K. Guo, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 7857-7865



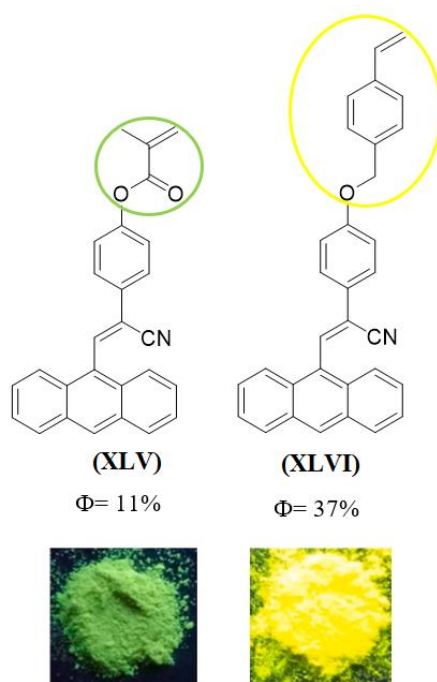
Rys. 27. Schemat budowy diody oraz wzory strukturalne małowczątkowych związków SFX-Ad, DPEPO, mCP oraz TPBI.

### 2.3. Obligatoryjne właściwości organicznych związków luminescencyjnych w elektronice organicznej

Właściwości związków organicznych zarówno polimerów, jak i związków o małej masie cząsteczkowej są kluczową kwestią w kontekście aplikacyjnym w elektronice organicznej. Stąd też powyżej kilkakrotnie już podkreślano ich szczególne, wymagane predyspozycje przy okazji budowy diody i jej działania. Główny rdzeń cząsteczki, wprowadzane podstawniki oraz ich pozycje w danej cząsteczce kierują właściwościami końcowych produktów. Do najważniejszych, wymaganych przy tworzeniu cienkowarstwowych materiałów organicznych zaliczyć można, m.in. zdolność samoorganizacji cząsteczek w tworzonych warstwach, zdolność do fluorescencji w ciele stałym oraz dobrą rozpuszczalność związków w rozpuszczalnikach organicznych.

Istotną kwestią jest więc zaprojektowanie związków, które dzięki swej strukturze będą w stanie nadać odpowiednie cechy produktom. Luminescencyjne cząsteczki w swej budowie posiadają sprzężone wiązania wielokrotne, które pełnią funkcje chromoforów, umożliwiając zajście procesów elektronowych związanych z absorpcją promieniowania. Przyglądając się wcześniejszym przykładom związków wykorzystywanych w elektronice organicznej, obserwuje się często rozbudowane układy aromatyczne. Mnogość pierścieni fenylowych wzmacnia intensywność luminescencji. Co więcej, odpowiednie podstawniki elektronodonorowe bądź akceptorowe mają ogromny wpływ na funkcje takiej cząsteczki. Często niewielka zmiana w strukturze powoduje duże różnice, m.in. w wydajności kwantowej i intensywności luminescencji. Przykładem mogą być dwie cząsteczki (M-MMA- metakrylan

metylu (**XLV**) oraz M-4VB- 4-winylobenzyl (**XLVI**)), których rdzeń stanowi antracen, różniące się grupami końcowymi w strukturze. Obie cząsteczki fluoryzują, jednak (**XLVI**) wykazuje znacznie wyższą wydajność kwantową w stanie stałym oraz silniejszą intensywność fluorescencji w stanie agregacji. Jest to spowodowane sztywniejszą konstrukcją cząsteczki oraz silniejszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Przesunięcia pasm emisji wpływają także na barwę emitowanego światła (Rys. 28).<sup>106</sup>



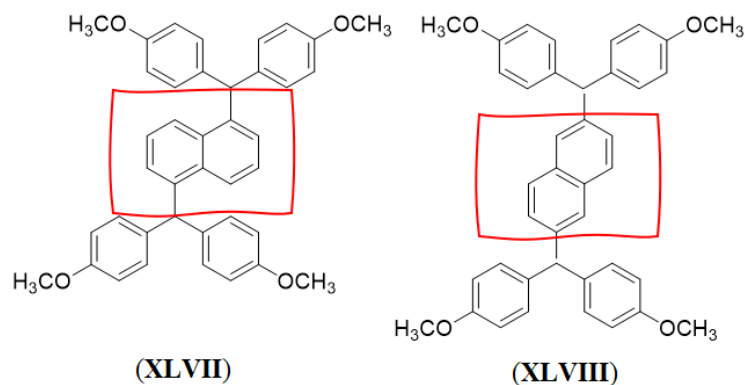
Rys. 28. Struktury metakrylanu metylu (M-MMA) i 4-winylobenzylu (M-4VB) wraz z wydajnościami kwantowymi oraz zdjęcia przedstawiające ich emisję w świetle UV-VIS.

Co ciekawe, porównując dwa izomery w kontekście wykorzystania aplikacyjnego w elektronice organicznej, istotne są nawet niewielkie różnice pomiędzy nimi. Modyfikacja obejmująca różnicę jedynie topologii połączenia pomiędzy zewnętrznymi grupami a centralną jednostką naftalenową, nadała obu materiałom różne właściwości (Rys. 29).<sup>107</sup> Związek (**XLVII**) charakteryzował się zdecydowanie lepszymi predyspozycjami aplikacyjnymi względem związku (**XLVIII**) z wielu powodów. Po pierwsze, wykazywał lepsze właściwości termiczne, wynikające z jego skręconej struktury. Co więcej, morfologia warstw związku (**XLVII**) była korzystniejsza. Utworzone warstwy tego związku były ciągłe oraz posiadały

<sup>106</sup> L. Zhang, L. Ding, S. Zhou, F. Zhang, P. Gu, *Dyes Pigm.*, **2023**, *210*, 110991

<sup>107</sup> F. Dumur, T. T. Bui, S. Péraltaç, M. Lepeltierd, G. Wantzbe, G. Sinic, F. Goubard, D. Gigmesa, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 60565-60577

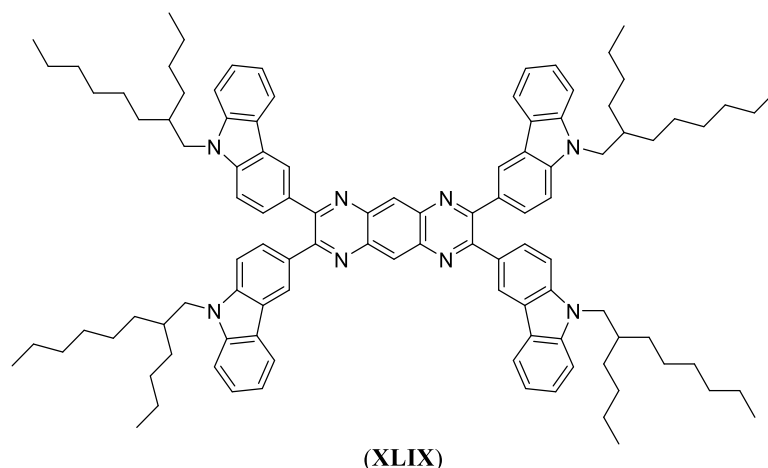
mniej defektów w porównaniu ze związkiem (XLVIII), które sprzyjają niekorzystnemu przepływowi prądu. Z tego też względu, (XLVII) charakteryzował się bardziej zrównoważonym transportem zarówno dziur, jak i elektronów.



Rys. 29. Struktury izomerów różniących się jedynie topologią połączenia pomiędzy zewnętrznymi grupami a centralną jednostką naftalenową.

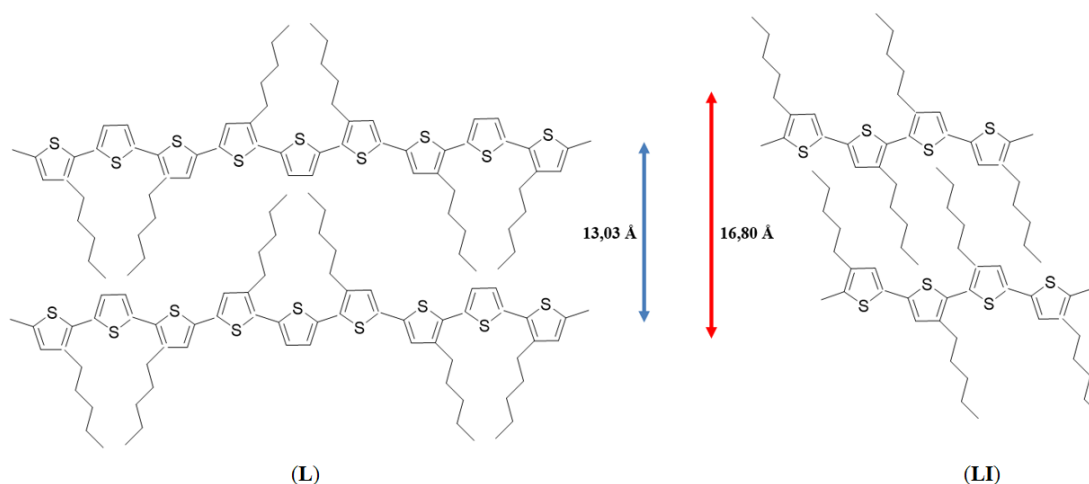
Samoorganizacja cząsteczek w warstwach stanowi niezwykle istotną kwestię dla związków wykorzystywanych w elektronice organicznej. Odpowiednie upakowanie cząsteczek wpływa, m.in. na przewodnictwo elektronowe. W jednej z publikacji opisano poniższy związek, gdzie do rdzenia cząsteczki wprowadzono cztery jednostki karbazolowe z łańcuchami alkilowymi (XLIX). Pochodne pirazochinoksaliny posiadające elastyczne łańcuchy alkilowe szczegółowo zbadano pod kątem samoorganizacji, właściwości fotofizycznych i elektrochemicznych, a także wykonano wielowarstwowe diody OLED. Taka struktura cząsteczki pozytywnie wpływa na właściwości morfologiczne tworzonych warstw (Rys. 30).<sup>108</sup>

<sup>108</sup> V. K. Vishwakarma, M. R. Nagar, N. Lhouvum, J. H. Jou, A. A. Sudhakar, *Adv. Optical Mater.*, **2022**, *10*, 2200241



Rys. 30. Struktura pochodnej pirazochinoksaliny posiadającej rozbudowane łańcuchy alifatyczne.

Samoorganizacja cząsteczek w warstwach dotyczy także polimerowych układów. Dodatkowe wprowadzenie pierścienia tiofenowego znacznie wpływa na usztywnienie oraz geometrię cząsteczki. Gęstsze upakowanie cząsteczek zmienia istotnie przewodnictwo danego półprzewodnika (Rys. 31). Zmierzono również odległości pomiędzy warstwami upakowanych cząsteczek względem długości łańcuchów alkilowych. Dodatkowy łańcuch tiofenowy w przypadku związku (**L**) spowodował zmniejszenie odległości między cząsteczkami, co jest wynikiem lepszego upakowania cząsteczek, ze względu na wysoce regularne i korzystniejsze rozmieszczenie łańcuchów alkilowych w polimerze w przeciwieństwie do związku (**LI**).<sup>109</sup>



Rys. 31. Struktury polimerowych układów w warstwach.

<sup>109</sup> M. C. Gallazzi, L. Castellani, R. A. Marin, G. Zerbi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1993**, 31, 3339-3349

Głównymi wymaganiami materiałów dla zastosowań w elektronice organicznej jest silna luminescencja w ciele stałym. Luminescencyjne związki organiczne charakteryzują się zwykle małymi przesunięciami Stokesa. Jest to niekorzystny efekt z uwagi na zmniejszenie fluorescencji w wyniku samoabsorpcji.<sup>110,111</sup> Co więcej, wiele związków wykazuje silną luminescencję jedynie w roztworze, co zdecydowanie nie jest korzystne w kontekście tworzenia diod OLED. W momencie tworzenia się agregatów fluorescencja automatycznie osłabia się bądź całkowicie zanika. Zjawisko to znane jest jako ACQ (*ang.* Aggregation-Caused Quenching).<sup>112</sup> Jest ono skutkiem oddziaływań danej cząsteczki z inną, spowodowanych ich strukturą chemiczną. Związki chemiczne zbudowane z płaskich pierścieni aromatycznych, wykazują silne wzajemne oddziaływania. W momencie zbliżania się do siebie cząsteczek, płaskie pierścienie aromatyczne są w małej odległości od siebie, co prowadzi do nakładania się na siebie orbitali p. Energia, która mogłaby zostać oddana na sposób promienisty, przekazywana jest pomiędzy cząsteczkami, czego wynikiem jest wygaszenie emisji. Im mniejsze stężenie luminoforu, tym większa szansa na emisję światła. W momencie zwiększania stężenia, a więc zbliżania do siebie cząsteczek, następuje efekt wygaszenia. Zjawisko to można zobrazować na poniższym przykładzie. Płaskie pierścienie związku DDPD (**LII**), bazującego na pierścieniu perylenowym wykazującym silne oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ , układają się w sposób przypominający dyski. Taki układ cząsteczek oraz silne oddziaływania w stanie zagregowanym sprzyjają powstawaniu efektu ACQ. W momencie, gdy związek jest rozcieńczony w danym rozpuszczalniku, obserwuje się silną luminescencję, która wraz ze wzrostem stężenia proporcjonalnie wygasa. Dodatek wody do poszczególnych próbek powoduje agregację cząsteczek, gdyż DDPD nie rozpuszcza się w niej (Rys. 32).<sup>113</sup> Efekt wygaszania spowodowany agregacją występuje w przypadku większości węglowodorów aromatycznych, z uwagi na ich budowę. W odniesieniu do diod OLED często próbuje się hamować ten niekorzystny efekt, utrudniając tworzenie się agregatów, m.in. poprzez metody fizyczne, czy wprowadzanie, tzw. układów gość-gospodarz.<sup>114,115</sup>

---

<sup>110</sup> A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891

<sup>111</sup> Y. Y. Wu, Y. Chen, G. Z. Gou, W. H. Mu, X. J. Lv, M. L. Du, W. F. Fu, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 5226

<sup>112</sup> J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London, **1970**

<sup>113</sup> Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5361-5388

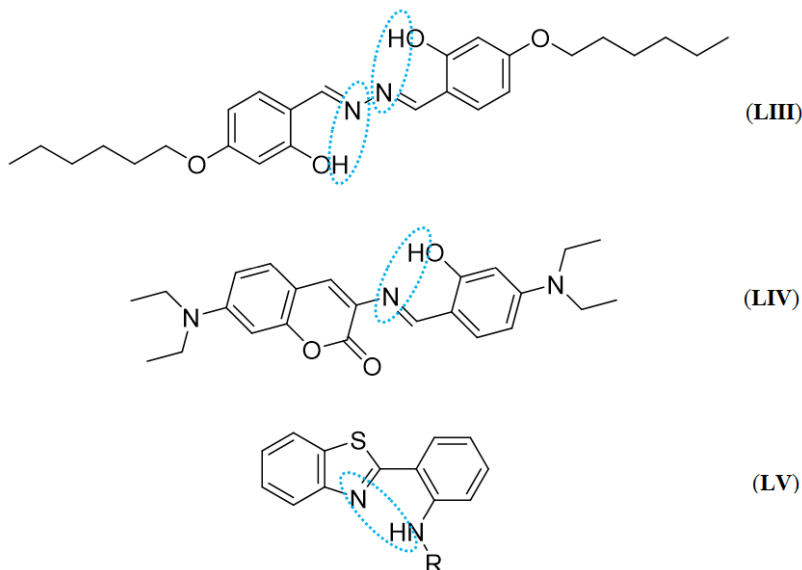
<sup>114</sup> J. Wang, Y. Zhao, Y. C. Dou, H. Sun, P. Xu, K. Ye, J. Zhang, S. Jiang, F. Li, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 5082

<sup>115</sup> I. Bala, L. Ming, R. A. K. Yadav, J. De, D. K. Dubey, S. Kumar, H. Singh, J. H. Jou, K. Kailasam, S. K. Pal, *ChemistrySelect*, **2018**, *3*, 7771-7777



Rys. 32. Zjawisko wygaszania spowodowane agregacją cząsteczek na przykładzie związku DDPD.

Ważną kwestią dla organicznych materiałów są wiązania pomiędzy cząsteczkami i ich specyfika. Heteroatomy występujące w organicznych związkach luminescencyjnych, w odpowiednim układzie mogą tworzyć wiązania wodorowe, które są niezwykle istotnym elementem wpływającym na wzajemny układ cząsteczek. Tworząc między- oraz wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe cząsteczki stabilizują się i lepiej organizują w powstających warstwach. Przykładem mogą być pochodne kwasu salicylowego, gdzie obecna jest grupa hydroksylowa (LIII)<sup>116</sup>(LIV)<sup>117</sup> czy aminowa (LV).<sup>118</sup> Pomiedzy elektroujemnym atomem i atomem wodoru tworzą się wiązania wodorowe (Rys. 33).



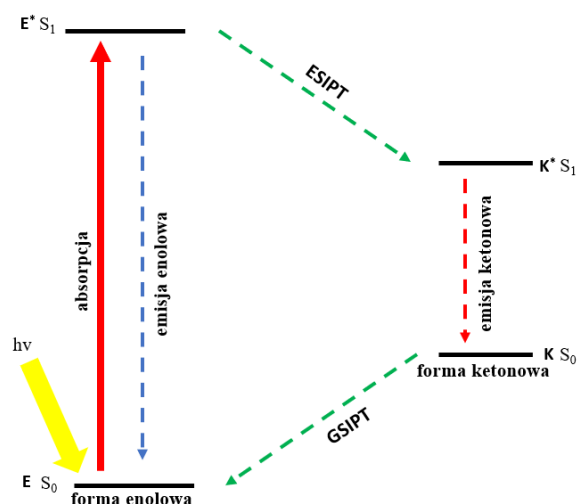
Rys. 33. Przykładowe struktury związków tworzących wiązania wodorowe.

<sup>116</sup> J. A. Adamczyk, K. Zielonka, S. Kotarba, J. Saramak, I. Glowacki, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, *J. Lumin.*, **2021**, 229, 117668

<sup>117</sup> J. Shu, T. Ni, X. Liu, B. Xu, L. Liu, W. Chu, K. Zhang, W. Jiang, *Dyes Pigm.*, **2021**, 195, 109708

<sup>118</sup> R. M. Khisamov, A. A. Ryadun, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2021**, 6, 1056-1065

Układy tego typu dzięki obecności wiązań wodorowych stają się bardziej usztywnione, co z kolei przekłada się nie tylko na lepszą samoorganizację cząsteczek, ale także na wzrost intensywności luminescencji. Obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy grupami donora protonu (np. grupą -OH lub -NH<sub>2</sub>) i akceptora protonu (np. grupa =N czy -C=O) w bliskiej odległości od siebie w cząsteczce warunkuje powstanie efektu ESIPT (*ang.* Excited-State Intramolecular Proton Transfer). Wewnątrzcząsteczkowy transfer protonu w stanie wzbudzonym jest procesem fotochemicznym, który polega na utworzeniu tautomeru o innej strukturze elektronicznej niż pierwotna forma wzbudzona. Związki wykazujące efekt ESIPT tworzą formę enolową w stanie podstawowym oraz formę ketonową w stanie wzbudzonym. Efekt ESIPT można zobrazować na schemacie uwzględniając czteropoziomowe procesy transferu protonów (Schemat 12)<sup>119</sup>. Zjawisku temu towarzyszy, korzystne z punktu widzenia elektroniki organicznej, duże przesunięcie Stokesa.



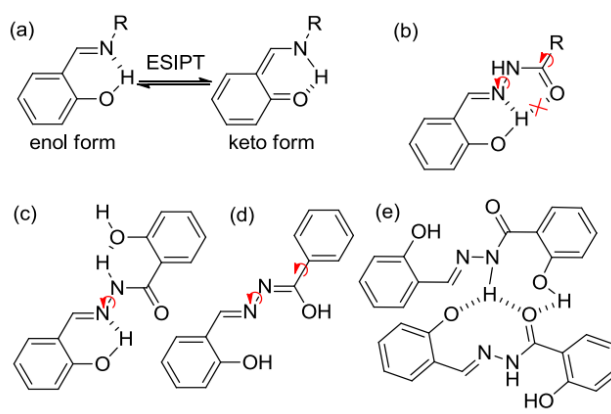
Schemat 12. Schemat przedstawiający zjawisko ESIPT.

Przykładem tautomerycznej przemiany z wzbudzonej formy enolowej do ketonowej są pochodne kwasu salicylowego. W jednej z publikacji opisano proste pochodne salicylowe tworzące zarówno wewnątrz- jak i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe oraz wykazujące zjawisko ESIPT (a). Związki te zsyntezowano z zamysłem zastosowań w elektronice organicznej czy też w bioobrazowaniu. Cząsteczki posiadają grupę amidową, która promuje właściwości ESIPT poprzez większą ilość wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych (b). Wpływa ona także na rozszerzenie  $\pi$ -sprzężonego układu poprzez transformację z NH-C=O do N=C-OH oraz większą ilość wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych (c i d).

<sup>119</sup> V. S. Padalkar, S. Seki, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 169-202



Co więcej, ich wzajemne wiązania międzycząsteczkowe wpłynęły na intensywność luminescencji (e) (Schemat 13).<sup>120</sup>



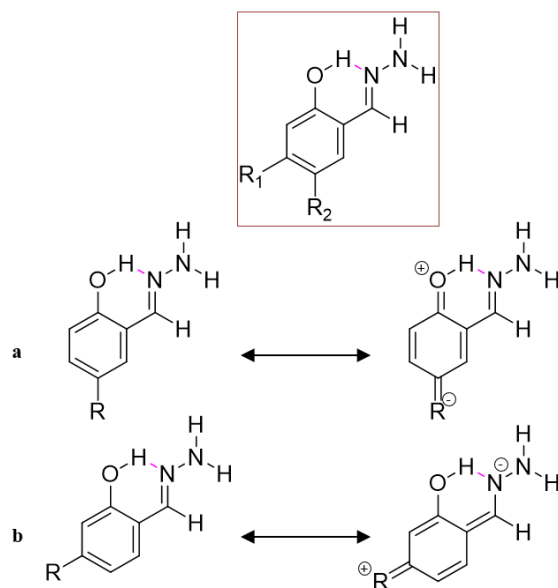
Schemat 13. Przykład występowania zjawiska ESIPT na przykładzie pochodnych kwasu salicylowego.

Udowodniono, iż modyfikacja chemiczna, tj.  $\pi$ -koniugacja, wprowadzenie odpowiednich podstawników lub układów donor-akceptor, jest bardzo skutecznym sposobem na „dostrojenie” właściwości fotofizycznych konwencjonalnych materiałów luminescencyjnych.<sup>121</sup> Oprócz niezbędnych podstawników będących donorem protonu do utworzenia wiązania wodorowego, dodatkowe podstawniki elektrono- donorowe i akceptorowe również mają wpływ na wiązania wodorowe, a dokładniej na ich trwałość. W jednej z publikacji sprawdzano wpływ podstawników (w dwóch różnych pozycjach względem grupy hydrazonej) na wiązanie wodorowe oraz wszystkie jego efekty dodatkowe, w tym koniugację  $\pi$ -elektronów w dodatkowym quasi-pierścieniu, dla pochodnych kwasu salicylowego. Badania teoretyczne wykazały, iż grupy wyciągające elektrony (elektronoakceptorowe) w pozycji R<sub>2</sub> sprzyjają tworzeniu się silniejszego wiązania wodorowego, natomiast podstawniki elektrono-donorowe osłabiają to oddziaływanie. Pozycja R<sub>1</sub> z kolei okazała się być pięciokrotnie mniej efektywna w przypadku obecności podstawników elektronoakceptorowych, natomiast sprzyjała powstawaniu efektu ESIPT dla podstawników elektrono-donorowych (Schemat 14).<sup>122</sup>

<sup>120</sup> M. Wang, C. Cheng, J. Song, J. Wang, X. Zhou, H. Xiang, J. Liu, *Chin. J. Chem.*, **2018**, 36, 698-707

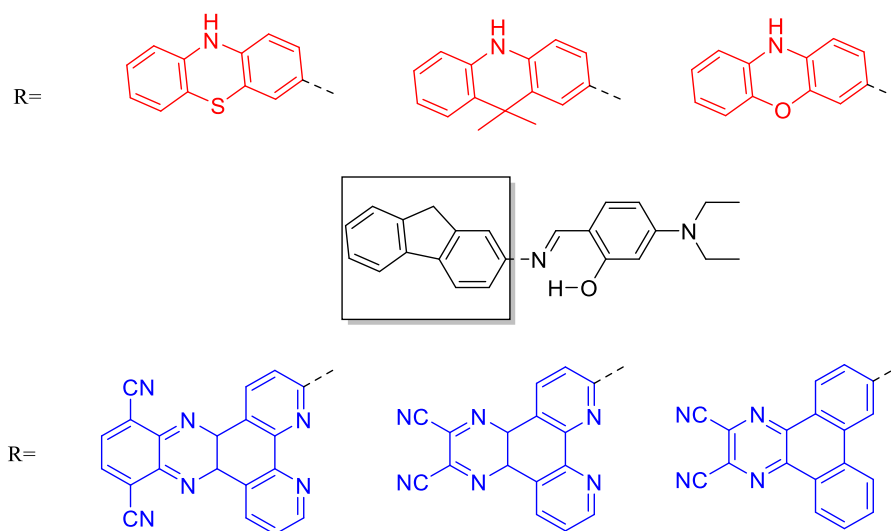
<sup>121</sup> H. F. Xiang, J. H. Cheng, X. F. Ma, X. G. Zhou, *J. Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6128

<sup>122</sup> M. Hoelm, J. Adamczyk, K. Wzgarda-Raj, M. Palusiak, *J. Org. Chem.*, **2023**, 88, 2132-2139



Schemat 14. Struktury rezonansowe cząsteczki z podstawnikami  $\text{R}_1$  i  $\text{R}_2$  w pozycji meta (a) oraz para (b) względem grupy hydrazydowej.

Podobnie, dla sondy fluorescencyjnej sprawdzono zmianę efektów ESIPT zmieniając odpowiednio podstawniki w miejsce fluorenu. Badania wykazały, iż zastąpienie fluorenu podstawnikami elektronodonorowymi sprzyjało procesom ESIPT w badanej cząsteczce, natomiast grupy elektroakceptorowe hamowały ten proces (Rys. 34).<sup>123</sup>



Rys. 34. Struktury podstawników elektronodonorowych oraz elektroakceptorowych wpływających na występowanie zjawiska ESIPT w cząsteczce.

<sup>123</sup> C. Shang, C. Sun, *J. Mol. Liq.*, **2022**, 367, 120477

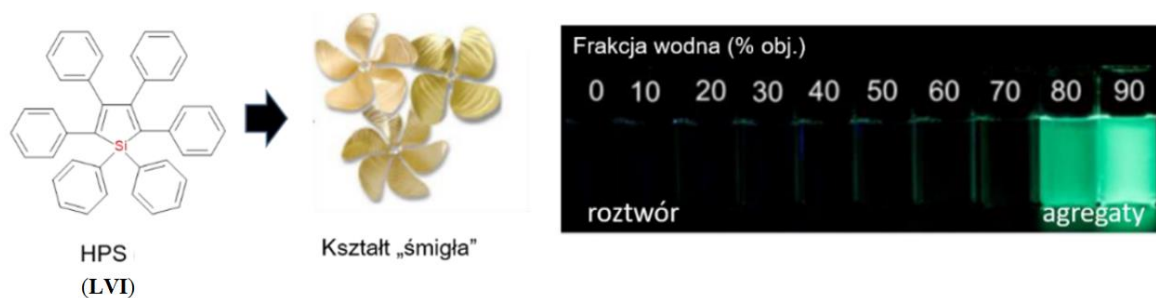
W ogólnym założeniu dąży się więc do tworzenia układów, które świecą intensywnie także w ciele stałym. Opisane powyżej zjawisko ESIPT oraz obecność wiązań wodorowych ściśle wiąże się z kolejnym, niezwykle ważnym zjawiskiem jakim jest AIE (*ang.* Aggregation-Induced Emission). Efekt ten polega na emisji spowodowanej agregacją cząsteczek, a więc jest to przeciwne zjawisko do ACQ. W momencie tworzenia się agregatów, a więc zwiększenia stężenia cząsteczek, następuje luminescencja. Wyróżnić można dwa podobne do siebie efekty, tj. wspomniany efekt AIE oraz AIEE (*ang.* Aggregation-Induced Emission Enhancement). Różnica polega na tym, iż dla związków wykazujących AIE w momencie agregacji wywołuje się zjawisko emisji, dla cząsteczek, które w roztworze wcale nie wykazywały fluorescencji. AIEE natomiast to efekt wzmocnienia emisji dla cząsteczek, które emitowały z roztworu, jednak znacznie słabiej. Efekt AIEE jest typowy dla układów, których fluorescencja jest znikoma w roztworze, natomiast wzrasta, gdy cząsteczki są blisko siebie, np. w stężonym roztworze, bądź osiąga najlepszy efekt w postaci ciała stałego, np. polikrystalicznej warstwy.<sup>124</sup> Mowa więc o korzystnej agregacji cząsteczek oraz ich silnej emisji w ciele stałym, co stanowi główne założenie wykorzystania organicznych materiałów w elektronice. Zarówno AIE jak i AIEE są wynikiem zahamowania rotacji wiązań, tj. C-C, C-N czy N-N, co powoduje zatrzymanie obrotów poszczególnych pozycji w układzie cząsteczki, a tym samym energia, której nie zużyto na rotacje, emituje w postaci światła. Zahamowanie wewnątrzcząsteczkowej rotacji znane jest jako efekt RIR (*ang.* Restriction of Intramolecular Rotations).<sup>125</sup> Przeciwnie do związku DDPD (**LII**) (Rys. 32), AIE ulegają związki, których rdzeń cząsteczki przypomina niepłaskie śmigła, co znacznie zmienia właściwości fotofizyczne cząsteczki. Przykładem może być HPS – heksafenylosilol, zawierający kilka pierścieni fenyłowych wokół rdzenia cząsteczki, które w roztworze mogą wykazywać swobodne ruchy wewnątrzcząsteczkowe. W stanie wzbudzonym energia jest wykorzystana na obroty pierścieni, a więc cząsteczki w stanie wzbudzonym mogą wracać do stanu podstawowego na sposób bezpromienisty. W momencie agregacji cząsteczek, zostaje zahamowana rotacja wiązań, a kształt śmigła pierścieni fenyłowych, nie pozwala na układanie się cząsteczek w postaci dysków i wzajemne przenikanie orbitali p. Ograniczone zostają oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  w tym układzie i energia zostaje wykorzystana na sposób promienisty, a więc obserwuje się fluorescencję cząsteczek. To właśnie efekt RIR jest odpowiedzialny za zjawisko AIE, blokując niepromienistą ścieżkę

---

<sup>124</sup> J. Luo, Z. Xie, J.W.Y. Lam, L. Cheng, B. Z. Tang, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem Commun.*, **2001**, 1740-1741

<sup>125</sup> J. Chen, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals*, John Wiley & Sons, London, **2013**

emisji, umożliwiając wykorzystanie energii w większości na sposób światła. Podobnie jak we wcześniejszym przykładzie, do związku HPS (LVI) rozpuszczonego w rozpuszczalniku organicznym, dodawano odpowiednie objętości wody, w której związek się nie rozpuszcza, wymuszając jego agregację (Rys. 35).<sup>126</sup> Dlatego też użycie odpowiedniego rozpuszczalnika również ma ogromne znaczenie na zjawiska zarówno ESIPT jak i AIE.<sup>127</sup>



Rys. 35. Zjawisko emisji indukowanej agregacją cząsteczek na przykładzie związku HPS.

Z punktu widzenia aplikacyjnego materiałów organicznych, oprócz wymienionych właściwości związanych ze strukturą chemiczną wpływających na efekty luminescencji, istotne są także właściwości związane z rozpuszczalnością cząsteczek w rozpuszczalnikach organicznych. Przygotowanie związku do utworzenia cienkiej warstwy wymaga jego dokładnego rozpuszczenia, aby otrzymać materiał dobrej jakości. Tutaj ponownie można zaznaczyć wpływ podstawników, który warunkuje tę zależność. Wprowadzanie motywów solubilizujących pozwala na wytworzenie odpowiednich materiałów (np. cienkich warstw) za pomocą najpopularniejszych metod rozpuszczalnikowych. Najczęściej wykorzystywane grupy solubilizujące to, m.in. długie, proste lub rozgałęzione łańcuchy alifatyczne, grupy aryloalifatyczne, bądź alkoksyalifatyczne.<sup>128,129,130</sup> Duże układy chromoforowe związków stosowanych w elektronice organicznej, bardzo często napotykają problem z rozpuszczalnością w momencie przygotowywania odpowiedniego materiału. Związki te zwykle występują w postaci krystalicznej, co nie jest pożądaną cechą. Problem ten pojawia się w momencie zastosowania technik rozpuszczalnikowych do produkcji cienkich warstw ciała stałego.

<sup>126</sup> Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, **2009**, 29, 4332-4353

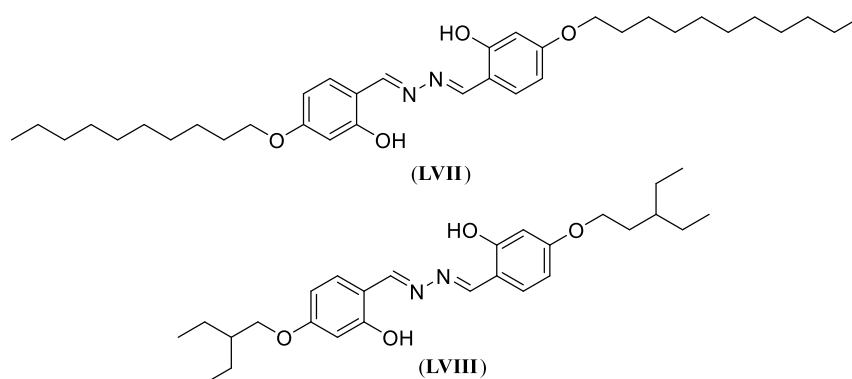
<sup>127</sup> K. Liu, M. Qin, Q. Shi, G. Wang, J. Zhang, N. Ding, H. Xi, T. Liu, J. Kong, Y. Fang, *Anal. Chem.*, **2022**, 94, 11151-11158

<sup>128</sup> H. A. Yemam, A. Mahl, J. S. Tinkham, J. T. Koubek, U. Greife, A. Sellinger, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 8921-8931

<sup>129</sup> Z. Chen, J. Zhang, M. Song, J. Yin, G.-A. Yu, S. H. Liu, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 326-329

<sup>130</sup> N. Inukai, T. Kawai, J. Yuasa, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 15159-15168

Wprowadzenie długich łańcuchów do układów aromatycznych znacznie zwiększa ich rozpuszczalność. Dzięki łatwej modyfikacji związków organicznych można odpowiednio wprowadzać oraz zmieniać długości łańcuchów w zależności od potrzeby i zastosowania. Zbyt krótkie łańcuchy wykazują małą zawadę steryczną, co może powodować występowanie oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  oraz mniejszą swobodę rotacji, co jest niekorzystnym dla efektu AIE. Z kolei zbyt długie łańcuchy sprzyjają swobodnym ruchom wewnątrzcząsteczkowym, jednak nadmierna ich elastyczność może utrudnić regularną organizację cząsteczek.<sup>131</sup> Często stosuje się także rozgałęzione łańcuchy, które charakteryzują się odmiennymi właściwościami względem swoich liniowych odpowiedników. Mogą one wpływać na zmianę temperatury topnienia, lepkość, czy gęstość.<sup>132</sup> Przykładem małych cząsteczkowych związków posiadających rozbudowane łańcuchy węglowe są azyny (**LVII**), (**LVIII**). Zostały one wykorzystane do produkcji diod OLED. W pracy porównywano zdolność do tworzenia cienkich filmów w zależności od długości łańcuchów alkoksylowych. Azyny posiadały symetrycznie rozmieszczone długie łańcuchy po obu stronach rdzenia cząsteczki. Otrzymane materiały wykorzystano następnie do produkcji diody OLED (Rys. 36).<sup>116</sup>

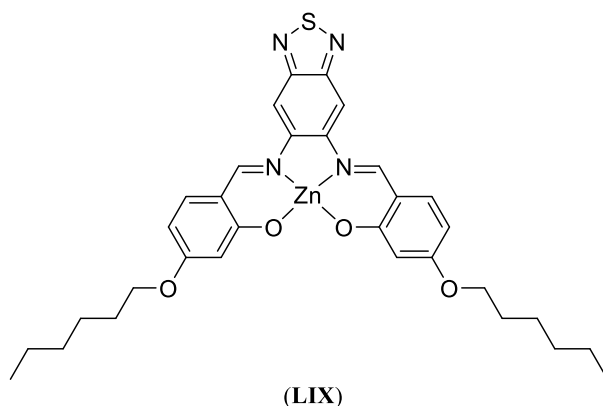


Rys. 36. Związki organiczne posiadające rozbudowane łańcuchy alifatyczne na przykładzie azyn.

W celu poprawy rozpuszczalności, łańcuchy alifatyczne wprowadzono także do pierścieni salicylowych, tworzących duże planarne kompleksy cynku oparte na  $\pi$ -skoniugowanym ligandzie salenowym/salicylowym (**LIX**). Związki te wykazywały bogate właściwości emisyjne oraz mechanochromatyczne (Rys. 37).

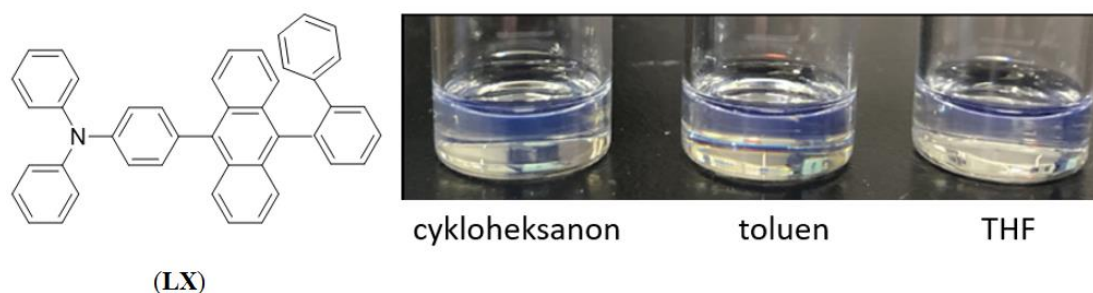
<sup>131</sup> Y. Wang, G. Li, J. Zhang, Y. Jia, P. Pandey, S. Yang, *Dyes Pigm.*, **2020**, *174*, 108025

<sup>132</sup> M. J. Hollamby, T. Nakanishi, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 6178



Rys. 37. Związek organiczny posiadający rozbudowane łańcuchy alifatyczne.

Nie zawsze rozpuszczalnością kierują jedynie długie łańcuchy alifatyczne. W jednej z pracy opisano pochodne antracenu rozbudowane o dodatkowe podstawniki aromatyczne, w celu poprawienia rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego antracenu, będące alternatywą do tradycyjnie wprowadzanych grup alkilowych. Wysoka krystaliczność związków antracenu, wynikająca z dużej  $\pi$ -planarnej struktury, znacznie utrudnia postęp w rozwoju technik opartych na roztworach. Zastosowano strategię wprowadzenia do cząsteczki (LX) *ortho*-bifenylem (Rys. 38), która okazała się być skuteczna w realizacji poprawienia rozpuszczalności. W tej pracy opracowano dwa rodzaje wielofunkcyjnych pochodnych antracenu, które wykazały wysoką rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak toluen, tetrahydrofuran czy cykloheksanon, które są powszechnie stosowane w procesie powlekania obrotowego.<sup>133</sup>



Rys. 38. Struktura związku (LX) z wprowadzonym *ortho*-bifenylem, wpływającym na jego rozpuszczalność.

Dobór odpowiednich grup alifatycznych wpływa nie tylko na rozpuszczalność, ale także na przewodnictwo elektryczne. Ogólna zasada mówi, iż zwiększanie łańcuchów alifatycznych poprzez dodawanie kolejnych atomów węgla w łańcuchu, zwiększa przewodnictwo elektryczne

<sup>133</sup> T. Noda, H. Sasabe, T. Owada, R. Sugiyama, A. Arai, K. Kumada, H. Tsuneyama, Y. Saito, J. Kido, *Chem. Plus Chem.*, **2022**, 87

dzięki redukcji przerwy elektro-optycznej.<sup>134</sup> Dodatkowo, obecność długich, rozgałęzionych łańcuchów umożliwia tworzenie się wysoce zorganizowanych układów cząsteczkowych.

---

<sup>134</sup> R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1, 70-72

### **Rozdział 3. Techniki wytwarzania cienkich warstw półprzewodzących**

Współczesna produkcja wyświetlaczy OLED generuje ogromne nakłady finansowe. Tradycyjne wyświetlacze OLED, które dotychczas otrzymuje się na dużą skalę, wciąż niosą za sobą duże koszty produkcji. Jest to spowodowane wyborem metody wytwarzania cienkich warstw ciała stałego. Zwykle stosuje się techniki naparowywania próżniowego generujące największe koszty w porównaniu z innymi technikami. Jest to związane z właściwościami związków organicznych. Często naparowywanie próżniowe jest jedyną właściwą techniką tworzenia warstw, z uwagi na słabą rozpuszczalność, czy dużą wrażliwość materiałów organicznych na tlen lub wodę. Dynamicznie rozwijająca się technologia z zakresu elektroniki organicznej dąży do optymalizacji kosztów związanych z produkcją urządzenia, przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej jakości i wydajności produktu. Z tego powodu pożądane są techniki, które w łatwy i stosunkowo niedrogi sposób pozwolą otrzymać cienkie filmy o podobnych bądź lepszych właściwościach. Otrzymanie cienkiej, jednolitej warstwy o dobrej jakości jest kluczowym warunkiem dla wytworzenia sprawnego urządzenia elektroniki organicznej. Pierwszą istotną kwestią jest dobór optymalnej techniki wytwarzania warstw, w zależności od właściwości danego materiału. Ważne czynniki wpływające na jej wybór to, m.in. lepkość, lotność czy rozpuszczalność. Do głównych metod wytwarzania warstw zaliczyć można techniki roztworowe oraz naparowywanie próżniowe.<sup>80,135</sup>

#### **3.1. Techniki roztworowe**

Spośród wielu technik nakładania warstw na podłoża, stosunkowo proste, niosące niewielkie koszty, są techniki rozpuszczalnikowe. Problemy, z którymi należy się zmierzyć przy okazji metod roztworowych, związane są zwykle ze słabą rozpuszczalnością związków organicznych oraz ich tendencją do krystalizacji, a także słabą morfologią otrzymanej warstwy. Istotą technik rozpuszczalnikowych jest przygotowanie próbki danego materiału rozpuszczając go w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie naniesienie roztworu na odpowiednie podłoże

---

<sup>135</sup> J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539



według wybranej metody. Do technik rozpuszczalnikowych zalicza się, m.in. drukowanie atramentowe, spin-coating, doctor-blading, dip-coating czy najprostszą- drop-casting.<sup>136,137</sup>

### 3.1.1. Drukowanie

Drukowanie cieszy się dużą popularnością w obszarze elektroniki organicznej zarówno w badaniach naukowych, jak i w przemyśle. Jest to jedna z najbardziej innowacyjnych technik roztworowych. Połączenie materiałów półprzewodnikowych oraz technologii druku umożliwia produkcję urządzeń i systemów elektronicznych o dużej powierzchni.<sup>138,139</sup> Najczęściej znajduje zastosowanie do nadruku warstw aktywnych wykorzystywanych w produkcji wielkoformatowych urządzeń, takich jak na przykład elastyczne wyświetlacze<sup>140</sup>, ekrany OLED<sup>141</sup>, czy czujniki.<sup>142</sup> Procesy tworzenia tych urządzeń za pomocą drukowania charakteryzują się wysoką wydajnością oraz powtarzalnością odtwarzania. Wysokiej technologii drukarki posiadają oprogramowanie, które umożliwia zaprojektowanie nadruku. Dzięki specjalnym głowicom odpowiednio przygotowany materiał nanoszony jest na podłoża w sposób bardzo precyzyjny. Jak w przypadku każdej z technik rozpuszczalnikowych, kluczowym elementem w procesie tworzenia warstw jest odpowiednie przygotowanie próbek. Dobrze rozpuszczony materiał musi być klarowny, aby otrzymać najlepszej jakości nadruk.<sup>143</sup> Technologii drukowania jest wiele. Są one dobierane dla konkretnego materiału pod względem wielu czynników, m.in. właściwości materiału organicznego, kształtu powierzchni czy rodzaju i wielkości podłoża. Do najbardziej popularnych rodzajów druku zaliczyć można druk atramentowy, zwany „ink-jet printing”, gdzie wykorzystywane są drukarki strumieniowe

---

<sup>136</sup> F. Villani, P. Vacca, G. Nenna, O. Valentino, G. Burrasca, T. Fasolino, C. Minarini, D. D. Sala, *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*, 13398

<sup>137</sup> J. P. J. Markham, S.-C. Lo, S.W. Magennis, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 2645

<sup>138</sup> J. Perelaer, P. J. Smith, D. Mager, D. Soltman, S. K. Volkman, V. Subramanian, J. G. Korvink, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 8446–8453

<sup>139</sup> B. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S. I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J.A. Rogers, J.A. Lewis, *Science*, **2009**, *323*, 1590-1593

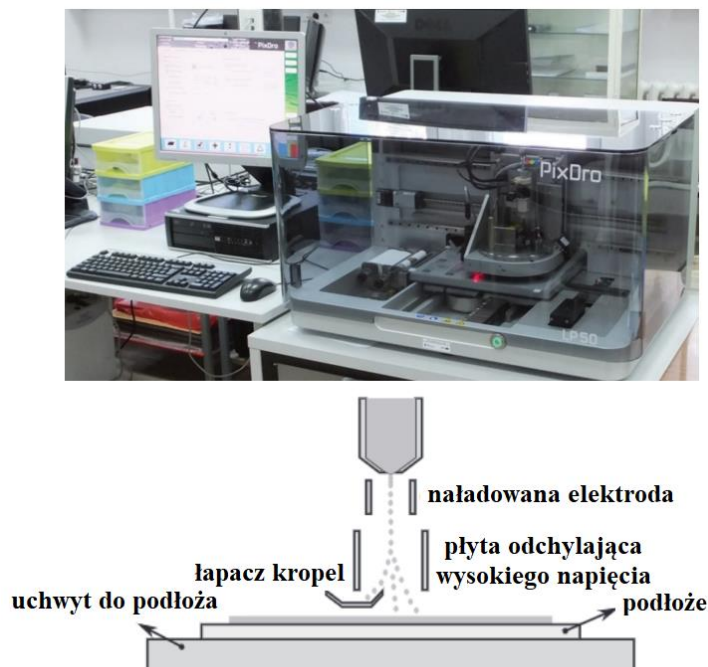
<sup>140</sup> M. Noda, N. Kobayashi, M. Katsuhara, A. Yumoto, S. Ushikura, R. Yasuda, N. Hirai, G. Yukawa, I. Yagi, K. Nomoto, T. Urabe, *J. Soc. Inf. Display*, **2011**, *19*, 316-322

<sup>141</sup> C. Amruth, B. Łuszczynska, M. Z. Szymański, J. Ulański, K. Albrecht, K. Yamamoto, *Org. Electron.*, **2019**, *74*, 218-227

<sup>142</sup> T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguch, T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2005**, *102*, 12321-12325

<sup>143</sup> S. Ogawa, *Organic Electronics Materials and Devices, Organic Light-Emitting Diodes*, **2015**, 139

wyposażone w specjalne głowice natryskowe z dyszami (Rys. 39). Głowice sterowane są przez komputer, który w odpowiednim momencie wysyła sygnał, aby atrament został zaaplikowany.<sup>144,145</sup>



Rys. 39. Drukarka strumieniowa do nadruku ścieżek przewodzących<sup>146</sup> oraz proces tworzenia się nadruku za pomocą techniki „ink-jet printing”.<sup>147</sup>

Przykładów wykorzystania technik druku atramentowego w literaturze jest wiele. Obejmują one zarówno małowcząsteczkowe związki organiczne, jak i polimery. Znanym polimerem często wykorzystywanym jako warstwa aktywna nanoszona metodą druku jest „super yellow” (XXVII), wspomniany już w tej pracy (Rys. 24).<sup>148</sup> Produkcja wysokowydajnych OLED-ów wykorzystuje innowacyjne techniki druku także do tworzenia cienkich warstw aktywnych z cząsteczek o mniejszej masie cząsteczkowej. W jednej z pracy skupiono się na wytworzeniu

---

<sup>144</sup> S. Khadzhynova, S. Jakucewicz, *Sposoby drukowania cyfrowego*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, **2016**

<sup>145</sup> L. Marciniak, A. Pieczonka, M. Rachwalski, *Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe*, **2021**, ISBN 978-83-958175-6-4

<sup>146</sup> G. Tomaszewski, J. Potencki, M. Dudek, *Druk strumieniowy jako metoda wytwarzania elastycznych obwodów drukowanych*, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów, **2015**

<sup>147</sup> I. Verboven, W. Deferme, *Prog. Mater. Sci.*, **2021**, *118*, 100760

<sup>148</sup> C. Amruth, M. Z. Szymański, B. Łuszczynska, J. Ulański, *Reports*, **2019**, *9*, 8493

warstwy aktywnej w układzie gość/gospodarz wykorzystując odpowiednie materiały organiczne. Przygotowany roztwór mieszaniny związków badano pod kątem właściwości i stabilności. Sprawdzano również formowanie się kropeł atramentu, co miało wpływ na rozdzielczość oraz układanie się materiału na podłożu. Autorzy pracy wykonali warstwę emisyjną oraz elastyczne diody OLED o różnych, zaprojektowanych wcześniej wzorach (Rys. 40). Urządzenia wykazywały wysokie wydajności kwantowe.<sup>149</sup>



Rys. 40. Elastyczne diody OLED z nadrukiem Einsteina oraz tekstem „OLED” w dwóch różnych pozycjach zginania.

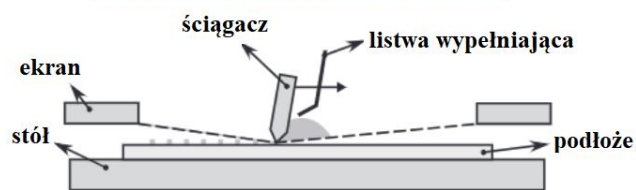
Inne technologie druku to „screen printing”, czyli tak zwany sitodruk oraz „pad printing”. Sitodruk to stosunkowo prosta i tania technika. Wykorzystuje ona specjalne siatki w celu przenoszenia atramentu na podłoże oraz szablony, które nakładane są na sito. Tworzenie materiałów organicznych techniką „screen printing” wykonywane jest za pomocą sitodrukarki (Rys. 41).<sup>150</sup> Mimo, iż technika ta jest dość prosta, wymaga pewnej wprawy oraz optymalizacji wielu czynników, takich jak wielkość oczek sita, kąt i nacisk, prędkość drukowania, lepkość nanoszonego materiału. Jest jednak sporadycznie wykorzystywana w elektronice organicznej do produkcji diod OLED.<sup>151,152</sup>

<sup>149</sup> C. Kant, S. Mahmood, M. Katiyar, *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8, 2201514

<sup>150</sup> M. Prokopiuk vel Prokopowicza, A. Tomiczek, A. Drygała, *Nanoszenie elektrod ogniwa słonecznego metodą sitodruku i ich wypalanie*, Politechnika Śląska, Gliwice, **2014**

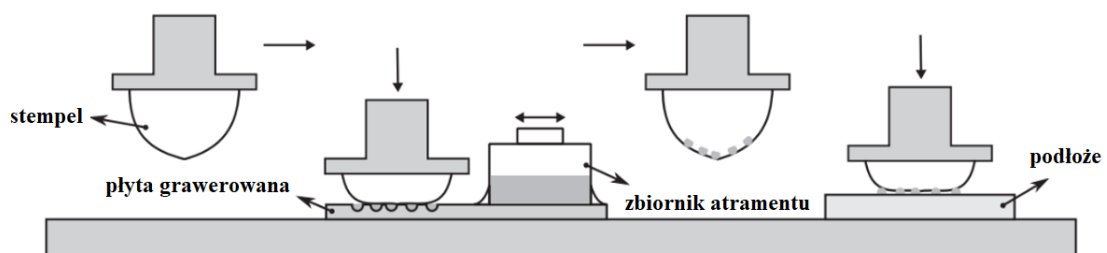
<sup>151</sup> D. Pardo, G. Jabbour, *Adv. Mater.*, **2000**, 17, 1249-1252

<sup>152</sup> D. H. Lee, J. S. Choi, H. Chae, C. H. Chung, S. M. Cho, *Curr. Appl. Phys.*, **2009**, 9, 161-164



Rys. 41. Sitodrukarka<sup>148</sup> oraz proces tworzenia się nadruku za pomocą techniki „screen printing”.<sup>147</sup>

Większość technik nanoszenia warstw jest ograniczona do sztywnych i planarnych podłoży, co w przypadku kolejnej technologii druku- „pad printing”, nie jest warunkiem koniecznym. Technika ta może wytwarzać warstwy na podłożach wklęsłych bądź wypukłych.<sup>153,154</sup> W technice tej wzór oraz warstwa nanoszonego roztworu przenoszona jest na podłoże za pomocą stempla z gumy silikonowej (Rys. 42).



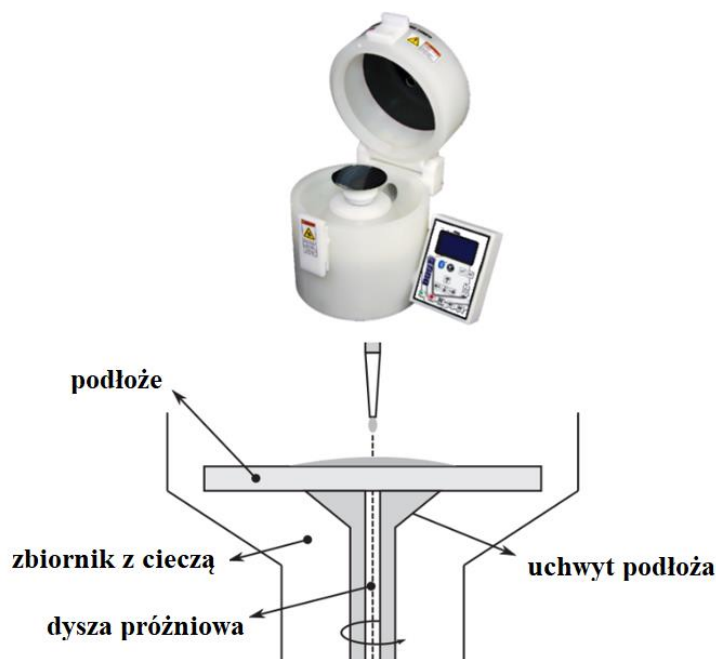
Rys. 42. Proces tworzenia się nadruku za pomocą techniki „pad printing”.<sup>147</sup>

<sup>153</sup> P. Hahne, E. Hirth, I. E. Reis, K. Schwichtenberg, W. Richtering, F. M. Horn, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, 65, 399-407

<sup>154</sup> F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, 93, 484-490

### 3.1.2. Powlekanie obrotowe (*ang.* Spin-coating)

Jedną z najczęściej stosowanych technik roztworowych osadzania cienkich warstw jest spin-coating, zwana również techniką wirującego podłoża.<sup>155</sup> Pozwala ona otrzymać nawet bardzo cienkie warstwy od kilku nm do kilku  $\mu\text{m}$ , jednak najczęściej stosowana jest do otrzymywania warstw o grubości 10-100 nm. Technika ta wykorzystuje ruch wirowy, który pozwala jednolicie pokryć podłoże danym materiałem. Płaskie podłoże pod niewielkim ciśnieniem umieszcza się w środku urządzenia- powlekacza obrotowego (Rys. 43) i niewielką ilość ciekłego materiału nanosi się na środek wirującego podłoża do momentu pokrycia całej powierzchni. Po zoptymalizowaniu odpowiednich parametrów, takich jak czas i szybkość wirowania oraz przyspieszenie, uchwyt z podłożem zaczyna się obracać. Pod wpływem działającej siły dośrodkowej i napięcia powierzchniowego tworzy się cienki, jednolity film, a większość rozpuszczalnika odparowuje w trakcie wirowania. Odpowiednio dobrane parametry pozwalają otrzymać warstwę o danej grubości.



Rys. 43. Powlekacz obrotowy oraz proces tworzenia się warstwy za pomocą techniki spin-coating.<sup>147</sup>

<sup>155</sup> P. M. Martin, Handbook of deposition technologies for films and coatings. *Science, applications and technology*, Elsevier, 2010

Najważniejszym elementem w tej technice, podobnie jak w innych technikach roztworowych, jest przygotowanie próbki o odpowiednio dobranym stężeniu, aby uzyskać warstwy o pożądanym parametrach, a także w celu uzyskania dobrze rozpuszczonego materiału. Technika spin-coating jest szeroko stosowana w elektronice organicznej do tworzenia cienkich warstw aktywnych półprzewodników organicznych.<sup>156</sup> Przykładem związków, których warstwy zostały uzyskane poprzez powlekanie obrotowe są polimery wykorzystywane w urządzeniach elektroniki organicznej<sup>157</sup> stosowane, np. jako elementy budowy ogniw słonecznych.<sup>158</sup> Literatura przedstawia również całą bibliotekę małocząsteczkowych związków nanoszonych z wykorzystaniem techniki spin-coating. Często są to związki tworzące warstwy emisyjne w diodach OLED.<sup>116,159</sup> Mimo szerokiego zastosowania tej techniki, spin-coating posiada jednak kilka słabszych stron związanych, m.in. z dużym zużyciem materiału czy ograniczoną możliwością kontrolowania grubości tworzonych warstw.<sup>85</sup>

### 3.1.3. Technika listwy zbierającej (*ang. Doctor-blading*)

Technika roztworowa doctor-blading umożliwia powlekanie materiałów o dużej powierzchni. Wykorzystuje ona urządzenie wyposażone w ostrze, które przesuwane liniowo po podłożu na odpowiedniej wysokości, na którym naniesiono niewielką objętość cieczy, zbiera nadmiar materiału, zostawiając cienki film pomiędzy ostrzem a podłożem (Rys. 44). Grubość warstwy można kontrolować, gdyż jest zależna od odległości pomiędzy listwą zgarniającą a podłożem. Dodatkowo parametrem kontrolującym grubość warstwy jest także ciśnienie słupa cieczy.<sup>160</sup> Technika ta również wykorzystywana jest dla wielowarstwowych i wielkopowierzchniowych urządzeń elektroniki organicznej, np. diod OLED czy ogniw słonecznych.<sup>161</sup>

---

<sup>156</sup> M. Kumar, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, P. Sleczkowski, B. Luszczynska, L. Pereira, *The J. Phys. Chem.*, **2020**, *124*, 21935-21947

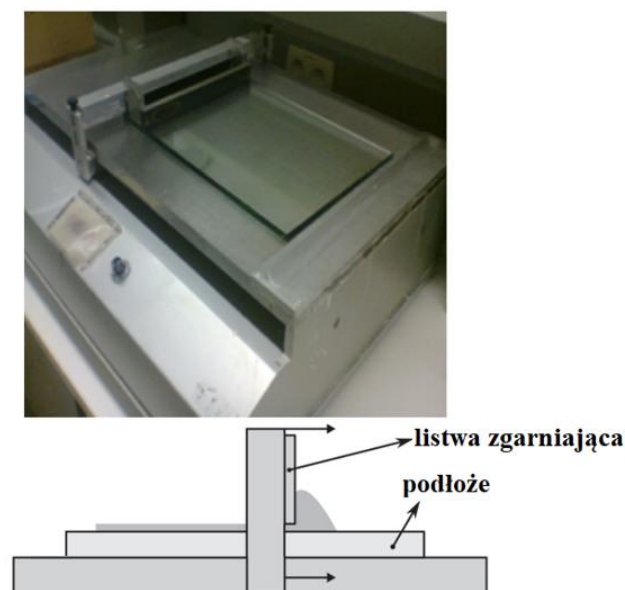
<sup>157</sup> P. Y. Ho, H. Komber, K. Horatz, T. Tsuda, S. C. B. Mannsfeld, E. Dmitrieva, O. Blacque, U. Kraft, H. Sirringhaus, F. Lissel, *Polym. Chem.*, **2020**, *11*, 472-479

<sup>158</sup> A. R. Murad, A. Iraqi, S. B. Aziz, S. N. Abdullah, M. A. Brza, *Polymers*, **2020**, *12*, 2627

<sup>159</sup> 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, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 10700-10708

<sup>160</sup> F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, **2009**, *93*, 394-412

<sup>161</sup> C. Y. Chen, *J. Appl. Phys.*, **2011**, *9*, 110



Rys. 44. Urządzenie do tworzenia warstw techniką doctor-blading oraz proces tworzenia się warstwy za pomocą tej techniki.<sup>147</sup>

Porównując tę technikę do poprzedniej, wirującego podłoża, jest ona mniej precyzyjna, jednak zużywa zdecydowanie mniej materiału organicznego. Pozostały materiał, który został ściągnięty podczas procesu, można wykorzystać ponownie. Jest ona wciąż wykorzystywana do produkcji, np. ogniw słonecznych.<sup>162</sup>

### 3.1.4. Technika zanurzeniowa (*ang.* Dip-coating)

Kolejną techniką roztworową jest dip-coating. Jest to prosta i niedroga technika powlekania zanurzeniowego stosowana zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych. Metoda ta również opiera się na nanoszeniu materiału rozpuszczonego w rozpuszczalniku na powierzchnie podłoża. Podłoże, które ma zostać pokryte, zanurzane jest w roztworze, a następnie po adsorpcji materiału, wyciągane ze stałą prędkością. Nadmiar cieczy ocieka z podłoża, a rozpuszczalnik samoistnie odparowuje (Rys. 45). Proces prowadzony jest w kontrolowanych warunkach temperatury. W przypadku dip-coatingu parametrami warunkującymi przebieg procesu, są m.in. czas trwania zanurzenia, szybkość, czy kąt wynurzania, gęstość i lepkość ciekłego materiału oraz rodzaj podłoża. Czynniki te wpływają

<sup>162</sup> G. Ji, Z. Wenchao, W. Junfeng, Y. Lingpeng, H. Yunfei, L. Qun, Y. Shangfeng, H. Jianhui, M. Chang-Qi, *J. Mater. Chem.*, **2019**, 7, 212-220

także na grubość otrzymanej warstwy.<sup>163</sup> Zaletą techniki jest możliwość powlekania nieregularnych powierzchni, posiadających, np. otwory czy wypustki. Technika dip-coating szeroko wykorzystywana jest w elektronice organicznej, np. do produkcji warstw aktywnych ogniw słonecznych,<sup>164</sup> czy fosforescencyjnych organicznych włókien emitujących światło.<sup>165</sup>



Rys. 45. Urządzenie do tworzenia warstw techniką dip-coating oraz proces tworzenia się warstwy za pomocą techniki dip-coating.<sup>147</sup>

### 3.1.5. Technika nanoszenia kropli (*ang.* Drop-casting)

Kolejna technika roztworowa, zwana metodą kropli to drop-casting. Jest to jedna z najprostszych metod stosowana zwykle w warunkach laboratoryjnych.<sup>166</sup> Pozwala w szybki sposób określić predyspozycje materiału organicznego do wytwarzania warstw. Warstwy otrzymane tą techniką są jednak dużo grubsze i nie ma możliwości kontrolowania tego procesu. Mogą osiągać grubość nawet setek mikrometrów. Drop-casting polega na nasieniu rozpuszczonego materiału na podłoże poprzez naniesienie kropli. Kropla materiału rozlewa się

<sup>163</sup> M. A. Butt, *Coatings*, **2022**, *12*, 1115

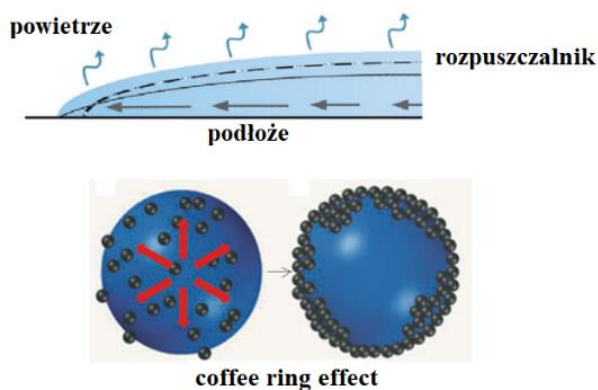
<sup>164</sup> M. Shirvani, L. Naji, *Mater. Chem. Phys.*, **2021**, *259*, 124064

<sup>165</sup> Y. H. Hwang, S. Kwon, J. B. Shin, H. Kim, Y. H. Son, H. S. Lee, B. Noh, M. Nam, K. C. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*, 2009336

<sup>166</sup> P. Balczewski, A. Bodzioch, *Chemik*, **2012**, *66*, 11-20



swobodnie, a następnie poprzez odparowanie rozpuszczalnika tworzy się cienka warstwa ciała stałego. Korzystne jest powolne odparowywanie, zatem zwykle stosuje się rozpuszczalniki wysokowrzące. Ta prosta metoda mimo, iż jest pomocna w laboratorium, nie jest zwykle stosowana na skalę przemysłową. Towarzyszy jej często efekt zwany „coffee ring effect” (Rys. 46).<sup>167</sup> W momencie odparowywania rozpuszczalnika z cieńszej warstwy na brzegach kropli, w wyniku działania sił kapilarnych, roztwór ze środka przemieszcza się na brzegi tworząc grubszy pierścień.<sup>168</sup>



Rys. 46. Proces tworzenia się warstwy za pomocą techniki drop-casting oraz schemat przedstawiający „coffee ring effect”.<sup>170</sup>

Dla wszystkich technik roztworowych niezwykle istotną kwestią jest dobór rozpuszczalnika organicznego, w którym rozpuszcza się dany materiał. Pożądane są rozpuszczalniki wysokowrzące, aby w czasie odparowywania, cząsteczki miały czas na samoorganizację w warstwie. Szybkość odparowania rozpuszczalnika kieruje procesem powstawania warstwy. Dodatkowo, ze względu na właściwości każdego ze związków organicznych, metoda rozpuszczalnikowa dobierana jest indywidualnie.

<sup>167</sup> Technologia cienkich warstw, Instrukcja do ćwiczenia TCW-1, Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, Łódź, 2012

<sup>168</sup> R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature*, 1997, 389, 827-829

### 3.2. Naparowywanie próżniowe

Naparowywanie próżniowe jest jedną z najczęściej stosowanych metod wytwarzania warstw, głównie w elektronice organicznej.<sup>169,170,171</sup> Mimo, iż nie jest to najprostsza metoda i w porównaniu z technikami roztworowymi, niesie za sobą dość duże nakłady finansowe, wciąż wykorzystywana jest na dużą skalę.<sup>172</sup> Technika ta zaliczana jest do fizycznych procesów osadzania próżniowego PVD (*ang.* Physical Vapour Deposition), tzn. takich, w których zachodzą jedynie zjawiska fizyczne, a nie reakcje chemiczne. Umożliwia ona wytworzenie warstw, np. ze związków organicznych w postaci ciała stałego, wykazujących odpowiednią lotność oraz dużą stabilność termiczną. Technika ta jest istotna dla związków charakteryzujących się słabą rozpuszczalnością. Proces naparowywania próżniowego polega na zmianie stanu skupienia nanoszonego materiału z postaci ciała stałego do fazy gazowej poprzez odpowiednio wysoką temperaturę w warunkach wysokiej próżni. Następnie cząsteczki osadzają się na chłodnym podłożu tworząc warstwę. W przypadku tej techniki możliwe jest dokładne kontrolowanie grubości tworzącej się warstwy, za sprawą specjalnej aparatury. Urządzenie to posiada miernik z czujnikiem, pozwalający dokładnie określić grubość warstw (Rys. 47).<sup>173</sup>

---

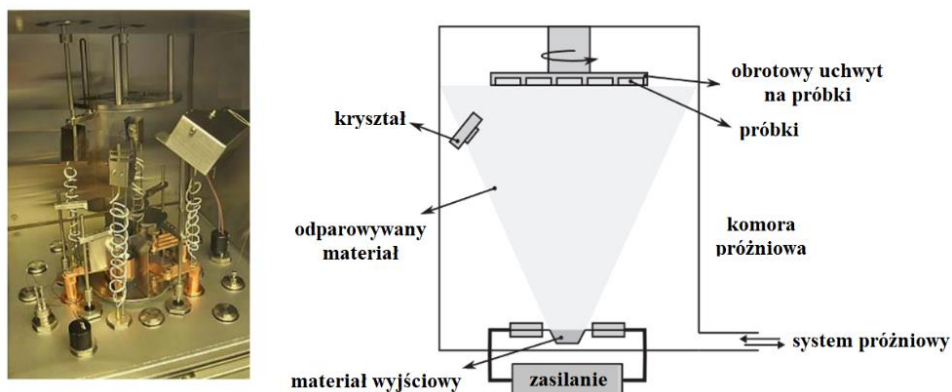
<sup>169</sup> E. V. Verbitskiy, Y. A. Kvashnin, P. I. Bogdanov, M. V. Medvedeva, T. S. Svalova, A. N. Kozitsina, L. G. Samsonova, K. M. Degtyarenko, D. V. Grigoryev, A. E. Kurtcevich, R. M. Gadirov, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Dyes Pigm.*, **2021**, *187*, 109124

<sup>170</sup> F. Huang, H. Liu, X. Li, S. Wang, *J. Chem. Eng.*, **2022**, *427*, 131356

<sup>171</sup> B. Sunga, C. W. Joob, J. C. Yangd, A. Gasonooe, S. W. Wooa, J. H. Lee, S. Park, J. Lee, *J. Inf. Disp.*, **2023**, *24*, 71-79

<sup>172</sup> H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B. K. Choi, P. S. Ahn, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 093512

<sup>173</sup> J. Adamczewska, *Procesy Technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*, WNT, Warszawa, **1980**



Rys. 47. Napyłarka próżniowa oraz proces tworzenia się warstwy za pomocą techniki naporowywania próżniowego.<sup>147</sup>

Opisane powyżej techniki są to najpopularniejsze metody wykorzystywane do wytwarzania cienkich warstw ciała stałego w elektronice organicznej. Stosowane są zarówno na skalę laboratoryjną do produkcji mniejszych prototypów urządzeń, jak i na skalę przemysłową. Nie wszystkie z nich są jednak odpowiednie do produkcji na dużą skalę ze względu na ich pewne ograniczenia. Najbardziej wymagające i kosztowne są techniki naporowywania próżniowego. Wymagają one specjalnych warunków oraz wykorzystania drogiej, skomplikowanej w obsłudze aparatury. Z tego względu, coraz częściej próbuje się optymalizować koszty skupiając się na tańszych technikach. Wiele jednak zależy od materiału organicznego, który ostatecznie wpływa na wybór danej techniki. Już w momencie projektowania związków chemicznych pod kątem ich zastosowań aplikacyjnych, odpowiednio przewiduje się zachowania cząsteczek analizując ich strukturę chemiczną oraz właściwości.

# CZEŚĆ BADAWCZA

## Wprowadzenie

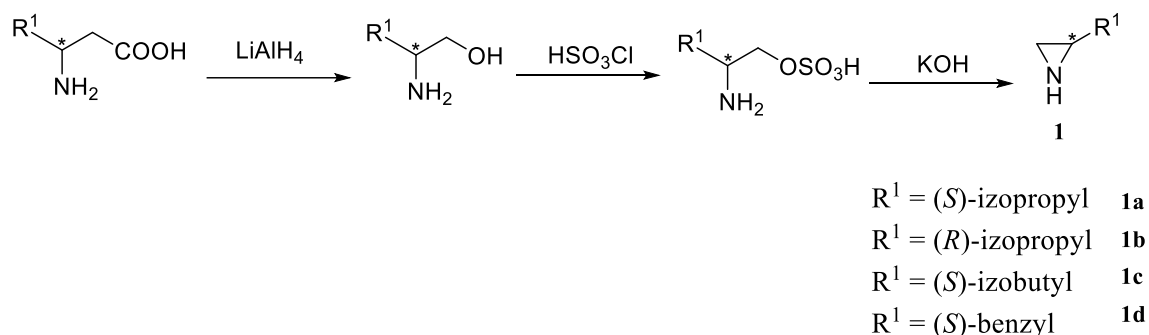
Jak wykazano w części literaturowej, zarówno synteza asymetryczna, jak i elektronika organiczna stanowią ważne obszary chemii organicznej, które wciąż cieszą się dużym zainteresowaniem. W mojej rozprawie doktorskiej postanowiłam połączyć obie te dziedziny, sukcesywnie realizując cel założonej pracy doktorskiej. Celem pracy było otrzymanie małowymiarowych związków organicznych, pochodnych hydrazidów kwasów karboksylowych, posiadających silne właściwości luminescencyjne. Do ich syntezy zaplanowano wykorzystanie chiralnych ligandów z ugrupowaniem azirydynowym, które miały posłużyć jako katalizatory w reakcjach sprzęgania krzyżowego w syntezie prekursorów-modyfikowanych aldehydów. Dodatkowym celem było otrzymanie związków organicznych, posiadających predyspozycje do wytwarzania cienkich, jednolitych warstw ciała stałego z możliwością dalszego ich wykorzystania w elektronice organicznej.

W pierwszej części pracy skupiłam się na syntezie półproduktów potrzebnych do otrzymania związków docelowych, otrzymanych na drodze reakcji sprzęgania krzyżowego. W celu poprawy efektywności układu katalitycznego do reakcji wprowadziłam chiralne ligandy, pochodne azirydyn. Bazując na literaturze zaobserwowałam, że chiralne ligandy, zwykle te komercyjnie dostępne, wykorzystywane były również w klasycznych, nieasymetrycznych reakcjach, np. sprzęgania krzyżowego.<sup>45</sup> Okazało się, iż wykazują one dużą aktywność, znacznie poprawiając wydajność reakcji. Łatwy dostęp do stosunkowo tanich substratów, takich jak na przykład chiralne aminokwasy, pozwolił mi w prosty sposób otrzymać szereg ligandów. Opierając się na doświadczeniu Zespołu, w którym pracuję, postanowiłam połączyć syntezę asymetryczną z syntezą luminescencyjnych układów, potencjalnie mogących znaleźć zastosowanie jako aktywne materiały elektroniki organicznej. Jako związki docelowe wybrałam hydrazony hydrazidowe, pochodne kwasu salicylowego. Wyboru tych związków dokonałam w oparciu o literaturę, gdzie podobne układy okazały się być obiecującymi materiałami dla organiki elektronicznej<sup>116</sup> oraz na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych. Dodatkowo, właściwości katalityczne otrzymanych chiralnych ligandów wykorzystałam także w testowych reakcjach asymetrycznych.

## Rozdział 4. Synteza i badanie aktywności katalizatorów w wybranych reakcjach chemicznych

### 4.1. Synteza ligandów azirydino-imino-fosfinowych

Punktem wyjściowym moich badań była synteza chiralnych ligandów azirydino-imino-fosfinowych, które stanowiły podstawę pierwszej części pracy. Otrzymanie chiralnych ligandów wiązało się z kilkuetapową syntezą. Moim pierwszym zadaniem było otrzymanie azirydiny o określonej konfiguracji, wychodząc z odpowiedniego aminokwasu. Tę ścieżkę syntezy uznałam za właściwą, z uwagi na łatwy, a przede wszystkim stosunkowo tani dostęp do naturalnych, chiralnych aminokwasów, w porównaniu z ich racemicznymi odpowiednikami. Jednym z powodów wyboru chiralnych ligandów azirydino-imino-fosfinowych był chociażby aspekt ekonomiczny oraz nieskomplikowana synteza. Chiralną azirydynę typu **1** otrzymałam w oparciu o modyfikowaną syntezę Wenkera (Schemat 15), która polega na redukcji odpowiedniego aminokwasu, przekształceniu otrzymanego aminoalkoholu w siarczan, a następnie jego cyklizację w warunkach zasadowych.<sup>174</sup>

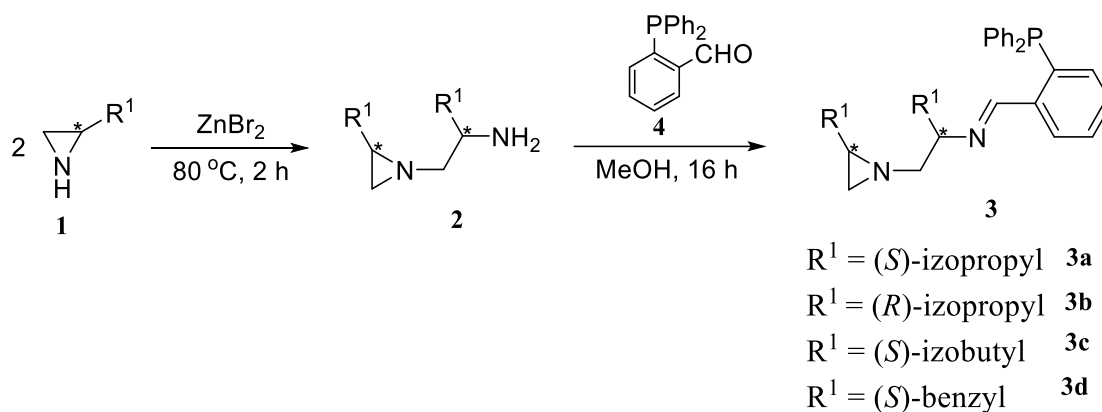


Schemat 15. Ścieżka syntezy azirydiny.

Następnie z wykorzystaniem bromku cynku jako katalizatora otrzymałam 1-(2-aminoalkilo)azirydiny **2** w wyniku selektywnego otwarcia pierścienia azirydiny.<sup>175</sup> Ostatni etap prowadził do końcowych produktów - ligandów azirydino-imino-fosfinowych **3**, w reakcji z odpowiednim aromatycznym aldehydem **4** posiadającym grupę fosfinową, tj. 2-(difenylofosfino)benzaldehydem. Optycznie czyste iminy uzyskałam z wysokimi wydajnościami reakcji, powyżej 90% (Schemat 16).

<sup>174</sup> X. Li, N. Chen, J. Xu, *Synthesis*, **2010**, 20, 3423-3428

<sup>175</sup> A. M. Pieczonka, E. Misztal, M. Rachwalski, S. Leśniak, *Arkivoc*, **2017**, ii, 223-234



Schemat 16. Ścieżka syntezy ligandów azirydino-imino-fosfinowych.

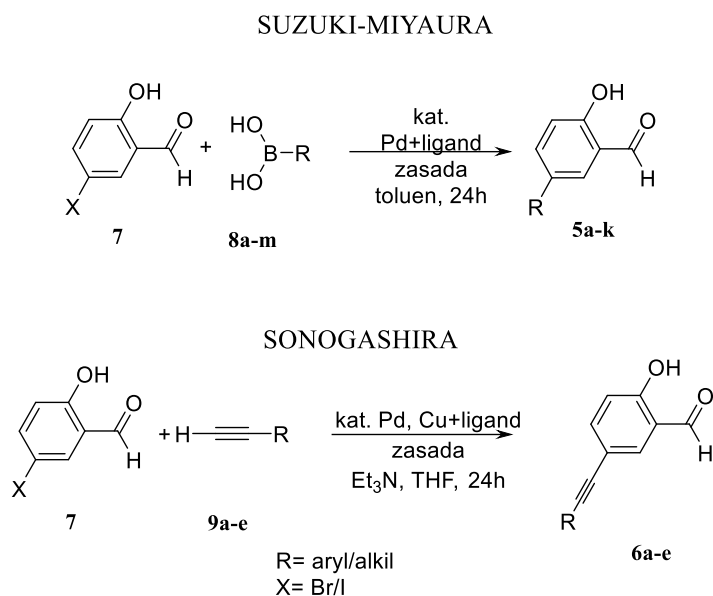
Syntezę ligandów opisano w pracy umieszczonej w czasopiśmie *Catalysts* **2021**, której jestem współautorem.<sup>176</sup>

#### 4.1.1. Aktywność ligandów azirydino-imino-fosfinowych w wybranych reakcjach sprzężenia krzyżowego. Synteza modyfikowanych pochodnych aldehydu kwasu salicylowego

Synteza odpowiednio podstawionych aldehydów, jako związków wyjściowych, stanowiła niezwykle istotną część moich badań. Według założonego celu, końcowe produkty powinny wykazywać ściśle określone właściwości, aby finalnie przeprowadzić badania materiałowe i móc potencjalnie wykorzystać je jako aktywne warstwy w elektronice organicznej. Z tego względu, aby dysponować dużym wachlarzem syntetycznych możliwości tworzenia nowych układów, skupiłam się na otrzymaniu całej biblioteki modyfikowanych aldehydów, jako jednych z substratów do tworzenia luminescencyjnych hydrazonów hydrazydowych. Chcąc rozbudować hydrazonowy rdzeń cząsteczek, już na tym etapie zaplanowałam strukturę tworzących ich półproduktów, m.in. aldehydów. W tym celu wprowadzałam różne podstawniki, aby zbadać i porównać ich wpływ na cały szereg właściwości, takich jak na przykład rozpuszczalność czy intensywność luminescencji. Właściwości te są decydującym czynnikiem kwalifikującym aplikacyjne zastosowanie materiałów w elektronice organicznej. Aby otrzymać  $\pi$ -rozbudowane układy, co jest korzystne z punktu widzenia właściwości luminescencyjnych, skupiłam się na syntezie związków z dużym układem chromoforowym. W tym celu wprowadziłam dodatkowe pierścienie

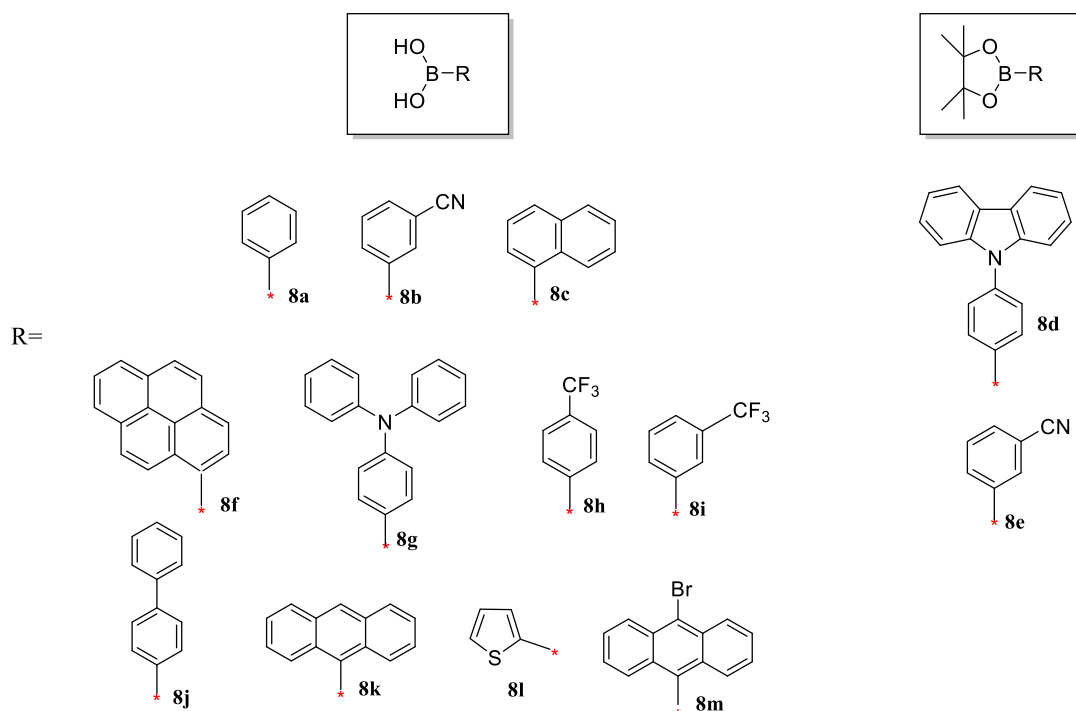
<sup>176</sup> A. Buchcic-Szychowska, J. Adamczyk, L. Marciniak, A. M. Pieczonka, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwański, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968

aromatyczne, które silnie wpływają na właściwości absorpcyjne i emisyjne produktów końcowych. Szereg modyfikowanych aldehydów otrzymałam za pomocą reakcji sprzęgania krzyżowego typu Suzukiego **5a-k** oraz Sonogashiry **6a-e**, z wykorzystaniem odpowiednich substratów, tj. aldehydu salicylowego **7** oraz kwasów boronowych (reakcja Suzuki) **8a-m** czy odczynników acetylenowych **9a-e** (reakcja Sonogashiry), (Schemat 17). Obie reakcje katalizowane są kompleksami metalu przejściowego - najczęściej palladu (0) z odpowiednimi ligandami fosfinowymi.



Schemat 17. Ogólny schemat przebiegu reakcji Suzukiego-Miaury oraz Sonogashiry.

W pierwszej kolejności uwagę poświęciłam reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury. Już pierwsze próby wykazały, iż reakcja ta jest dość wymagająca i należy zastosować dla niej specjalne warunki. Pierwszą kwestią były niezbędne do użycia prekursorzy palladowe, które są dość wrażliwe na wiele czynników, m.in. na obecność tlenu. Z tego względu synteza ta wymagała warunków inertnych, a mianowicie prowadzenia reakcji w atmosferze gazu obojętnego, aby uniknąć obecności tlenu w środowisku reakcji. Do przeprowadzenia reakcji sprzęgania Suzukiego wykorzystałam halogenki arylowe, takie jak aldehyd 5-bromosalicylowy (**7a**) bądź aldehyd 5-jodosalicylowy (**7b**). Początkowe syntezy prowadziłam z wykorzystaniem aldehydu 5-bromosalicylowego (**7a**), jednak większe wydajności zaobserwowałam dla reakcji z wykorzystaniem aldehydu jodosalicylowego **7b**. Jako drugi substrat wykorzystałam całą gamę rozbudowanych kwasów/estrów boronowych **8a-m** (Rys. 48). Reakcje prowadziłam w obecności zasady w toluenie w czasie 16 godzin. Niestety, wydajności reakcji były wysokie jedynie z wykorzystaniem najprostszego kwasu fenylboronowego **8a**.

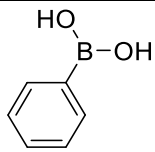


Rys. 48. Szereg kwasów/estrów boronowych wykorzystanych w reakcjach sprzęgania Suzukiego-Miyaury.

Reakcje prowadzone z kwasami boronowymi o bardziej rozbudowanych układach, takich jak karbazol **8d** czy tiofen **8l** wykazywały dużo mniejsze wartości wydajności reakcji bądź nie zachodziły wcale. Z tego względu, przeprowadziłam dokładną optymalizację warunków tej reakcji, zmieniając poszczególne parametry. Opierając się na literaturze oraz wiedzy i doświadczeniu Zespołu, w którym prowadziłam swoje badania, podjęłam próbę zwiększenia aktywności układu katalitycznego. W pierwszym etapie skupiłam się na wprowadzeniu dodatkowego czynnika katalizującego - liganda azirydno-imino-fosfinowego. Jak przedstawiono w pierwszej części pracy, źródła literaturowe szeroko opisują wprowadzanie dodatkowych ligandów do prekursorów metali, tworząc wydajne układy katalityczne. Ugrupowanie iminofosfinowe niejednokrotnie efektywnie zwiększało wydajność wielu reakcji.<sup>44</sup> Mając do dyspozycji podobne układy stosowane w Zespole od wielu lat w reakcjach asymetrycznych, postanowiłam wykorzystać ich potencjał również w klasycznych, nieasymetrycznych reakcjach sprzęgania krzyżowego. Co więcej, jak już wspomniałam na wstępie, substraty potrzebne do syntezy tychże ligandów są stosunkowo tanie, w porównaniu z ich racemicznymi odpowiednikami, a ich synteza nie jest skomplikowana. Przeprowadziłam zatem szereg reakcji sprzęgania krzyżowego z wykorzystaniem ligandów azirydno-imino-fosfinowych **3a**, **3c**, **3d**. W przypadku ligandów z grupą izopropylową,



do reakcji wybrałam jeden z enancjomerów, z uwagi na fakt, iż reakcja Suzukiego jest nieasymetryczna, stąd też konfiguracja liganda nie jest istotna. Dodatkowo, synteza liganda **3a** była mniej kosztowna. Ligandy okazały się być decydującym czynnikiem zwiększającym wydajność reakcji sprzęgania krzyżowego. W celu wybrania najbardziej aktywnego liganda, przeprowadziłam reakcje testową z najprostszym i stosunkowo tanim kwasem fenyloboronowym **8a** (Tabela 1). Reakcje prowadziłam z użyciem 2 równoważników kwasu boronowego oraz zasadą 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> przez 16 godzin w temperaturze wrzenia toluenu. Wydajność reakcji bez użycia liganda wynosiła zaledwie 43%, natomiast najlepszą wydajność reakcji sprzęgania krzyżowego uzyskałam z użyciem liganda **3a** posiadającego grupę izopropylową, uzyskując 84% wydajności, co stanowi jej dwukrotny wzrost.

kwas fenyloboronowy	ligand	wydajność (%)
 <b>8a</b>	-	43
	<b>3a</b>	84
	<b>3c</b>	79
	<b>3d</b>	68

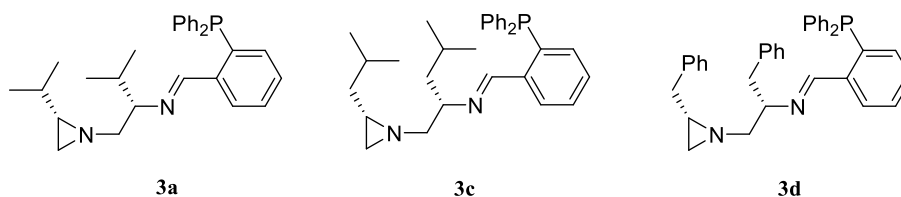


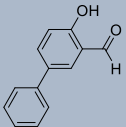
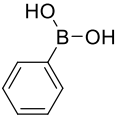
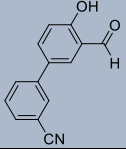
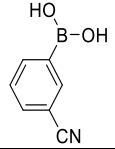
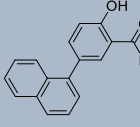
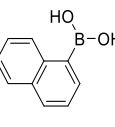
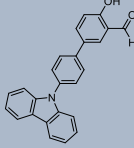
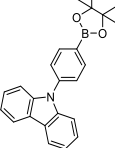
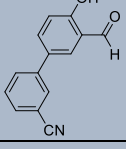
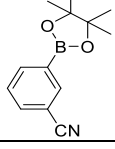

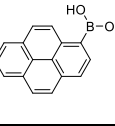
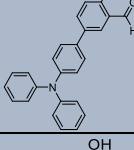
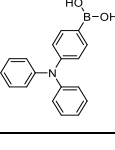
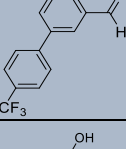
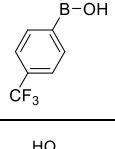
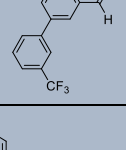
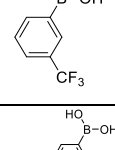
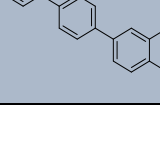
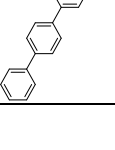
Tabela 1. Wyniki testowej reakcji sprzęgania krzyżowego Suzukiego-Miyaury kwasu fenyloboronowego z wykorzystaniem serii ligandów **3a**, **3c**, **3d**.

Oczywiście, oprócz znalezienia najbardziej aktywnego liganda azirydino-imino-fosfinowego, należało przeprowadzić optymalizację innych warunków prowadzenia reakcji, dlatego równocześnie testowałam inne prekursorzy palladowe, rozpuszczalniki, użytą zasadę oraz stosunek wykorzystanych substratów czy stosunek liganda do prekursora. Najlepszy wynik uzyskałam w przypadku zastosowania dwukrotnego nadmiaru kwasu fenyloboronowego **8a** w stosunku do aldehydu z użyciem 2M węglanu potasu jako zasady oraz prekursora palladowego Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> w toluenie (Tabela 2).

stosunek kwasu fenyloboronowego	zasada	rozpuszczalnik	prekursor palladowy	wydajność (%)
0,9	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	73
1,1	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	69
2	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	84
3	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	68
2	2M K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	toluen	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	16
2	2M Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	56
2	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	dioksan	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	74
2	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dioksan	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	75
2	2M K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	dioksan	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	77
2	2M Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dioksan	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	71
2	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	Pd(OAc) <sub>2</sub>	śladowe ilości
2	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	PdCl <sub>2</sub>	67
2	2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	toluen	Pd(dba) <sub>2</sub>	74

Tabela 2. Wyniki testowej reakcji sprzęgania krzyżowego Suzukiego-Miyaury kwasu fenyloboronowego z wykorzystaniem liganda **3a** oraz poszczególnych zmiennych parametrów reakcji.

Powyższe badania skupiały się na optymalizacji warunków na przykładzie najprostszego kwasu fenyloboronowego **8a** przede wszystkim ze względu na jego niski koszt. Po ustaleniu najlepszych warunków reakcji, następnym krokiem było powtórzenie reakcji z wykorzystaniem innych kwasów boronowych. Pierwsze próby reakcji sprzęgania dla wybranych kwasów boronowych bez użycia liganda dawały bardzo niskie wydajności (Tabela 3). Dla kwasów: fenyloboronowego **8a**, 3-cyjanoboronowego **8b** oraz karbazolowo-9-(4-fenylo)boronowego **8d** wydajności reakcji bez użycia liganda wynosiły odpowiednio 43%, 14%, 47%, natomiast w przypadku zastosowania kwasu 2-tiofenoboronowego **8l** oraz 10-bromoantraceno-9-boronowego **8m**, reakcja nie zaszła wcale. Na podstawie powyższych wyników badań do dalszych syntez zastosowałam zoptymalizowane warunki opisane powyżej, tj. ligand **3a**, zasadę w postaci 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, prekursor palladowy Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oraz toluen jako rozpuszczalnik. Wszystkie kwasy boronowe użyłam w dwukrotnym nadmiarze względem aldehydu. We wszystkich trzech testowych przypadkach, zastosowanie liganda azirydno-imino-fosfinowego spowodowało zwiększenie wydajności otrzymanego produktu oraz dało satysfakcjonujące wyniki w przypadku pozostałych reakcji z wykorzystaniem innych kwasów boronowych. Najśłabszy wynik uzyskano dla reakcji z wykorzystaniem kwasu bifenyloboronowego **8j**. Wydajności reakcji przedstawiłam w poniższej tabeli (Tabela 3).

aldehyd		kwas boronowy		Wyd. (%)
5a		8a		43*/84
5b		8b		14*/24
5c		8c		49
5d		8d		47*/94
5e		8e		51
5f		8f		70
5g		8g		47
5h		8h		54
5i		8i		55
5j		8j		12

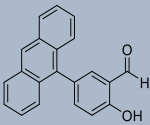
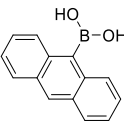
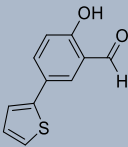
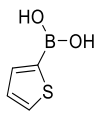
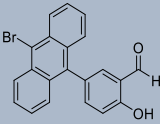
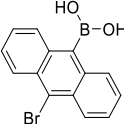
5k		8k		49
5l		8l		-
5m		8m		-

Tabela 3. Wyniki reakcji sprzęgania krzyżowego Suzukiego dla poszczególnych kwasów boronowych (2 eq) z wykorzystaniem liganda **3a**, 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oraz toluenu w temperaturze wrzenia.

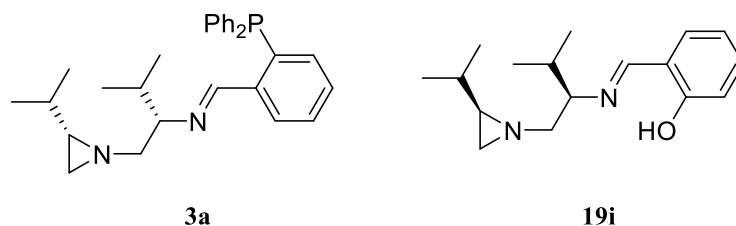
\*-brak liganda

Dodatkowo, w tej części badań podjęłam próby sprawdzenia miejsca przyłączenia palladu do wprowadzanego liganda. Jak przedstawiono w części literaturowej, mechanizm ten nie zawsze jest dokładnie sprecyzowany. Bazując na źródłach literaturowych, zauważyłam, iż bardzo często metal wykazuje powinowactwo bezpośrednio do ugrupowania fosfinowego. Ligandy azirydino-imino-fosfinowe użyte przeze mnie w reakcjach Suzukiego-Miyaura posiadają trzy potencjalne centra koordynujące, które mogłyby wiązać się z palladem jako katalizatorem, tworząc układ katalityczny. W momencie przygotowywania układu katalitycznego, prekursor palladowy dodawałam do rozpuszczonego w toluenie liganda, w atmosferze argonu. Żółty kolor pochodzący od prekursora palladowego Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, w momencie dodawania do rozpuszczonego liganda, natychmiast zmieniał kolor na jasno zielony, co mogło świadczyć o dość szybkim powstawaniu układu katalitycznego, a więc przyłączeniu palladu do jednej z możliwych grup w strukturze liganda (Rys. 49).



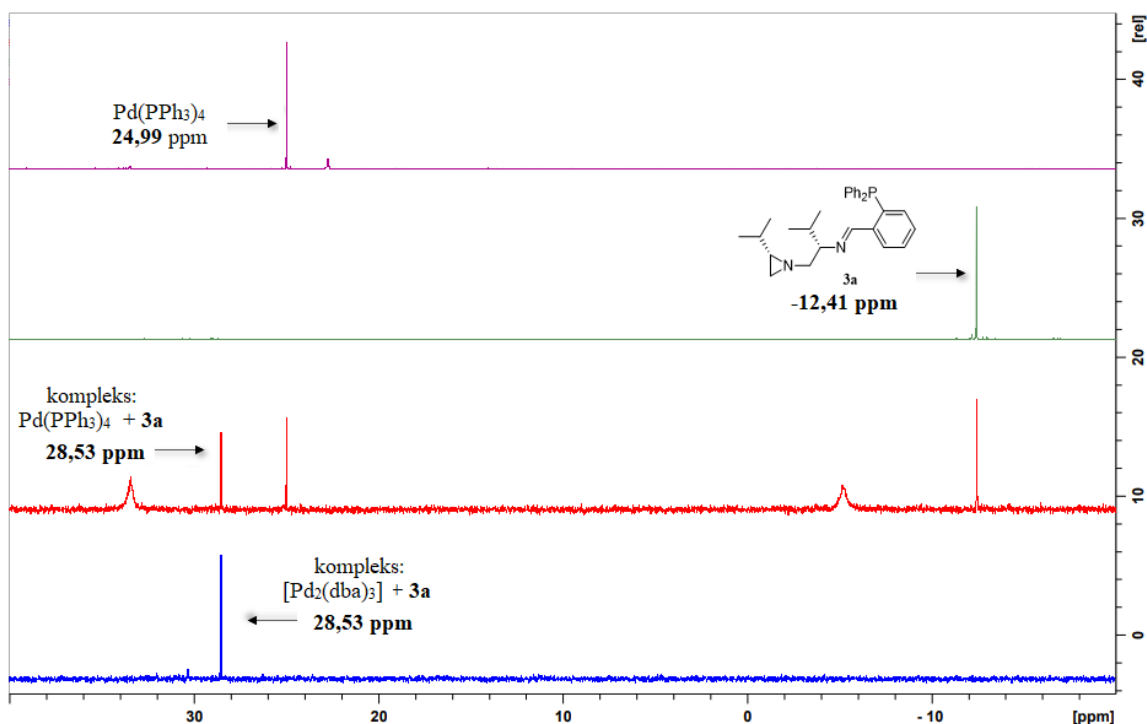
Rys. 49. Fotografia przedstawia rozpuszczony prekursor palladowy Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> w toluenie (po lewo) oraz układ katalityczny utworzony przez prekursor palladowy Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oraz ligand **3a** w toluenie (po prawo).

Aby sprawdzić miejsce wiązania się liganda w trakcie tworzenia kompleksu wykorzystałam technikę spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego  $^{31}\text{P}$ -NMR (*ang.* Phosphorus Nuclear Magnetic Resonance). W celu porównania wpływu obecności grupy fosfinowej na tworzenie się układu katalitycznego, do eksperymentu wykorzystałam ligand **3a** posiadający grupę fosfinową oraz ligand **19i** nie posiadający grupy fosfinowej (Rys. 50).



Rys. 50. Struktury ligandów **3a** oraz **19i**.

W pierwszym etapie wykonałam widmo  $^{31}\text{P}$ -NMR dla liganda **3a**, prekursora palladowego  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  oraz powstającego kompleksu przygotowanego według wyżej opisanej procedury. Porównując otrzymane widma  $^{31}\text{P}$ -NMR, w przypadku tworzącego się kompleksu zaobserwowałam zmniejszenie intensywności sygnału przy -12,41 ppm pochodzącego od liganda **3a** oraz sygnału przy 24,99 ppm pochodzącego od prekursora palladowego  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (Rys. 51). Dodatkowo, zaobserwowałam pojawienie się nowego sygnału przy 28,53 ppm, pochodzącego najprawdopodobniej od powstającego kompleksu. W kolejnym kroku, powtórzyłam eksperyment zmieniając prekursor palladowy na  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , nie posiadający grupy fosfinowej. W momencie tworzenia się kompleksu z ligandem **3a** zaobserwowałam powtarzalność przesunięcia dla tworzącego się kompleksu liganda z prekursorem palladowym, tj. powstający pik przy 28,53 ppm. Oba wyniki sugerują powstawanie w obu przypadkach kompleksu tego samego typu. Co więcej, eksperyment powtórzony po 20 minutach, w rezultacie spowodował zwiększenie ilości powstającego kompleksu przy sygnale 28,53 ppm.



Rys. 51. Porównanie widm  $^{31}\text{P}$ -NMR dla prekursora palladowego  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , liganda **3a** oraz tworzących się kompleksów.

Wciąż jednak nie potwierdziło to istoty obecności grupy fosfinowej w wykorzystywanych ligandach. W celu potwierdzenia moich założeń, podobne testy wykonałam dla liganda **19i** nie posiadającego ugrupowania fosfinowego wraz z prekursorem palladowym  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Pomimo, iż testowa reakcja sprzęgania krzyżowego z tym ligandem nie zaszła, postanowiłam sprawdzić wpływ braku obecności grupy fosfinowej na tworzenie się kompleksu. W tym przypadku analiza widma  $^{31}\text{P}$ -NMR potwierdziła konieczność występowania ugrupowania fosfinowego w przypadku tworzenia tego typu kompleksów. Widmo fosforowe przedstawia wyłącznie obecność sygnału przy 24,99 ppm, pochodzącego od prekursora palladowego. Analizując widmo nie znalazłam śladów sygnału tworzącego się kompleksu w przeciwieństwie do wcześniejszych prób, a więc analogiczny eksperyment nie wykazał tworzenia się kompleksu liganda azirydnoiminowego z palladem. Otrzymane wyniki sugerują, iż obecność grupy fosfinowej jest niezbędna do utworzenia kompleksu. W ostatnim kroku wykonałam również widma  $^1\text{H}$ -NMR dla liganda **19i** oraz utworzonego kompleksu, aby sprawdzić czy inne, potencjalnie aktywne centra w ligandzie mogły związać się z palladem. Widmo protonowe również potwierdziło moje założenia. Nie zaobserwowałam żadnych przesunięć chemicznych zarówno w sygnałach pochodzących od grupy iminowej, jak i w sygnałach od części azirydynowej. Na podstawie prostego testu, wyciągnęłam wnioski, iż najprawdopodobniej

za powstawanie układu katalitycznego odpowiedzialna jest wyłącznie grupa fosfinowa kompleksująca kationy palladu.

Mimo, iż nie opisałam dokładnego mechanizmu kompleksowania, próby te pozwoliły wstępnie ocenić i potwierdzić moje założenia, iż to właśnie grupa fosfinowa gra główną rolę w tym aspekcie. Mimo, iż grupa ta występuje już w samych prekursorach palladowych, wyniki potwierdzają, iż jednak dodatkowe ligandy z tym ugrupowaniem korzystnie wpływają na wyniki reakcji. Przeprowadzone badania pozwoliły wyjaśnić i zobrazować sens zastosowania tego typu ligandów. Wykorzystanie chiralnych ligandów w klasycznej reakcji sprzęgania krzyżowego okazało się efektywne. Mimo, iż reakcja ta prowadzi do otrzymania produktów bez centrum chiralności, wykorzystane ligandy można otrzymać na drodze szybkiej, nieskomplikowanej syntezy z użyciem dobrze dostępnych substratów. Komercyjnie dostępne ligandy, które były wykorzystywane w podobnych syntezach<sup>45</sup> są dość kosztowne. Synteza oraz sprawdzenie aktywności ligandów azirydno-imino-fosfinowych stanowiły jeden z przewodnich zamysłów pierwszej części mojej rozprawy doktorskiej. Otrzymane wyniki badań zostaną opublikowane.<sup>177</sup>

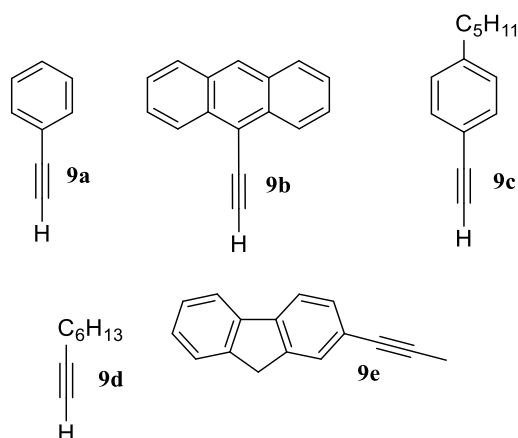
Następną grupę aldehydów, uzyskałam dzięki reakcjom sprzęgania krzyżowego typu Sonogashiry. Była to ważna reakcja ze względu na wprowadzenie cennego motywu strukturalnego, jakim jest mostek acetylenowy. Ma on ogromny wpływ na właściwości elektronowe materiałów do elektroniki organicznej, co opisano w części literaturowej.<sup>72,73</sup> Próby zwiększenia wydajności poprzez zastosowanie opisanych wcześniej ligandów, w przeciwieństwie do reakcji sprzęgania Suzukiego-Miyaury, nie dały jednak większych efektów. Mimo podobnego mechanizmu obu reakcji, wykorzystanie ligandów nie zwiększało znacząco wydajności reakcji, które były zadowalające nawet bez ich użycia, inaczej niż w przypadku reakcji Suzukiego. Porównując wyniki wydajności dla testowej reakcji z fenyloacetylenem **9a**, zarówno z użyciem katalizatora jak i bez, zaobserwowałam jedynie nieznaczne różnice, tj. wartość wydajności z użyciem katalizatora zwiększyła się o 2% (Tabela 4). Z tego względu wykorzystanie katalizatorów ograniczyłam jedynie do reakcji sprzęgania Suzukiego, również z uwagi na większe zapotrzebowanie na produkty tej reakcji.

Do przeprowadzenia reakcji sprzęgania Sonogashiry wykorzystywałam halogenki aryłowe w postaci odpowiednich aldehydów: 5-bromosalicylowego (**7a**) bądź 5-jodosalicylowego (**7b**)

---

<sup>177</sup> L. Marciniak, J. A. Adamczyk, A. Buchcic-Szychowska, M. Rachwalski, S. Leśniak, G. Wiosna-Sałyga, A. M. Pieczonka, **2023**, *manuskrypt publikacji w przygotowaniu*

oraz odpowiednie terminalne alkiny **9a-e** (Schemat 17). Zgodnie z zaplanowanym zamiarem modyfikacji aldehydów, wykorzystywałam motywy z rozbudowanym układem aromatycznym, tj. antracenowym czy fluorenowym, a także wprowadziłam rozgałęzione układy alifatyczne. (Rys. 52). Do reakcji wykorzystywałam również niezbędne prekursory palladowe, które także narzucały prowadzenie reakcji w warunkach beztlenowych, w atmosferze gazu obojętnego. Dodatkowo, konieczne było użycie jodku potasu w katalitycznych ilościach. Reakcję prowadziłam w mieszaninie rozpuszczalników tetrahydrofuran/trietyloamina. Trietyloamina jednocześnie pełniła funkcję zasady.



Rys. 52. Szereg substratów z ugrupowaniem acetylenowym wykorzystanych w reakcjach sprzężenia Sonogashiry.

W reakcji sprzężenia Sonogashiry otrzymałam pięć aldehydów **6a-e**. Wyniki reakcji umieściłam w tabeli poniżej (Tabela 4).

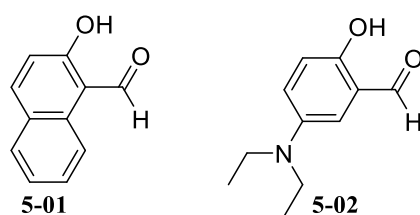


aldehyd		acetylen		Wyd. (%)
6a		9a		53*/55
6b		9b		40
6c		9c		69
6d		9d		99
6e		9e		14

Tabela 4. Wyniki reakcji sprzęgania krzyżowego Sonogashiry dla poszczególnych terminalnych alkinów (2 eq) z wykorzystaniem liganda **3a** w przypadku aldehydu **6a**.

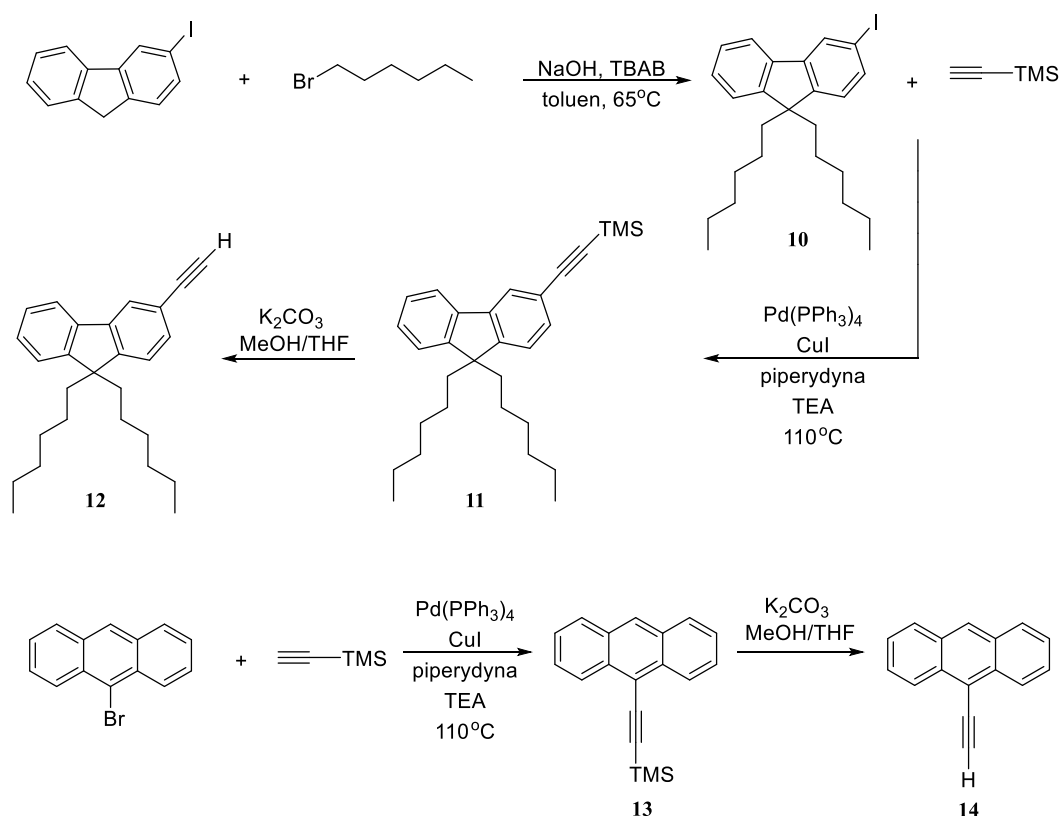
\*-brak liganda

Dodatkowo, w dalszych badaniach, do syntezy docelowych hydrazonów hydrazydowych wykorzystałam także 2-hydroksy-1-naftaldehyd (**5-01**) oraz 4-(dietyloamino)salicylaldehyd (**5-02**), które są dostępne komercyjnie (Rys. 53).



Rys. 53. Struktury aldehydów **5-01** oraz **5-02**.

W celu uzyskania odpowiednio modyfikowanych aldehydów, ważnym elementem badań była również synteza samych półproduktów dla reakcji Sonogashiry, gdyż nie wszystkie z nich były dostępne komercyjnie bądź ich koszt był wysoki. Procedura ich tworzenia opiera się między innymi na reakcjach sprzęgania krzyżowego oraz reakcjach alkilowania. Swoją uwagę skupiłam na otrzymaniu półproduktów posiadających ugrupowanie acetylenowe przy rozbudowanym podstawniku aromatycznym. Reakcja polegała na wprowadzeniu mostka acetylenowego do wybranych halogenowych pochodnych jodofluorenu oraz antracenu z wykorzystaniem etynylotrimetylosilanu. Synteza ta jest również odmianą reakcji Sonogashiry katalizowaną z użyciem katalizatora palladowego oraz miedziowego i mieszaniny trietyloaminy z piperydyną, a więc w nieco zmienionych warunkach, dobranych na drodze optymalizacji. W przypadku pochodnej jodofluorenu **10**, dodatkowo wprowadziłam dwa rozbudowane łańcuchy alkilowe na drodze reakcji alkilowania. W ostatnim etapie przeprowadziłam syntezę etynylowych pochodnych jodofluorenu **12** oraz antracenu **14** w oparciu o reakcję desililowania<sup>178</sup> związków **11** oraz **13** (Schemat 18).



Schemat 18. Ścieżka syntezy półproduktów acetylenowych **12** i **14**.

<sup>178</sup> M. Matussek, M. Filapek, P. Gancarz, S. Krompiec, J. G. Małecki, S. Kotowicz, M. Siwy, S. Maćkowski, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, A. Słodek, *Dyes Pigment.*, **2018**, *159*, 590-599

W tabeli przedstawiono uzyskane prekursory wraz z wydajnościami (Tabela 5).

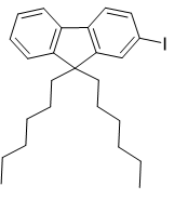
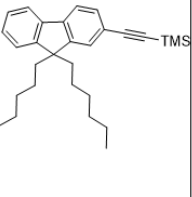
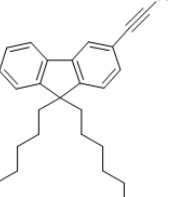
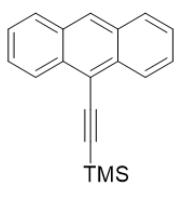
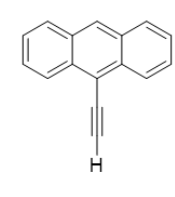
	10	11	12	13	14
półprodukty					
Wyd. (%)	52	80	68	79	83

Tabela 5. Otrzymane półprodukty wraz z wydajnościami.

Pierwszy etap mojej pracy pozwolił otrzymać bogatą bibliotekę modyfikowanych aldehydów, pochodnych kwasu salicylowego z wykorzystaniem reakcji sprzęgania krzyżowego Suzukiego-Miyaura oraz Sonogashiry. Wszystkie otrzymane aldehydy wraz z ich wydajnościami reakcji przedstawiłam w poniższej tabeli (Tabela 6). Aldehydy **5a**, **5b/5e**, **5c**, **5g**, **5h** oraz **6a** są znane w literaturze, natomiast 9 pozostałych aldehydów otrzymanych przeze mnie to związki nowe, nieopisane w literaturze.

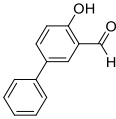
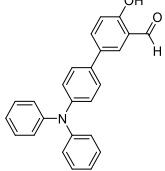
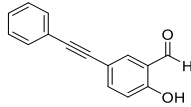
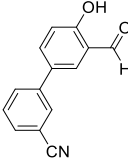
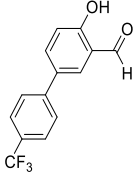
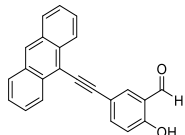
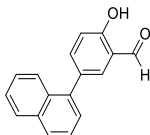
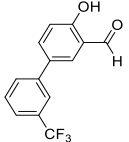
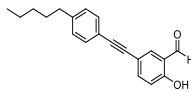
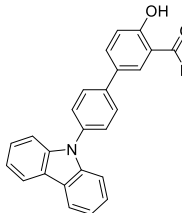
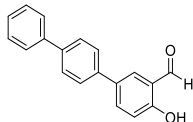
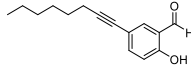
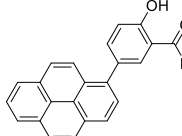
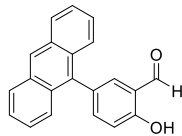
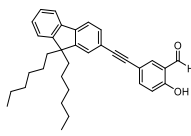
REAKCJA SUZUKIEGO-MIYAURY				REAKCJA SONGASHIRY				
WZÓR STRUKTURALNY	Wyd. [%]	WZÓR STRUKTURALNY	Wyd. [%]	WZÓR STRUKTURALNY	Wyd. [%]	WZÓR STRUKTURALNY	Wyd. [%]	
<b>5a</b>		84	<b>5g</b>		47	<b>6a</b>		55
<b>5b/5e</b>		51	<b>5h</b>		54	<b>6b</b>		40
<b>5c</b>		49	<b>5i</b>		55	<b>6c</b>		69
<b>5d</b>		94	<b>5j</b>		12	<b>6d</b>		99
<b>5f</b>		70	<b>5k</b>		49	<b>6e</b>		14

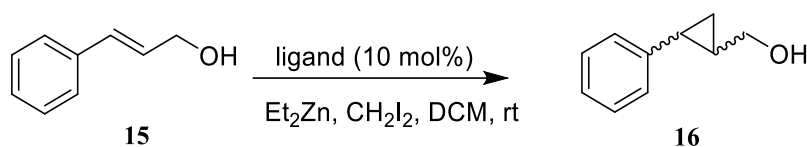
Tabela 6. Aldehydy otrzymane w reakcjach sprzężenia krzyżowego Suzukiego-Miyaury **5a-k** oraz Sonogashiry **6a-e** wraz z wydajnościami reakcji.

#### 4.1.2. Aktywność ligandów azirydino-imino-fosfinowych w wybranych reakcjach asymetrycznych

Ligandy azirydino-imino-fosfinowe bardzo dobrze sprawdziły się jako czynnik zwiększający wydajność klasycznych reakcji sprzężenia krzyżowego. Ta część pracy była niezbędna do podjęcia kolejnego etapu badań związanego z luminescencyjnymi związkami organicznymi. Wykazałam aktywność badanych ligandów w układzie katalitycznym tworzącym *in situ* związek kompleksowy pomiędzy atomem palladu oraz ligandem. Potencjał tych związków był jednak dużo większy. Mając więc do dyspozycji chiralne katalizatory, we współpracy z Zespołem postanowiliśmy równolegle sprawdzić ich aktywność również w reakcjach asymetrycznych sprawdzając koordynację ligandów także do innych metali niż pallad. Swoją uwagę poświęciłam reakcjom asymetrycznego cyklopropanowania oraz

addycji dietylocynku do aldehydów, tworząc układ katalityczny bazujący na kompleksach cynku z ligandami azirydino-imino-fosfinowymi.

Cyklopropanowanie Simmons-Smitha to asymetryczna reakcja będąca jedną z metod syntezy rozbudowanych układów cyklopropylowych. Stosowana jest do tworzenia nowych, cennych związków organicznych, m.in. produktów naturalnych czy leków.<sup>179,180</sup> Mając do dyspozycji otrzymane ligandy azirydino-imino-fosfinowe **3a-d**, sprawdziłam ich aktywność katalityczną w asymetrycznej reakcji cyklopropanowania alkoholu cynamyłowego **15**, jako modelowego substratu prowadzącą do otrzymania chiralnego alkoholu, pochodnej cyklopropanu **16** (Schemat 19).



Schemat 19. Reakcja cyklopropanowania alkoholu **15** z wykorzystaniem ligandów azirydino-imino-fosfinowych **3a-d**.

Reakcję przeprowadzono w dichlorometanie z udziałem 2 eq. dietylocynku oraz 3 eq. diiodometanu w obecności ligandów **3a-d** (10 mol%). Otrzymane wyniki przedstawiłam w Tabeli 7. Nadmiar enancjomeryczny (*ee*) oznaczono przy użyciu wysokosprawnej chromatografii ciekowej HPLC (*ang.* High-Performance Liquid Chromatography), stosunek diastereoizomerów (*Dr*) oznaczono na podstawie spektroskopowych technik protonowego rezonansu magnetycznego <sup>1</sup>H-NMR, natomiast konfigurację absolutną ustalono zgodnie z danymi literaturowymi.<sup>181,182</sup> Otrzymane wyniki wskazują na dość wysoką aktywność katalityczną ligandów. Otrzymany produkt powstawał z wydajnością w zakresie 79-85% oraz nadmiarem enancjomerycznym w zakresie 68-72%. Stosunek diastereomeryczny wyniósł 10:1. Co więcej, w przypadku, gdzie wykorzystano ligandy **3a** oraz **3b**, otrzymano przeciwne enancjomery pochodnej cyklopropanu z uwagi na odwrócenie konfiguracji większościowego produktu.

<sup>179</sup> W. A. Donaldson, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 8589

<sup>180</sup> Z. Časar, *Synthesis* **2020**, 52, 1315

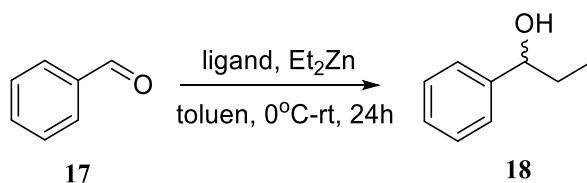
<sup>181</sup> M. Rachwalski, S. Kaczmarczyk, S. Leśniak, P. Kielbasiński, *ChemCatChem.*, **2014**, 6, 873-875

<sup>182</sup> H. Shitama, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2450-2453

ligand	Wyd. (%)	ee (%) <sup>a</sup>	Dr <sup>b</sup>	konfiguracja absolutna
<b>3a</b>	85	72	10:1	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )
<b>3b</b>	83	70	10:1	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )
<b>3c</b>	79	68	10:1	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )
<b>3d</b>	80	70	10:1	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )

Tabela 7. Wyniki reakcji cyklopropanowania Simmons-Smitha z zastosowaniem ligandów azirydino-imino-fosfinowych **3a-d**.

Drugą asymetryczną reakcją testową była reakcja addycji dietylocynku do aldehydów **17** prowadzącej do otrzymania chiralnego alkoholu **18**, szeroko opisana w literaturze i stanowiąca jedną z najlepiej znanych reakcji stereoróżnicujących.<sup>183</sup> Ze względu na swoją prostotę, we współpracy z Zespołem, zdecydowaliśmy również na niej przetestować chiralne ligandy (Schemat 20).



Schemat 20. Schemat asymetrycznej addycji dietylocynku do benzaldehydu katalizowanej ligandami azirydinylo-imino-fosfinowymi **3a-d**.

W tym przypadku badane iminy **3a-d**, podobnie jak w poprzedniej reakcji również wykazały wysoką aktywność katalityczną. Podobny efekt jest wynikiem identycznego układu katalitycznego, tj. związku kompleksowego cynku oraz liganda, który jest decydującym czynnikiem przebiegu tej reakcji. W przypadku asymetrycznej reakcji addycji dietylocynku również nastąpiło odwrócenie konfiguracji absolutnej dla większościowego enancjomeru produktu reakcji w momencie, gdy zastosowano przeciwny enancjomer liganda **3a** lub **3b**. Wyniki reakcji wraz z wydajnościami przedstawiłam w Tabeli 8.

<sup>183</sup> L. Pu, H. B. Yu, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 757

ligand	Wyd. (%)	<i>ee</i> (%) <sup>a</sup>	konfiguracja absolutna
<b>3a</b>	85	80	( <i>S</i> )
<b>3b</b>	83	80	( <i>R</i> )
<b>3c</b>	81	73	( <i>S</i> )
<b>3d</b>	82	76	( <i>S</i> )

Tabela 8. Wyniki reakcji addycji dietylocynku do aldehydów z zastosowaniem ligandów azirydino-imino-fosfinowych **3a-d**.

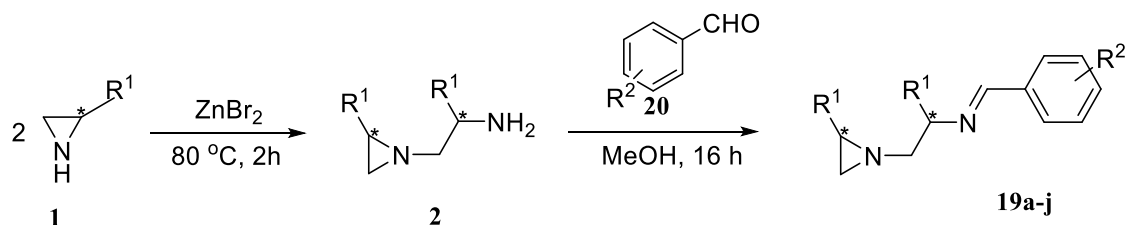
Otrzymane przez mnie ligandy w obu reakcjach testowych wykazywały zadowalającą wydajność wynoszącą ok. 80% oraz indukcję asymetryczną na poziomie 70% *ee*. Wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie *Catalysts* **2021**.<sup>176</sup> Zastosowanie ligandów w tych reakcjach potwierdza także ich wszechstronne zastosowanie na wielu płaszczyznach chemii.

#### 4.1.3. Aktywność ligandów azirydino-iminowych w wybranych reakcjach asymetrycznych

Zakres mojej rozprawy doktorskiej zgodnie z założeniami w pierwszej części pracy w dużej mierze skupiał się wokół chiralnych związków, ich syntezy oraz badaniu aktywności w wybranych reakcjach chemicznych, m.in. w klasycznych reakcjach sprzęgania. Częściowo badania te mogłam wykorzystać w dalszej części rozprawy, związanej z wykorzystaniem luminescencyjnych związków w elektronice organicznej. Ligandy te testowałam również w reakcjach asymetrycznych. Rozszerzając badanie aktywności chiralnych ligandów w wybranych reakcjach asymetrycznych, postanowiłam otrzymać podobne związki z wykorzystaniem wcześniej opracowanej metody syntezy. Przeprowadziłam syntezę ligandów azirydino-iminowych pozbawionych grupy fosfinowej. Dodatkowo, wprowadziłam do pierścienia fenyłowego dodatkowe podstawniki, tj. grupę hydroksylową. Ligandy te przetestowałam w reakcji bezpośredniej kondensacji aldolowej. W zależności od zastosowanych substratów i ich konfiguracji, były to reakcje enancjoselektywne oraz diastereodywergentne. Kataliza stereodywergentna ma ogromne znaczenie w chemii, ponieważ umożliwia efektywny dostęp do wszystkich możliwych stereoizomerów danego produktu posiadającego wiele centrów chiralności, wychodząc z tych samych związków wyjściowych. W tej części badań, wykorzystując chiralne ligandy azirydino-iminowe, w sposób kontrolowany kierowałam tworzeniem danego produktu o określonej konfiguracji absolutnej.

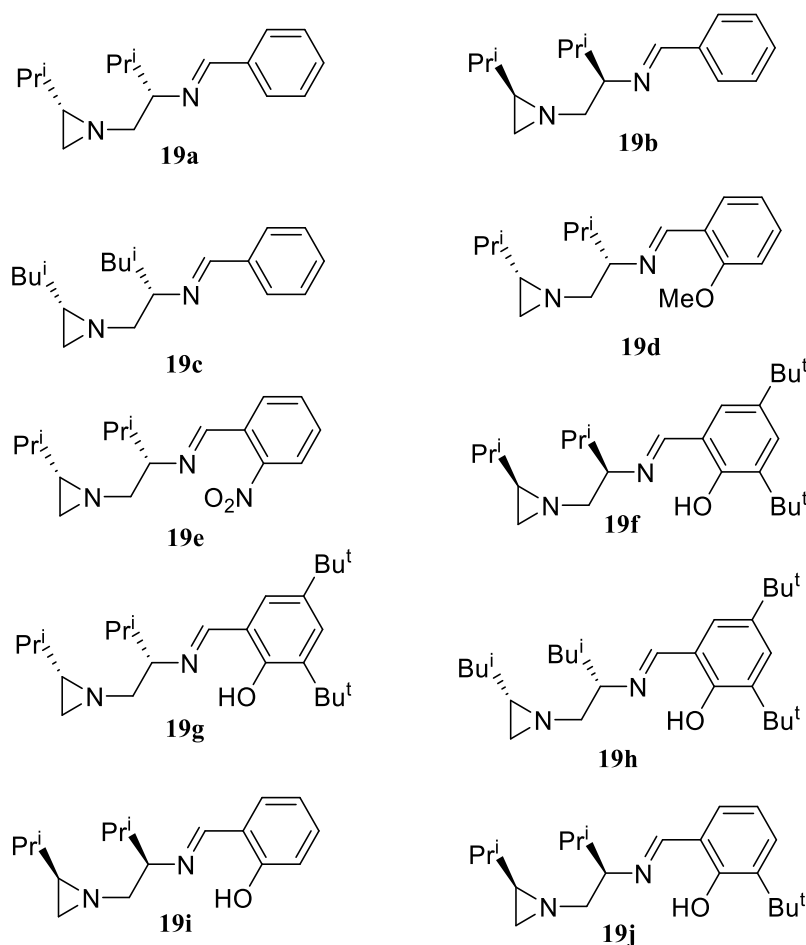
W pierwszym etapie przeprowadziłam syntezę nowych, chiralnych ligandów azirydino-iminowych **19**. Analogicznie jak w przypadku ligandów azirydino-imino-fosfinowych,

pierwszym zadaniem było otrzymanie azirydyny **1** o określonej konfiguracji, wychodząc z odpowiedniego aminokwasu. W kolejnych etapach z wykorzystaniem bromku cynku otrzymałam aminoalkilazirydyny **2**. Różnica w syntezie ligandów azirydno-iminowych występowała w ostatnim etapie syntezy, wykorzystując odpowiedni aldehyd aromatyczny **20** nieposiadający grupy fosfinowej (Schemat 21).



Schemat 21. Synteza chiralnych ligandów azirydno-iminowych **19a-j**.

Otrzymałam całą bibliotekę imin **19a-j**, które przetestowałam jako katalizatory w asymetrycznej reakcji kondensacji aldolowej w celu sprawdzenia ich aktywności katalitycznej (Rys. 54).

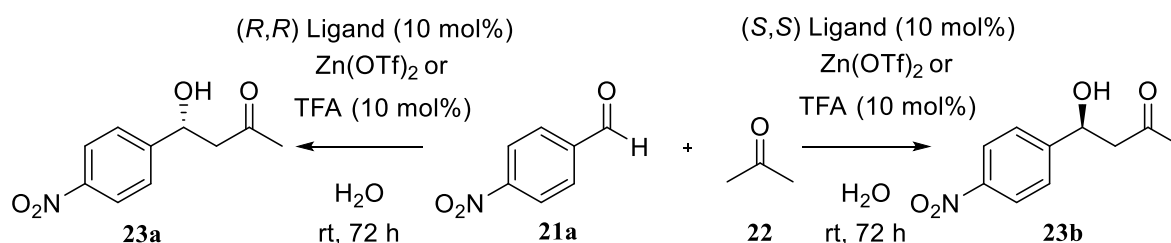


Rys. 54. Struktury chemiczne otrzymanych ligandów azirydno-iminowych **19a-j**.



Bezpośrednia asymetryczna reakcja aldolowa jest jedną z najważniejszych przemian w syntetycznej chemii organicznej<sup>184,185</sup> stosowana jako jeden z etapów w produkcji ważnych substancji, tj. karotenoidów np. kantaksantyny<sup>186</sup> czy ksantofili, np. echinenonu<sup>187</sup>. Ponadto, reakcja ta poprzez zastosowanie katalitycznych ilości wody i kwasu Lewisa staje się coraz bardziej popularna we współczesnej chemii organicznej.<sup>188</sup> Szereg reakcji testowych bezpośredniej kondensacji aldolowej, które przeprowadziłam nazywany jest syntezą enancjodywergentną. Polega ona na selektywnej syntezie każdego z obu enancjomerów wychodząc z tego samego materiału wyjściowego. Aby uzyskać enancjoselektywność należało zastosować, m.in. określony enancjomer chiralnego katalizatora. Na przebieg reakcji mają wpływ także rozpuszczalniki czy dodatkowe czynniki kwasowe lub zasadowe.<sup>189</sup>

Pierwszym krokiem było zbadanie aktywności chiralnych imin **19a-j** w asymetrycznych reakcjach aldolowych 4-nitrobenzaldehydu **21a** z acetonem **22** (Schemat 22). Reakcje prowadziłam w obecności 10 mol% katalizatora i 10 mol% dodatku kwasowego (odpowiednio triflanem cynku [Zn(OTf)<sub>2</sub>] lub kwasem trifluoroctowym [TFA]) w mieszaninie aceton/woda (1,8/0,2). Warunki reakcji dobrałam po uprzedniej optymalizacji bazując na ligandzie **19a**. Próby zmniejszenia ilości katalizatora i dodatku kwasowego prowadziły do otrzymania produktu o obniżonej enancjoselektywności. Wyniki reakcji wraz z wydajnościami produktów **23** przedstawiono w tabeli (Tabela 9).



Schemat 22. Schemat reakcji kondensacji aldolowej z wykorzystaniem chiralnych ligandów azirydino-iminowych.

<sup>184</sup> B. M. Trost, C. S. Brindle, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1600-1632

<sup>185</sup> G. Guillena, C. Nájera, D. J. Ramón, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, 18, 2249-2293

<sup>186</sup> M. Rosenberger, P. McDougal, J. Bahr, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2130-2134

<sup>187</sup> M. Akhtar, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 4058-4062

<sup>188</sup> J. Młynarski, S. Baś, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 577-587

<sup>189</sup> I. P. Beletskaya, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 5080-5200

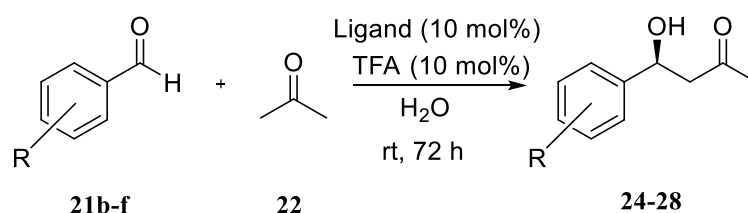
ligand	dodatek kwasowy	wydajność (%)	ee (%) <sup>a</sup>	konfiguracja absolutna
<b>19a</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	96	99	(S)
<b>19a</b>	TFA	98	>99	(S)
<b>19b</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	86	78	(R)
<b>19b</b>	TFA	96	>99	(R)
<b>19c</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	85	65	(S)
<b>19c</b>	TFA	91	20	(S)
<b>19d</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	87	69	(S)
<b>19d</b>	TFA	87	42	(S)
<b>19e</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	99	54	(S)
<b>19e</b>	TFA	99	53	(S)
<b>19f</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	98	86	(R)
<b>19f</b>	TFA	84	8	(R)
<b>19g</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	96	64	(S)
<b>19g</b>	TFA	91	30	(S)
<b>19h</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	99	54	(S)
<b>19h</b>	TFA	98	50	(S)
<b>19i</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	94	65	(R)
<b>19i</b>	TFA	98	45	(R)
<b>19j</b>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	91	36	(R)
<b>19j</b>	TFA	99	50	(R)

Tabela 9. Wyniki reakcji kondensacji aldolowej acetonu z 4-nitrobenzaldehydem z wykorzystaniem ligandów **19a-j** jako katalizatorów.

Najlepsze wyniki wydajności reakcji oraz nadmiaru enancjomerycznego uzyskałam stosując chiralne iminy **19a** i **19b** w obecności kwasu trifluorooctowego (TFA). Zastosowanie organokatalizatorów **19c** i **19h** posiadających grupy izobutyłowe, znacznie zmniejszyło wartości nadmiaru enancjomerycznego (*ee*). Prawdopodobnie było to spowodowane dużą zawadą steryczną rozbudowanych grup izobutyłowych. Na wydajność reakcji ogromny wpływ miała budowa stosowanych imin. Kluczową rolę odgrywał także charakter elektronowy grup funkcyjnych przyłączonych do pierścienia fenyłowego danego liganda. W przypadku liganda **19e** posiadającego grupę elektronoakceptorową -NO<sub>2</sub>, wydajności reakcji były satysfakcjonujące z umiarkowaną enancjoselektywnością. Odwrotnie zaś w przypadku, gdy zastosowałam ligand **19d**, posiadający grupę elektronodonorową -OMe w pierścieniu aromatycznym. Wydajność reakcji okazała się być niższa. Ciekawy wynik otrzymałam dla liganda **19f**, gdzie w momencie zastosowania jako dodatku kwasowego TFA, wartość *ee* diametralnie się zmniejszyła, choć w momencie zastosowania innego dodatku kwasowego, wartość nadmiaru enancjomerycznego była wysoka. Konfigurację wszystkich produktów

aldolowych wyznaczyłam w oparciu o dane literaturowe.<sup>190,191,192</sup> We wszystkich przypadkach, zastosowanie katalizatora o konfiguracji (*S,S*) prowadziło do otrzymania produktu o konfiguracji (*S*). Katalizator o konfiguracji (*R,R*) dawał produkt o konfiguracji (*R*).

Po ustaleniu najbardziej efektywnego katalizatora **19a**, sprawdziłam jego aktywność katalityczną w reakcji kondensacji aldolowej z użyciem innych aldehydów aromatycznych **21b-f**, posiadających grupy elektroakceptorowe w obecności TFA (Schemat 23). W wyniku reakcji otrzymałam produkty **24-28** z następującymi wydajnościami (Tabela 10).



Schemat 23. Reakcja kondensacji aldolowej z użyciem aldehydów **21b-f** w obecności chiralnego liganda azirydno-iminowego **19a**.

aldehyd	wydajność (%)	ee (%) <sup>a</sup>	konfiguracja absolutna
2-NO <sub>2</sub> <b>21b</b>	86	82	( <i>S</i> )
2,4-diNO <sub>2</sub> <b>21c</b>	>99	>99	( <i>S</i> )
4-CN <b>21d</b>	98	42	( <i>S</i> )
4-CF <sub>3</sub> <b>21e</b>	62	38	( <i>S</i> )
H <b>21f</b>	24	11	( <i>S</i> )

Tabela 10. Wyniki reakcji kondensacji aldolowej acetonu z wykorzystaniem różnych aldehydów.

Najlepsze wyniki uzyskałam dla 2,4-dinitrobenzaldehydu **21c**, gdzie zarówno wydajność reakcji jak i wartość nadmiaru enancjomerycznego osiągnęły powyżej <99%. Pozostałe aldehydy posiadały słabsze wyniki enancjoselektywności oraz wydajności reakcji.

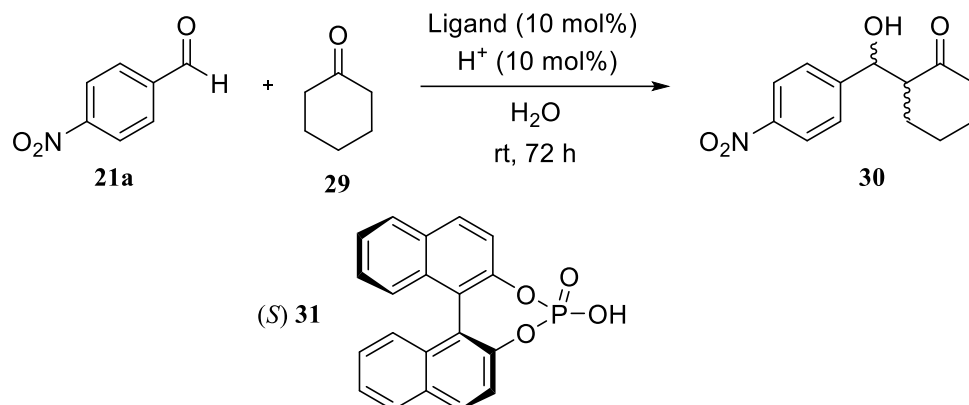
Kolejnym krokiem, było zbadanie aktywności tych samych ligandów azirydno-iminowych w przypadku produktu reakcji z dwoma centrami chiralnymi. Tego typu reakcje, jak wspomniałam powyżej, noszą nazwę procesów diastereodywergentnych. Przeprowadziłam

<sup>190</sup> A. Simon, Y. Lam, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 503-506

<sup>191</sup> A. Kowalczyk, A. M. Pieczonka, M. Rachwalski, S. Leśniak, P. Stączek, *Molecules*, **2018**, *23*, 45

<sup>192</sup> A. M. Pieczonka, S. Leśniak, M. Rachwalski, *Tetrahedron*, **2018**, *74*, 1571-1579

reakcję kondensacji aldolowej pomiędzy 4-nitrobenzaldehydem **21a** a cykloheksanonem **29** otrzymując produkty o określonej konfiguracji **30** (Schemat 24).



Schemat 24. Przykład asymetrycznej reakcji aldolowej cykloheksanonu w obecności chiralnych imin i chiralnych dodatków kwasowych wraz ze strukturą chemiczną dodatku kwasowego **31**.

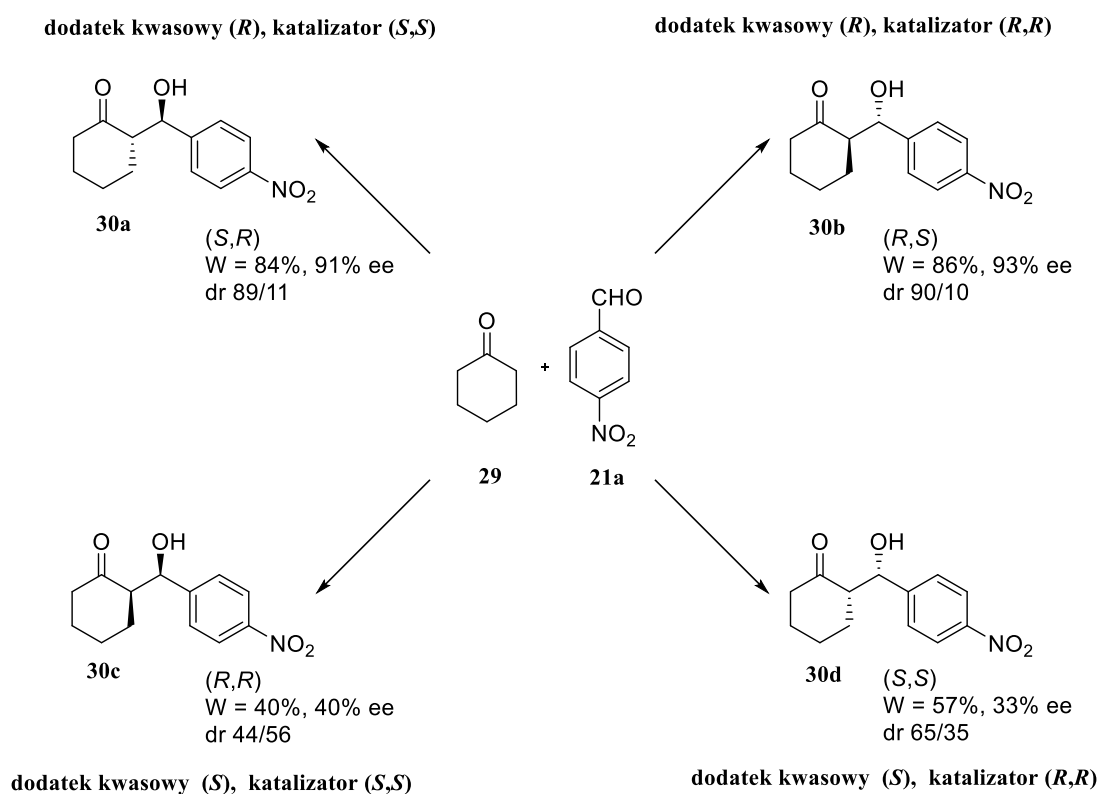
Na podstawie wcześniejszych wyników badań, jako katalizator wybrałam iminę **19i** w postaci jej obu enancjomerów, natomiast dodatki kwasowe stanowiły TFA oraz oba enancjomery kwasu 1,10-binaftylo-2,20-diyłhydrofosforowego (**31**), którego strukturę przedstawiłam na Schemacie 24. Zastosowanie określonych enancjomerów katalizatora w obecności chiralnego dodatku kwasowego prowadziło do uzyskania odpowiednich enancjomerów produktu z określoną enancjoselektywnością i diastereoselektywnością. Otrzymane wyniki zebrałam w Tabeli 11.

ligand	dodatek kwasowy	wydajność (%)	$Dr^a$ (Syn/Anti)	$ee^b$ Syn (%)	$ee^b$ Anti (%)
<b>19i</b> ( <i>S,S</i> )	TFA	86	25:75	<2	77 ( <i>S,R</i> )
<b>19i</b> ( <i>R,R</i> )	TFA	83	27:73	<2	80 ( <i>R,S</i> )
<b>19i</b> ( <i>S,S</i> )	<b>31</b> ( <i>R</i> )	93	11:89	11 ( <i>R,R</i> )	91 ( <i>S,R</i> )
<b>19i</b> ( <i>R,R</i> )	<b>31</b> ( <i>R</i> )	95	10:90	8 ( <i>R,R</i> )	93 ( <i>R,S</i> )
<b>19i</b> ( <i>S,S</i> )	<b>31</b> ( <i>S</i> )	90	44:56	40 ( <i>R,R</i> )	70 ( <i>S,R</i> )
<b>19i</b> ( <i>R,R</i> )	<b>31</b> ( <i>S</i> )	88	65:35	33 ( <i>S,S</i> )	45 ( <i>R,S</i> )

Tabela 11. Wyniki reakcji kondensacji aldolowej cykloheksanonu z 4-nitrobenzaldehydem w obecności katalizatora **19i** i różnych dodatków kwasowych.

Zastosowanie chiralnego dodatku kwasowego **31** poprawiło enancjoselektywność i diastereoselektywność reakcji dla obu katalizatorów względem achiralnego dodatku kwasowego. Wykorzystanie jako katalizatora kombinacji iminy (*R,R*) **19i** oraz kwasu

o konfiguracji (*R*) spowodowało powstanie w przewodzie produktu *anti* **30b** o konfiguracji (*R,S*) (Schemat 25). Zmiana konfiguracji dodatku kwasowego na (*S*) spowodowała powstaniu w przewodzie enancjomerycznego produktu *anti* **30a** o konfiguracji (*S,R*). W momencie zastosowania tego samego dodatku kwasowego (*S*) wraz z iminą (*R,R*) **19i** zaobserwowałam odwrócenie diastereoselektywności. Głównym produktem tej reakcji był produkt *syn* **30d** o konfiguracji (*S,S*) z 33% nadmiarem enancjomerycznym. Natomiast zmiana konfiguracji dodatku kwasowego na (*R*) spowodowała powstaniu enancjomerycznego produktu *syn* **30c** o konfiguracji (*R,R*). Poniżej przedstawiłam graficzny schemat przebiegu reakcji uwzględniając stereochemię otrzymanych produktów wraz z wydajnościami i nadmiarem enancjomerycznym.



Schemat 25. Stereochemia otrzymanych produktów wraz z wydajnościami i nadmiarami enancjomerycznymi rozdzielonych produktów.

Ta ostatnia z testowych reakcji wykazała, iż na konfigurację powstałego produktu aldolowego wpływa nie tylko konfiguracja liganda azirydno-iminowego, ale również konfiguracja dodatku kwasowego. Proces ten był umiarkowanie diastereodywergencyjny oraz pozwolił na izolację produktu o określonej konfiguracji przy użyciu tych samych materiałów wyjściowych. Chiralne ligandy iminowe, pochodne azirydyn, okazały się być skutecznymi katalizatorami również w asymetrycznej reakcji aldolowej. Otrzymałam szereg optycznie

czystych produktów z wysoką enancjoselektywnością oraz doskonałymi wydajnościami. We wszystkich przypadkach zastosowanie chiralnych katalizatorów prowadziło do otrzymania produktów o przeciwnych konfiguracjach absolutnych, co pozwoliło na uzyskanie produktu o pożądanej konfiguracji. Wyniki tych badań zostały szczegółowo opisane i opublikowane w publikacji zamieszczonej w czasopiśmie *Symmetry* **2020**, której jestem współautorem.<sup>193</sup>

---

<sup>193</sup> A. M. Pieczonka, L. Marciniak, M. Rachwalski, S. Leśniak, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930

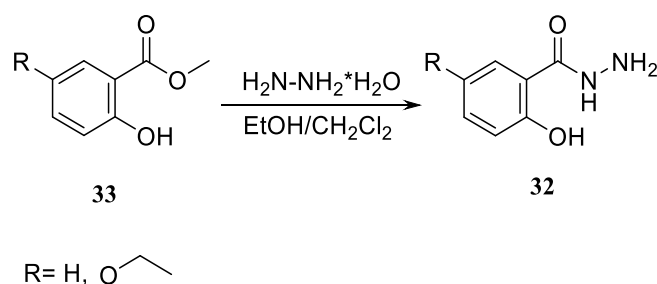
## Rozdział 5. Synteza luminescencyjnych hydrazonów hydrazydowych oraz badanie ich właściwości

Ostatni etap części syntetycznej, związanej z syntezą związków docelowych - hydrazonów hydrazydowych, stanowi początek szeroko pojętych badań nad ich właściwościami. W mojej pracy szczególną uwagę poświęciłam potencjalnym zastosowaniom hydrazonów hydrazydowych jako materiałów dedykowanych dla elektroniki organicznej. W rozdziale tym przedstawię wyniki dotyczące fotofizyki, morfologii otrzymanych cienkich warstw ciała stałego, jak i przedstawię próby tworzenia prototypu diody OLED. Dodatkowo, poza znakomitymi predyspozycjami do zastosowań w elektronice organicznej, badania wstępne potwierdziły, iż hydrazony hydrazydowe wykazują aktywność biologiczną, co również postanowiłam przedstawić w niniejszej rozprawie doktorskiej.

### 5.1. Synteza hydrazonów hydrazydowych z wykorzystaniem karbohydrazydów

Mając na uwadze możliwości aplikacyjne luminescencyjnych hydrazonów hydrazydowych, zaplanowałam syntezę odpowiednich związków tak dobierając materiały wyjściowe, aby uzyskać jak najlepsze właściwości. Oprócz aldehydów, pochodnych kwasu salicylowego, opisanych w Rozdziale 4.1.1., drugim niezbędnym komponentem do otrzymania produktów końcowych były karbohydrazydy, pochodne kwasu salicylowego.

Karbohydrazydy stanowiły bazę wszystkich otrzymanych luminescencyjnych hydrazonów hydrazydowych, wprowadzając do cząsteczki ważną, hydrazydową grupę funkcyjną. Synteza karbohydrazydów, pochodnych kwasu salicylowego **32** polegała na reakcji odpowiednich estrów **33** z dwukrotnym nadmiarem wodzianu hydrazyny. Reakcję przeprowadziłam w mieszaninie rozpuszczalników etanol/dichlorometan w temperaturze pokojowej przez czas 72 godzin. Po tym czasie, w mieszaninie poreakcyjnej wypadły kryształy produktu, które celem oczyszczenia poddałam krystalizacji z metanolu (Schemat 26).



Schemat 26. Ścieżka syntezy karbohydrazydów **32**.

Swoją uwagę skupiłam jedynie na trzech pochodnych karbohydrazydów. Był to hydrazyd kwasu salicylowego (**32a**), hydrazyd kwasu 5-etoksylsalicylowego (**32b**) oraz hydrazyd 3-hydroksy-2-naftoesowy (**32c**), dostępny komercyjnie. Niewielka różnica w ich budowie, znacznie wpływała na właściwości otrzymanych związków końcowych. Otrzymane karbohydrazydy miały postać bezbarwnych kryształów, które fluoryzowały, emitując niebieskie światło. Jeden z nich przedstawiłam na fotografii poniżej (Rys. 55).



Rys. 55. Hydrazyd **32b** w świetle dziennym (po lewo) oraz oświetlony lampą UV o długości fali 365 nm (po prawo).

Struktury otrzymanych karbohydrazydów **32a,b** oraz hydrazyd **32c**, dostępny komercyjnie, przedstawiłam w tabeli wraz z wydajnościami reakcji (Tabela 12).

	WZÓR STRUKTURALNY	Wyd. [%]
<b>32a</b>	<chem>O=C(O)c1ccccc1NNH2</chem>	62
<b>32b</b>	<chem>CCOC1=CC=C(O)C(=O)N1NNH2</chem>	55
<b>32c</b>	<chem>O=C(O)c1ccc2ccccc2c1NNH2</chem>	-

Tabela 12. Otrzymane karbohydrazydy wraz z wydajnościami reakcji.

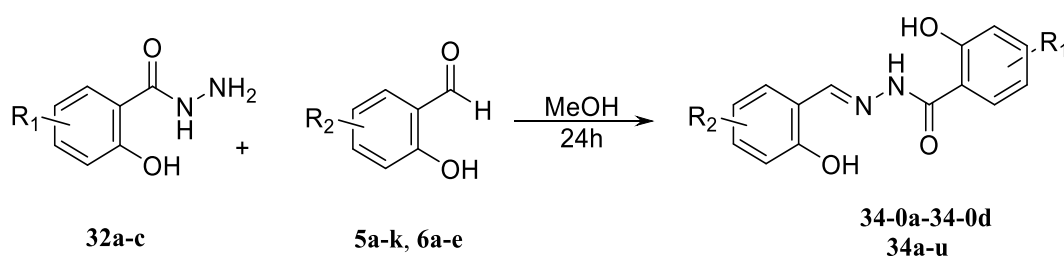
Wybór pochodnych kwasu salicylowego jako związków wyjściowych, nie był przypadkowy. Grupy hydroksylowe znajdujące się w pozycji *orto*- do grupy hydrazydowej pozwalają na tworzenie się wewnątrz- oraz międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Ich obecność jest kluczowym czynnikiem podczas samoorganizacji cząsteczek w tworzonych warstwach ciała stałego, pozwalając na lepszy układ warstw polikrystalicznych. Dodatkowo, ma to ogromny wpływ na procesy fotofizyczne związane z emisją cząsteczek w stanie zagregowanym. Wiąże się to z ich potencjalnym zastosowaniem w elektronice organicznej.



Co więcej, układ sprzężonych wiązań znajdujących się w aromatycznych karbohydrazidach, stanowi podstawę układu chromoforowego, co w rezultacie pozwala na luminescencję cząsteczek. Temat ten zostanie szczegółowo opisany w Rozdziale 5.2.

Ciekawostką jest, iż karbohydrazydy stanowią grupę związków dobrze znaną w literaturze, głównie pod kątem aktywności biologicznej lub jako substraty w syntezie farmaceutyków czy chemioterapeutyków.<sup>194</sup>

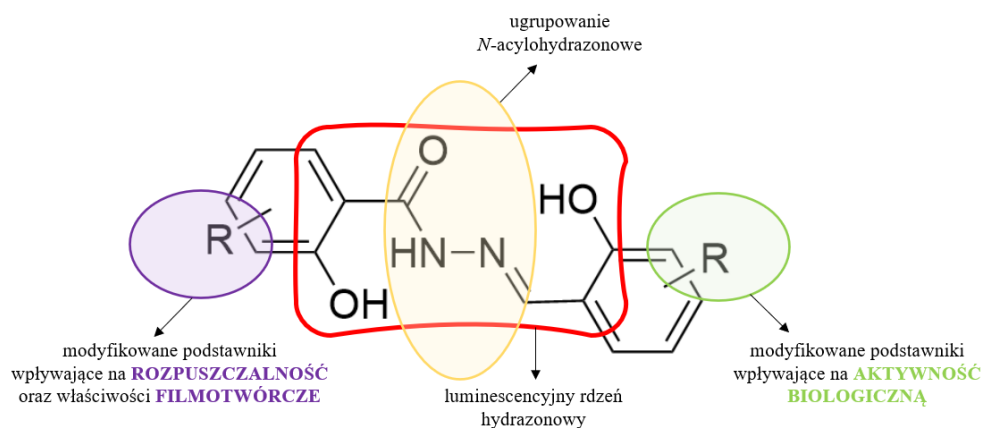
Z wykorzystaniem otrzymanych wcześniej aldehydów **5a-k**, **6a-e** oraz karbohydrazydów pochodnych kwasu salicylowego **32a-c**, przeprowadziłam syntezę docelowych hydrazonów hydrazydowych typu **34**. Dodatkowo, w badaniach wykorzystałam komercyjnie dostępne aldehydy: 2-hydrokso-1-naftaldehyd (**5-01**) oraz 4-(dietyloamino)salicylaldehyd (**5-02**) i otrzymałam 4 dodatkowe hydrazony hydrazydowe. Związki docelowe otrzymałam na drodze reakcji aldehydów z karbohydrazydami w równomolowych ilościach, a reakcje prowadziłam w temperaturze wrzenia metanolu przez 24 godziny (Schemat 27). Otrzymane hydrazony hydrazydowe oczyściłam na drodze krystalizacji z etanolu.



Schemat 27. Ścieżka syntezy hydrazonów hydrazydowych.


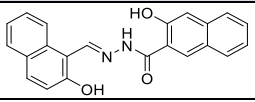
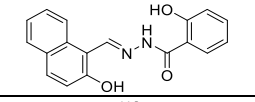
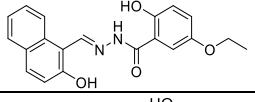

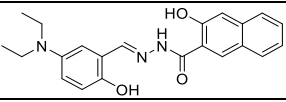

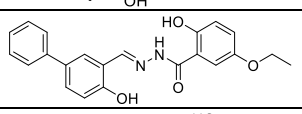
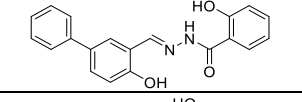
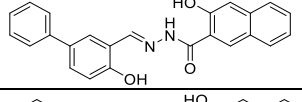

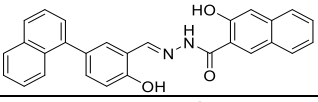
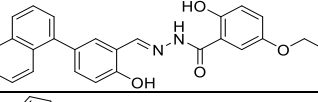
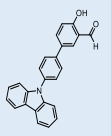
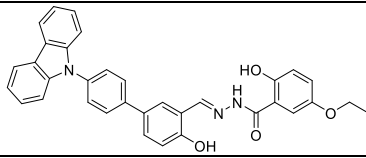
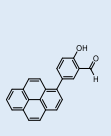
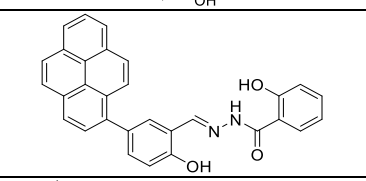
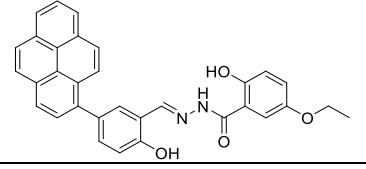

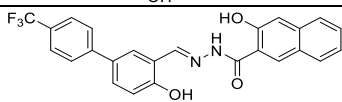
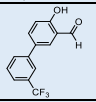
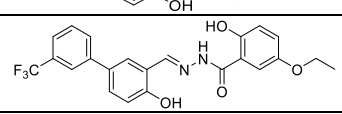
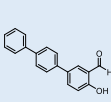
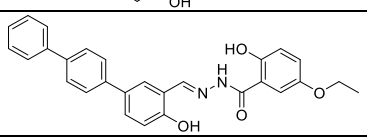
W mojej pracy skupiłam się na otrzymaniu luminescencyjnych związków docelowych, zwracając szczególną uwagę na sposób rozbudowania hydrazonowego rdzenia cząsteczki, ponieważ wprowadzone podstawniki oraz ich pozycje w danej cząsteczce kierują właściwościami końcowych produktów. Już sam szkielet cząstek, tj. obecność ugrupowania *N*-acylohydrazonowego oraz obecność grup hydroksylowych nadają tym cząsteczkom istotne własności. Wprowadzając modyfikowane aldehydy oraz karbohydrazydy, mogłam zaobserwować jak odpowiednie podstawniki wpływają na poszczególne właściwości cząsteczek (Rys. 56).

<sup>194</sup> A. Pieczonka, A. Strzelczyk, B. Sadowska, G. Młostoń, P. Stączek, *Eur. J. Med. Chem.*, **2013**, *64*, 389



Rys. 56. Ogólna struktura hydrazonu hydrazydowego.

Spektrum mojego zainteresowania stanowiły przede wszystkim właściwości luminescencyjne, a dokładniej wszystkie procesy fotofizyczne które wpływają na efekt luminescencji. W tym celu skupiłam się na syntezie hydrazonów hydrazydowych z rozbudowanymi pierścieniami aromatycznymi, zwiększając układ chromoforowy cząsteczki, są to, m.in. pochodne naftalenu **34d**, **34e**, karbazolu **34f**, pirenu **34g**, **34h**, antracenu **34m**, **34q** czy jodofluorenu **34u**. Co więcej, na podstawie literatury wiadomo, iż różnego rodzaju łączniki w cząsteczkach wpływają na lepszy transport elektronów. Z tego względu rdzeń cząsteczki rozbudowałam również, np. wprowadzając mostek acetylenowy **34n-u**. Biorąc pod uwagę właściwości aplikacyjne otrzymanych hydrazonów hydrazydowych, chcąc uzyskać cienkie warstwy ciała stałego z wykorzystaniem technik roztworowych, ważną kwestią była również rozpuszczalność otrzymanych związków. Wprowadzenie nawet krótkich łańcuchów alifatycznych (od części aldehydowej) czy alkoksyalifatycznych (od części hydrazydowej) wpływało korzystnie na ich rozpuszczalność. Kluczowym czynnikiem jest również samoorganizacja cząsteczek w warstwie ciała stałego i ich właściwości filmotwórcze. Długie łańcuchy pozwalają cząsteczkom lepiej się zorganizować, tym samym wpływając na jakość cienkich warstw. W Tabeli 13 umieściłam wszystkie otrzymane hydrazony hydrazydowe wraz z wydajnościami oraz temperaturami topnienia. Produkty sklasyfikowałam na podstawie struktury modyfikowanych aldehydów wykorzystanych do ich syntezy. Dla hydrazonu **34l** niestety nie udało się zarejestrować widma  $^{13}\text{C}$ -NMR ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność związku. Dla **34l** nie udało się również zarejestrować widma  $^1\text{H}$ -NMR. Związki **34-0a**, **34-0b** i **34b** znane są w literaturze, natomiast 22 pozostałe hydrazony hydrazydowe otrzymane przeze mnie to nowe, nieopisane wcześniej związki.

ALDEHYD		WZÓR STRUKTURALNY	TEMP. TOPNIENIA [°C]	Wyd. [%]
	<b>34-0a</b>		305-306	91
	<b>34-0b</b>		261-264	92
	<b>34-0c</b>		263-264	77
	<b>34-0d</b>		260,1-261,8	85
	<b>34a</b>		286-287	67
	<b>34b</b>		278-280	80
	<b>34c</b>		296-297	78
	<b>34d</b>		315,8-317,2	66
	<b>34e</b>		274,2-275	45
	<b>34f</b>		310,2-311,4	57
	<b>34g</b>		311,6-311,9	52
	<b>34h</b>		309,9-310,5	54
	<b>34i</b>		320,1-321,8	98
	<b>34j</b>		285,1-286,9	87
	<b>34k</b>		315,5-316,2	37

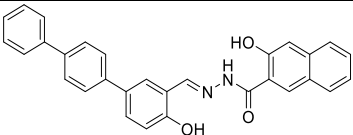
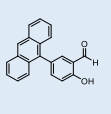
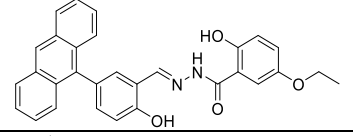
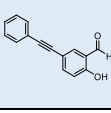
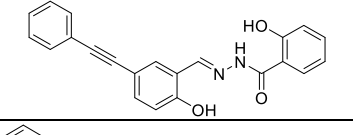
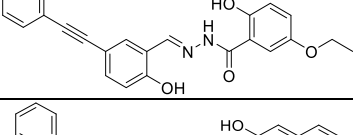
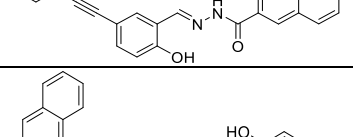
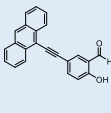
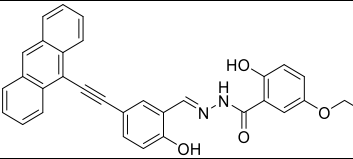
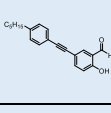
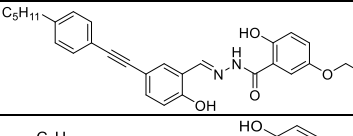
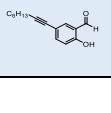
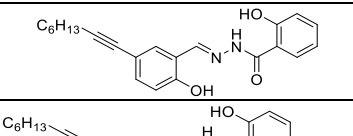
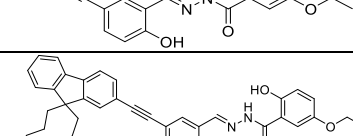
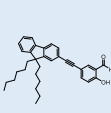
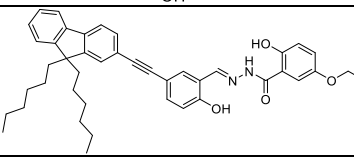
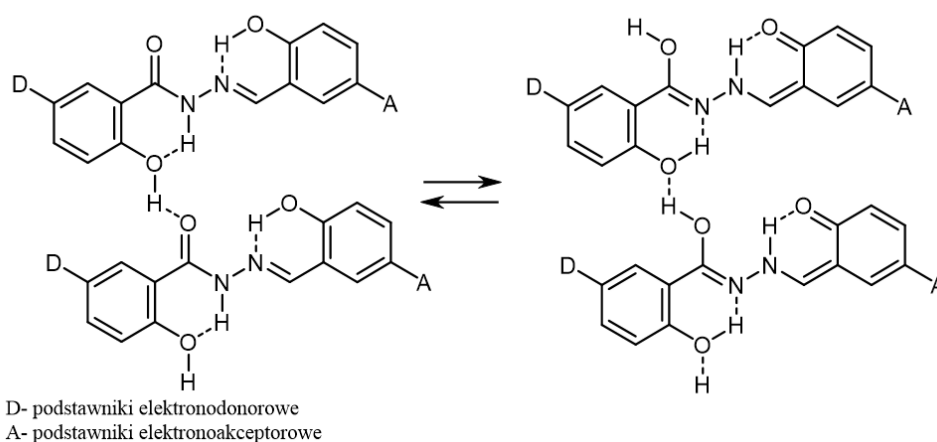
	<b>34l</b>		316,3-318	68
	<b>34m</b>		304,3-305,2	73
	<b>34n</b>		288,9-289,5	65
	<b>34o</b>		265,8-266,1	68
	<b>34p</b>		298,2-298,8	93
	<b>34q</b>		295,2-295,4	55
	<b>34r</b>		260,3-261,0	38
	<b>34s</b>		260,0-261,9	78
	<b>34t</b>		263,5-264,9	66
	<b>34u</b>		245,9-246,8	76

Tabela 13. Hydrazoney hydrazydowe wraz z wydajnościami oraz temperaturami topnienia.

## 5.2. Badania fotofizyczne - właściwości absorpcyjne i emisyjne wybranych hydrazonów hydrazydowych

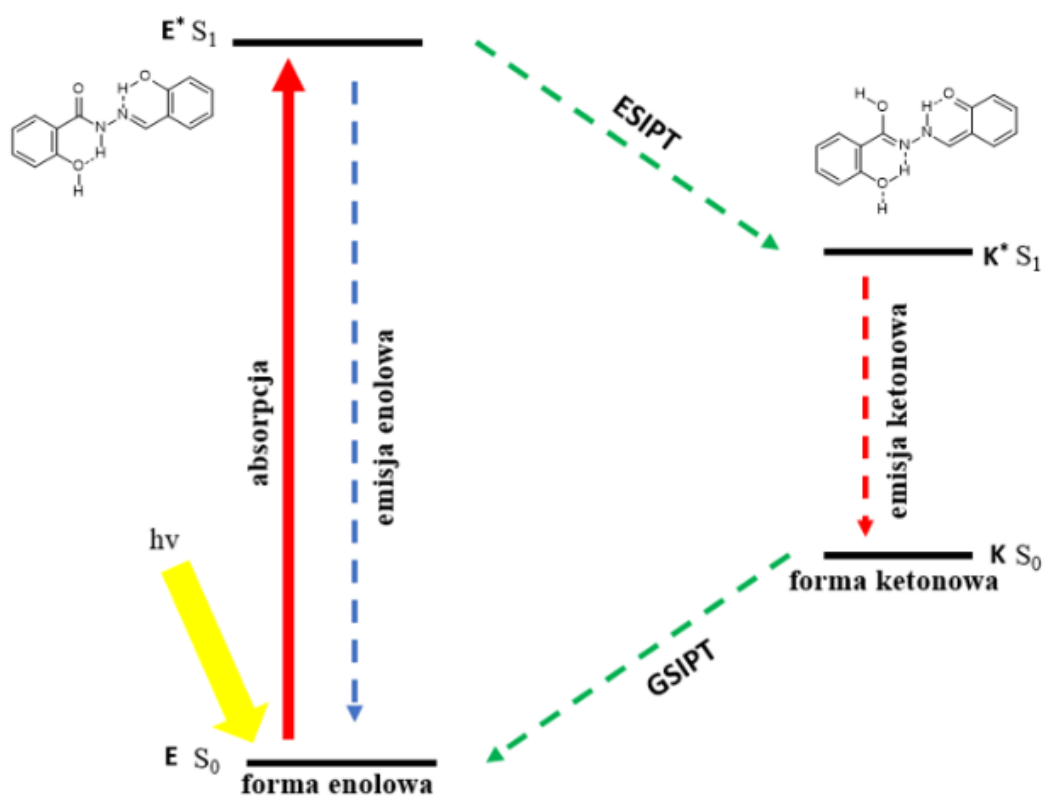
Badania fotofizyczne właściwości materiałów luminescencyjnych w kierunku zastosowań aplikacyjnych w elektronice organicznej stanowią bardzo ważną kwestię. Jedną z kluczowych właściwości, jakie muszą posiadać te związki organiczne jest ich zdolność do luminescencji. Co za tym idzie, zakres badań nad tymi materiałami ściśle związany jest z analizą zjawisk absorpcji jak i emisji promieniowania.

Otrzymane przeze mnie luminescencyjne hydrazony hydrazydowe posiadają w swej strukturze kilka ważnych elementów korzystnie wpływających na potencjalne zastosowanie ich jako warstwy aktywne tworzące diody OLED. W oparciu o literaturę zauważyłam, iż organiczne materiały luminescencyjne często wykazują pewne wady związane, m.in. z wygaszaniem fluorescencji spowodowane agregacją ACQ (*ang.* Aggregation-Caused Quenching) czy charakteryzują się małymi przesunięciami Stokesa, co nie jest korzystnym zjawiskiem ze względu na samoabsorpcję cząsteczek. Już na etapie projektowania cząsteczek docelowych, analizując ówczesną literaturę, zdecydowałam się na syntezę związków będących pochodnymi kwasu salicylowego. Wprowadzenie grup hydroksylowych w związkach docelowych zarówno od części hydrazydowej, jak i aldehydowej, miało swój zamierzony cel. Grupy te występują zwykle w pozycji *orto* względem grupy hydrazonowej, a ich obecność umożliwia łatwe tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy elektroujemnymi atomami, tj. tlen czy azot (Rys. 57).



Rys. 57. Wiązania wodorowe oraz możliwość tautomerii keto-enolowej w cząsteczkach hydrazonów hydrazydowych.

Cząsteczki hydrazonów tworzą wiązania wodorowe zarówno międzycząsteczkowe jak i wewnątrzcząsteczkowe. Kluczowym czynnikiem są również pozycje podstawników zarówno elektronodonorowych (D) jak i elektronoakceptorowych (A) (Rys. 57). Ważnym aspektem z punktu widzenia emisji cząsteczek jest również możliwość przeniesienia protonu w procesie tautomerii keto-enolowej, do której może dochodzić w stanie wzbudzonym. Zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym ESIPT (*ang.* Excited-State Intramolecular Proton Transfer), dzięki któremu obserwuje się duże przesunięcia Stokesa, jest korzystne z punktu widzenia elektroniki organicznej. Hydrazony hydrazydowe w stanie podstawowym występują w formie enolowej, co widoczne jest np. za pomocą widm  $^1\text{H-NMR}$ , natomiast w stanie wzbudzonym mogą przechodzić do formy ketonowej analogicznie do azyn aldehydu salicylowego (Rys. 58).<sup>116</sup>

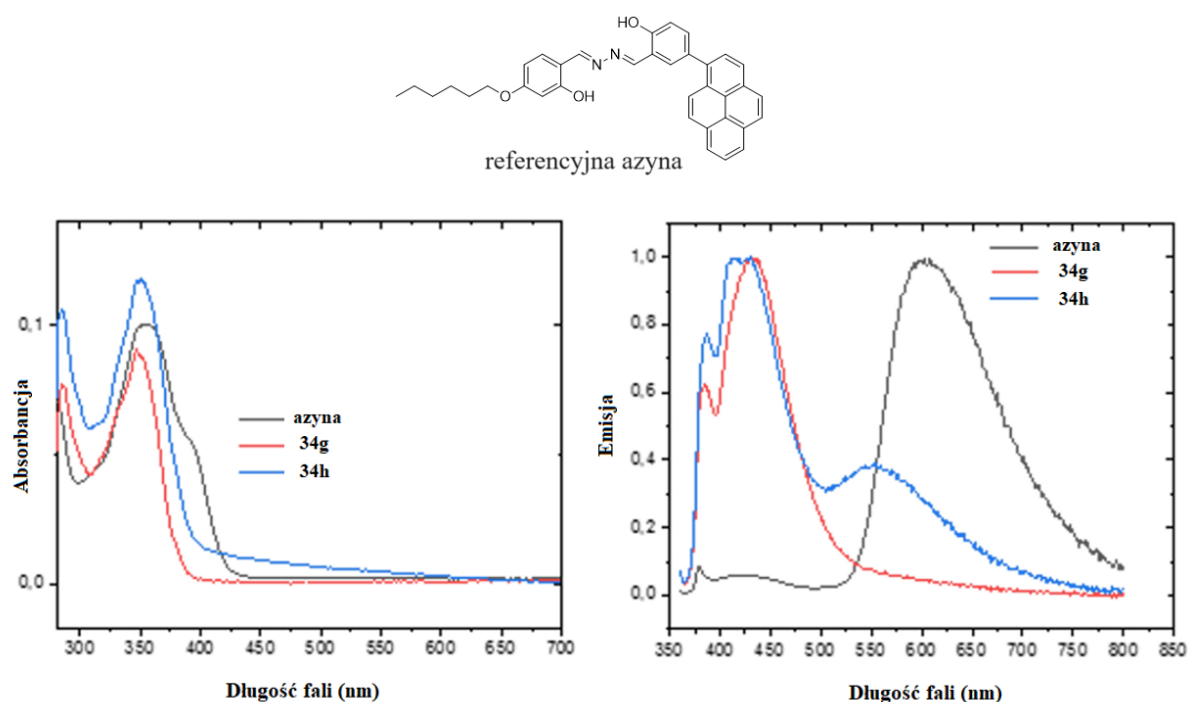


Rys. 58. Zjawisko wewnątrzcząsteczkowego transferu protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) dla cząsteczki hydrazonu hydrazydowego.

Aby udowodnić zjawisko przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym ESIPT poddałam badaniom fotofizycznym dwa wybrane przeze mnie hydrazony hydrazydowe, tj. **34g**, **34h**. Pochodne pirenu posiadają duży układ chromoforowy, co sprzyja intensywnej luminescencji związków. Dodatkowo, oba związki różnią się obecnością niewielkiej długości łańcucha

alkoksylogowego znajdującego się w części pochodzącej od hydrazynu. Aby sprawdzić wpływ ich obecności na podstawowe procesy fotofizyczne, wykonałam szereg eksperymentów.

W pierwszym kroku wykonałam widma absorpcji i emisji w toluenie. Otrzymane widma absorpcji badanych związków wykazują szerokie pasma absorpcji (320-410 nm) z maksimami około 350 nm. Maksima absorpcji można przypisać do przejść  $n-\pi^*$  lub  $\pi-\pi^*$  tautomerów enolowych. Dla porównania wykonałam również te same widma dla referencyjnej azyny (Rys. 59).

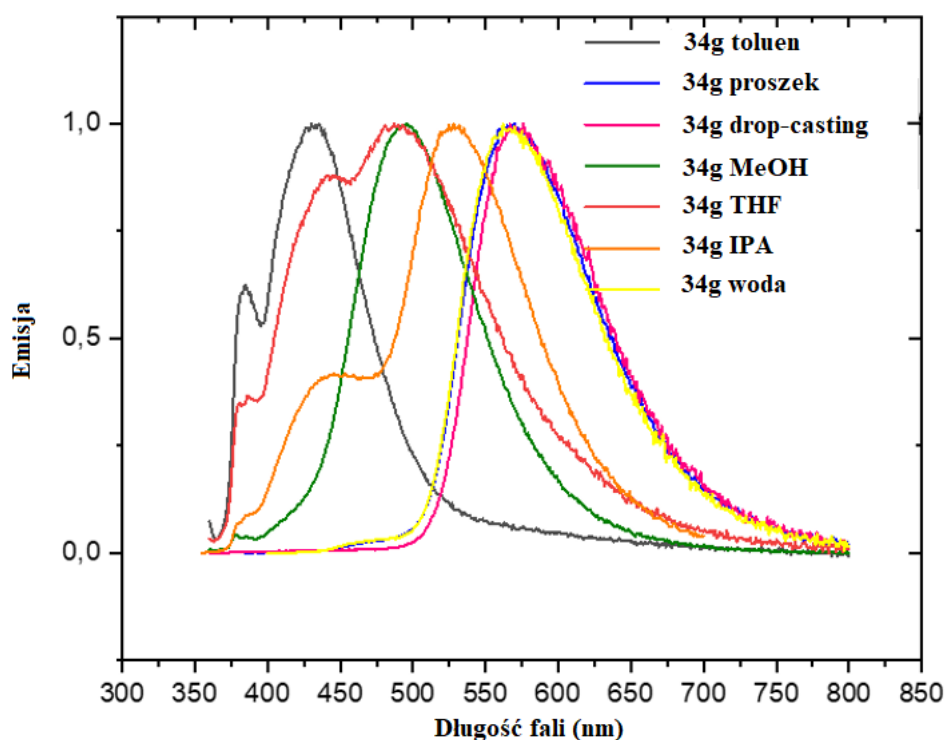


Rys. 59. Znormalizowane widma absorpcji i emisji związków **34g** i **34h** oraz referencyjnej azyny.

Widmo emisji dla związku **34g** wykazywało szerokie pasmo emisji w zakresie 400-500 nm, z maksimum przy 430 nm, które można przypisać fluorescencji formy enolowej. Analizując widmo emisji dla hydrazonu hydrazydowego **34h** zaobserwowałam znaczną różnicę. Wprowadzenie podstawnika etoksylogowego silnie wpłynęło na siłę wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Spowodowało to przesunięcie równowagi keto-enolowej, a w rezultacie zaobserwowałam podwójną emisję fluorescencji formy enolowej (430 nm) oraz ketonowej (550 nm).

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech dla procesu ESIPT jest efekt solwatacji. Rodzaj oraz polarność rozpuszczalnika mogą znacznie wpływać na tworzenie

wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Wykonałam więc widma emisji dla obu związków w różnych rozpuszczalnikach w celu zaobserwowania ich wpływu na efekty ESIPT. Eksperyment wykonałam z wykorzystaniem toluenu (aprotyczny rozpuszczalnik niepolarny), tetrahydrofuranu (aprotyczny rozpuszczalnik polarny), metanolu, alkoholu izopropylowego oraz w wody (protyczne rozpuszczalniki polarne). Dodatkowo, dla porównania, wykonałam również widma badanych hydrazonów hydrazydowych w postaci ciała stałego, tj. proszków oraz warstwy wykonanej metodą drop-casting (Rys. 60). Dla związku **34g** w toluenie zaobserwowałam emisję jedynie dla formy enolowej, natomiast w rozpuszczalnikach polarnych zaobserwowano również emisję formy ketonowej o dużej długości fali. Forma ketonowa najbardziej widoczna była w przypadku zastosowania wody jako rozpuszczalnika, w której związek **34g** jest nierozpuszczalny (występuje w postaci agregatów), a także w postaci ciała stałego, tj. proszku czy cienkiej warstwy ciała stałego. Dzieje się tak, ponieważ polarne rozpuszczalniki stabilizują tautomer w formie ketonowej, z tego względu zastosowanie rozpuszczalników o rosnącej polarności przesunęło równowagę keto-enolową w kierunku formy ketonowej.<sup>195</sup> Takie same wnioski zaobserwowałam dla analogu, hydrazonu **34h**.

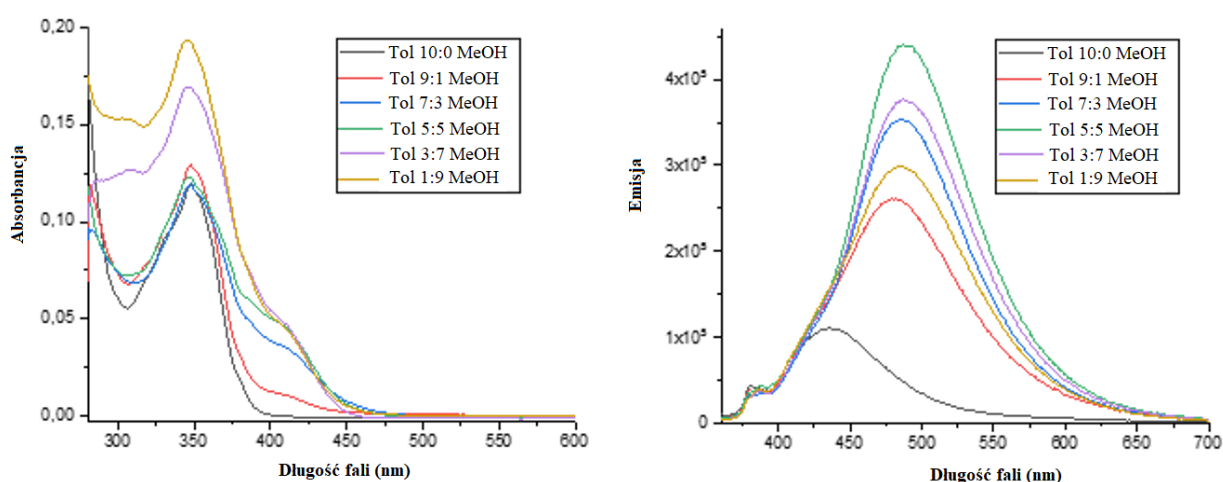


Rys. 60. Znormalizowane widma emisyjne związku **34g** w różnych rozpuszczalnikach i w stanie stałym (proszek, warstwa).

<sup>195</sup> Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B.Z. Tang, *Sci. China Chem.*, **2018**, *61*, 76-87



Obecność wiązań wodorowych powoduje tworzenie się cyklicznych układów, w których następuje zahamowanie rotacji wiązań pomiędzy atomami, takimi jak C-C, N-N czy C-N. W rezultacie, w cząsteczkach może nastąpić swobodny przepływ elektronów i ostatecznie cząsteczka emituje światło. Efekt ten związany jest z kolejnym ważnym zjawiskiem, a mianowicie efektem emisji indukowanej agregacją cząsteczek AIE. Na Rysunku (Rys. 60) wyraźnie widać, iż wzmocnienie emisji poprzez duże przesunięcia w stronę formy ketonowej następuje dla związków w ciele stałym (proszek/warstwa bądź tworzących się w roztworze agregatów). Związki takie jak hydrazony hydrazydowe, które fluoryzują w ciele stałym dzięki procesom ESIPT czy AIE, mogą zostać wykorzystane, np. w produkcji diod OLED. Efekt AIE charakterystyczny jest dla układów, które nie emitują światła w roztworze, natomiast po przeprowadzeniu ich w agregaty, wykazują intensywną luminescencję.<sup>125</sup> W celu zbadania właściwości AIE związków **34g** i **34h** wykonano widma emisji w mieszaninach toluen/metanol z różnymi frakcjami metanolu (Rys. 61).

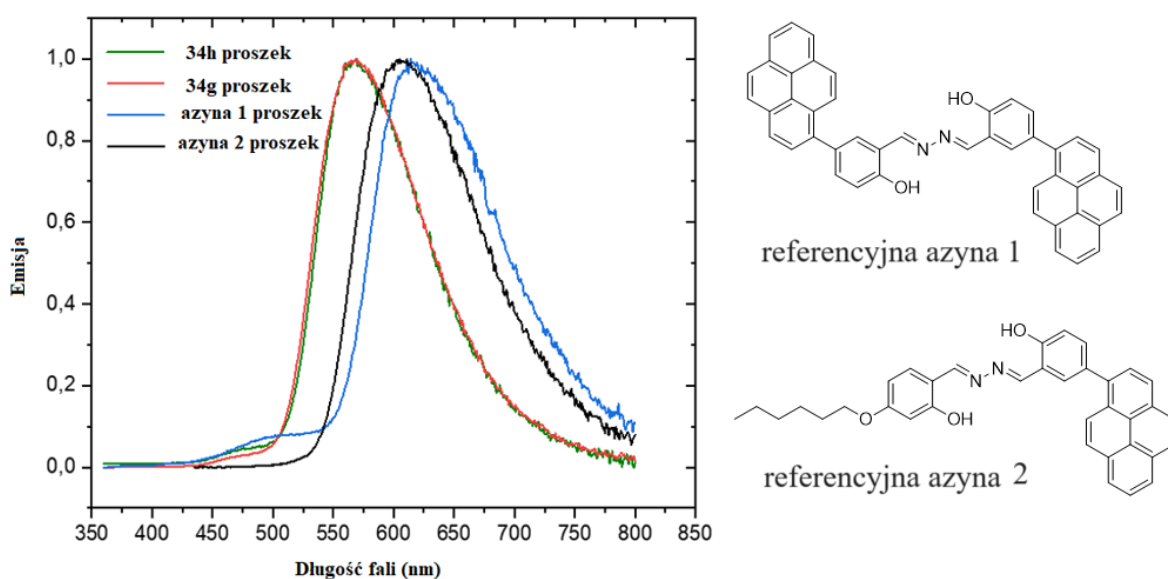


Rys. 61. Widma absorpcji i emisji hydrazonu hydrazydowego **34g** w mieszaninie rozpuszczalników toluen/metanol.

Hydrazon hydrazydowy **34g** rozpuszczony w toluenie wykazywał słabą fluorescencję, jednak intensywność emisji rosła wraz z dodatkiem ilości dodawanego metanolu i osiągnęła maksimum intensywności w mieszaninie 5:5. Podczas zwiększenia ilości metanolu w stosunku do toluenu nastąpił spadek intensywności luminescencji, co można wyjaśnić tworzeniem się nanocząsteczek w wyższej frakcji metanolu i wytrącaniu się agregatów o większych rozmiarach.<sup>120,195</sup> Co więcej, tworzenie się agregatów potwierdzić można analizując widmo absorpcji (Rys. 61). Pasma absorpcji dla hydrazonu rozpuszczonego w mieszaninie

rozpuszczalników toluen/metanol w stosunku 3:7 oraz 1:9 posiadają charakterystyczne pasma w obszarze poziomu długich fal. Prawdopodobnie jest to spowodowane efektem rozpraszania światła przez zawiesiny agregatów.<sup>117</sup> Mechanizm tworzenia się zjawiska emisji indukowanej agregacją AIE dla hydrazonów hydrazydowych typu **34** można więc przypisać procesowi ESIPT i wewnątrzcząsteczkowemu ograniczeniu rotacji RIR (*ang.* Restriction of Intramolecular Rotations) w stanie zagregowanym.

Ostatnim zadaniem w tej części badań, było zmierzenie wydajności kwantowej fluorescencji związków **34g** i **34h** w roztworach, proszkach oraz w postaci cienkich warstw. Wydajność kwantowa w roztworach obejmowała zakres 0,2-4%, w warstwach 7% natomiast w proszkach 10-12%, zatem nastąpił 12-krotny wzrost wydajności. Poniżej zamieściłam widmo emisji hydrazonów hydrazydowych **34g** i **34h** wykazujących maksimum emisji przy ok. 550 nm, co można przypisać do emisji z formy ketonowej hydrazonów (Rys. 62). Obecność podstawnika etoksyłowego silnie wpływa na emisję w rozpuszczalnikach, ale w stanie stałym obserwujemy wyłącznie emisję tautomeru ketonowego wynikającą z procesu ESIPT. Dla porównania naniosłam również widma referencyjnych azyn.



Rys. 62. Znormalizowane widma emisji hydrazonów **34g** i **34h** w postaci proszków oraz referencyjnych azyn.

Kluczowa obecność grup hydroksylowych w cząsteczkach hydrazonów hydrazydowych jest koniecznym warunkiem do zajścia ważnych procesów, tj. ESIPT czy AIE. Ponadto, grupy te pełnią też funkcje auksochromów, które także wpływają na wzrost intensywności emisji światła, mimo iż one same nie absorbują samoistnie promieniowania.

Badania fotofizyczne dla dwóch wybranych związków docelowych potwierdziły, iż charakter podstawników wokół rdzenia hydrazonowego wpływał na jego tautomeryzację keto-enolową i proces ESIPT. Otrzymane hydrazony hydrazydowe wykazują podwójną emisję fluorescencji i duże wartości przesunięcia Stokesa w stanie stałym, co gwarantuje brak samoabsorpcji emitowanego promieniowania, co jest niezbędne do produkcji urządzeń elektroniki organicznej. Tę część badań zrealizowałam dzięki współpracy z Katedrą Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej. Otrzymane wyniki badań zostaną opublikowane w pracy, w której będę pierwszym autorem.<sup>177</sup>

### **5.3. Wytwarzanie cienkich warstw ciała stałego oraz badanie ich morfologii**

Seria otrzymanych przeze mnie hydrazonów hydrazydowych, ze względu na ich właściwości, potencjalnie mogłaby znaleźć zastosowanie w elektronice organicznej. Produkcja urządzeń optoelektronicznych, takich jak np. diod OLED, wymaga przygotowania materiałów organicznych w postaci cienkich warstw ciała stałego. Ich charakterystyka i właściwości morfologiczne przekładają się na efekt ich działania. Mając dostęp do specjalistycznych sprzętów, takich jak na przykład powlekaacz obrotowy czy mikroskop metalograficzny, wykonałam szereg testów dla wybranych związków.

Spośród wielu technik tworzenia cienkich warstw ciała stałego, zdecydowałam się na zastosowanie stosunkowo prostych i niedrogich metod roztworowych. Metody te umożliwiają nanoszenie warstw, m.in. techniką spin-coating bądź drukowania, które należą do innowacyjnych i jednych z tańszych technik. Pierwszym krokiem było ilościowe zbadanie rozpuszczalności serii hydrazonów hydrazydowych **34**, aby wybrać najbardziej odpowiedni rozpuszczalnik organiczny dla danego związku. Bez względu na wybraną metodę roztworową nanoszenia warstw, dobrze rozpuszczony materiał organiczny stanowił kluczowy warunek decydujący o ich jakości. Badany materiał w ilości 1mg, 2mg lub 5mg (w zależności od zdolności solubilizujących) rozpuszczałam w 1ml rozpuszczalnika. Próby wykonałam dla rozpuszczalników, tj.: aceton, chloroform, tetrahydrofuran, etanol, izopropanol, chlorek metylenu, octan etylu, metanol, toluen, heksan oraz chlorobenzen. Niemalże wszystkie hydrazony hydrazydowe najlepiej rozpuszczały się w tetrahydrofuranie. Większość z nich rozpuszczała się również w chlorobenzenie oraz chlorku metylenu.

Mając do dyspozycji serię przygotowanych próbek rozpuszczonego materiału organicznego (w tetrahydrofuranie), podjęłam próby tworzenia warstw wykorzystując techniki roztworowe, tj.: technikę nanoszenia kropli (drop-casting), powlekania obrotowego (spin-coating) oraz technikę zanurzeniową (dip-coating). Każda z wymienionych metod została szczegółowo opisana w części literaturowej (Rozdział 3). Poniżej przedstawiłam zdjęcia warstw związku **34g**, **34h** oraz **34k** wykonanych trzema różnymi technikami roztworowymi, oświetlanych światłem UV (380-450 nm) za pomocą mikroskopu metalograficznego (Tabela 14).

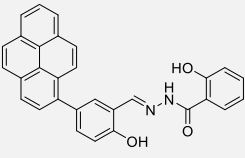
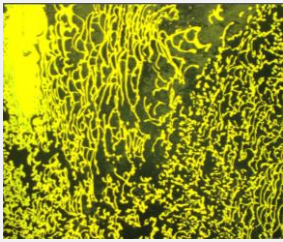
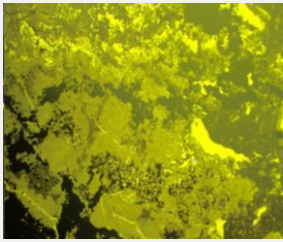
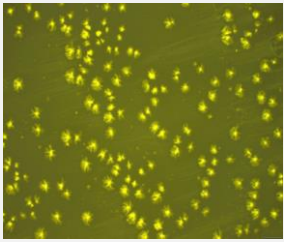
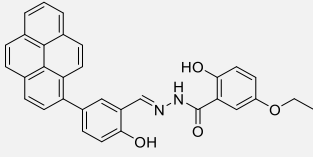
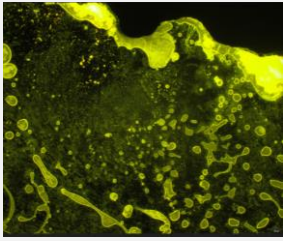
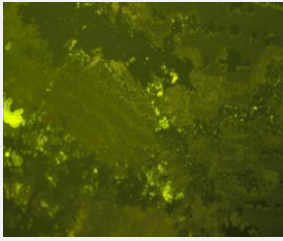
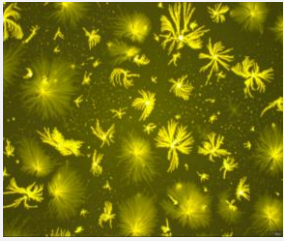
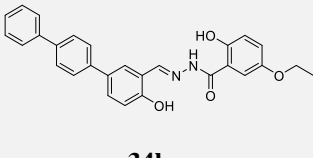
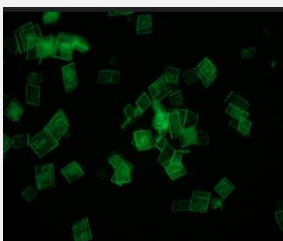
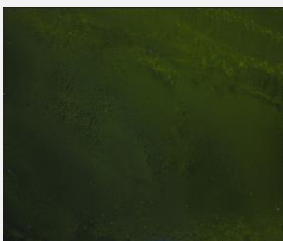
związek	drop-casting	spin-coating	dip-coating
 <p><b>34g</b></p>			
 <p><b>34h</b></p>			
 <p><b>34k</b></p>			

Tabela 14. Porównanie zdjęć cienkich filmów naniesionych na podłoża różnymi technikami roztworowymi (powiększenie x10).

Warto zauważyć, iż każda z tych technik daje inny efekt uzyskanej warstwy. Pierwsza z nich, technika drop-casting, nie jest stosowana na skalę przemysłową. Polega na swobodnym rozlewie kropli materiału na podłożu, następnie po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się warstwę. Metoda ta nie jest jednak powtarzalna. Bardzo często stosuje się ją w warunkach

laboratoryjnych, aby w prosty i szybki sposób sprawdzić, czy dany materiał ma predyspozycje do samoorganizacji cząsteczek w warstwie. Charakterystycznym elementem dla warstw otrzymanych tą metodą jest grubszy brzeg warstwy, stąd też w tym miejscu warstwy zwykle świecą najintensywniej. Dla wszystkich trzech przedstawionych przykładów techniki drop-casting, warstwy nie są jednolite i ciągłe. W przypadku związku **34k** za pomocą metody kropli otrzymałam jedynie skupisko krystalitów. Związek ten niestety ze względu na ograniczoną rozpuszczalność nie wykazywał najlepszej predyspozycji do tworzenia warstw, jednak po wielu próbach, udało się uzyskać ciągłą, amorficzną warstwę metodą spin-coating. Najbardziej popularną techniką rozpuszczalnikową, często spotykaną w literaturze, jest metoda powlekania wirowego - spin-coating. W metodzie tej, rozpuszczony materiał organiczny nanosi się na wirujące podłoże. Daje ona możliwość kontroli procesu tworzenia, dzięki zmianom wielu parametrów, tj. czasu wirowania, szybkości czy przyspieszenia. Wykorzystując tę technikę do tworzenia warstw hydrazonów hydrazydowych, każdorazowo dla każdego związku optymalizowałam warunki jej tworzenia, aby uzyskać jak najlepszy efekt. Przedstawione powyżej warstwy w porównaniu z pierwszą techniką są zdecydowanie atrakcyjniejsze, w kontekście zastosowań w elektronice organicznej. Dla związku **34h** można zaobserwować niemalże całkowite pokrycie powierzchni. Ostatnia z metod tworzenia warstw, którą wykorzystałam w mojej pracy była technika zanurzeniowa - dip-coating, polegająca na zanurzeniu płytki w rozpuszczonym materiale organicznym, a następnie wynurzeniu jej z odpowiednią prędkością. Ta metoda również pozwalała kontrolować tworzenie warstw poprzez zastosowanie odpowiedniej prędkości, co wpływało, m.in. na grubość otrzymanej warstwy. Przykłady warstw powyżej, charakteryzują się licznymi krystalitami, co również nie jest korzystne. Powierzchnia płytki pokryta jest jednak materiałem organicznym dość równomiernie.

Otrzymane warstwy należało szczegółowo przeanalizować, aby wybrać najlepszą oraz ocenić ich jakość. Morfologię uzyskanych warstw zbadałam wykorzystując mikroskop metalograficzny, który umożliwił mi obserwację z użyciem wielu technik mikroskopowych. Kilka z nich przedstawiłam poniżej na przykładzie związków **34t**, **34s**, **34e** (Tabela 15).

A			
związek	jasne pole	ciemne pole	UV
<chem>CCCCCCCC#CC1=CC=C(O)C=C1C=NNC(=O)C2=CC(OC)=C(O)C=C2</chem> <b>34t</b>			
<chem>CCCCCCCC#CC1=CC=C(O)C=C1C=NNC(=O)C2=CC=CC=C2O</chem> <b>34s</b>			

B		
związek	jasne pole	ciemne pole
<chem>CCCCCCCC#CC1=CC=C(O)C=C1C=NNC(=O)C2=CC(OC)=C(O)C=C2</chem> <b>34e</b>		
	<b>polaryzacja</b>	<b>UV</b>

Tabela 15. Porównanie zdjęć cienkich filmów technikami mikroskopowymi [A - jasne pole, ciemne pole, UV] oraz [B – jasne pole, ciemne pole, polaryzacja, UV]), (powiększenie x10).

Każda z nich daje wiele informacji i pozwala precyzyjnie scharakteryzować otrzymane cienkie filmy. Swoje obserwacje prowadziłam z wykorzystaniem jednej z głównych technik mikroskopowych, tj. jasnego pola (BF), gdzie próbka jest oświetlana światłem przechodzącym. Dzięki technice ciemnego pola (DF) mogłam ocenić gładkość warstwy, ponieważ dzięki bocznemu oświetleniu preparatu, pozwala ona dostrzec elementy wystające ponad jego powierzchnię. Dla przykładowych związków w tabeli wyraźnie widać zgrubienia na brzegu warstwy, np. dla związku **34t** bądź pojedyncze skupiska na jej środku dla **34e**, świadczące o obecności wystających elementów ponad powierzchnię warstwy. Ponadto, dzięki tej technice wyraźnie można ocenić ciągłość warstwy, ponieważ pozwala ona dostrzec również ewentualne ubytki. Kolejną techniką, niezwykle istotną w przypadku badania luminescencyjnych materiałów organicznych jest technika fluorescencji (F\_UV) wykorzystująca światło UV (380-450 nm). Naświetlając lampą badane warstwy, oprócz sprawdzania ich ciągłości możliwe było obserwowanie fluorescencji związków. W momencie, gdy warstwa była grubsza, dzięki tej technice mogłam zobaczyć intensywniej świecąca powierzchnię warstwy (brzeg warstwy związku **34t**). Dodatkowo, dla związku **34e** widoczne były intensywniej świeczące krystaliny. Badając morfologię warstw często przydatnymi technikami okazały się być również techniki wykorzystujące światło spolaryzowane (SP). Wykorzystując zjawisko dwójłomności kryształów mogłam określić amorficzność bądź krystaliczność danej warstwy. W przypadku związku **34e** obecne są skupiska kryształów, które z pewnością nie pozwolą na w pełni sprawny przepływ elektronów w warstwie urządzenia optoelektrycznego.

W celu porównania jakości warstw, wykonałam także cienkie filmy na płytce krzemowej. Wybór podłoża jest również niezwykle ważny i także wpływa na właściwości warstw aktywnych w urządzeniach elektronicznych. Poniżej przedstawiłam zdjęcia warstw wykonanych na podłożu szklanym i krzemowym dla związków **34t** oraz **34m** (Tabela 16). Zdecydowanie lepszy efekt otrzymałam w przypadku wykorzystania płytek szklanych, stąd też wszystkie pozostałe próby tworzenia warstw wykonałam na tych płytkach. Cienkie filmy naniesione na szklane podłoża były zdecydowanie bardziej jednolite. Struktura szkła pozwoliła precyzyjnie określić faktyczną strukturę warstwy. W przypadku płytek krzemowych, otrzymane warstwy były bardziej ziarniste. Struktura samych płytek zakłamywała obraz cienkich filmów. Widać to wyraźnie na zdjęciu warstwy obserwowanej techniką jasnego pola dla związku **34m**. Zdjęcie wykonano jedynie na brzegu warstwy, natomiast chropowatość płytki widoczna jest na całej jej powierzchni. Z tego względu, na płytkach krzemowych trudno było ocenić rzeczywistą morfologię warstw.



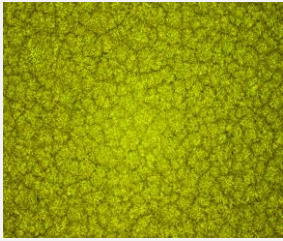

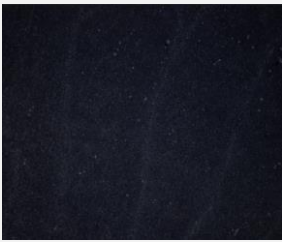
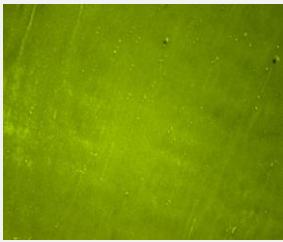
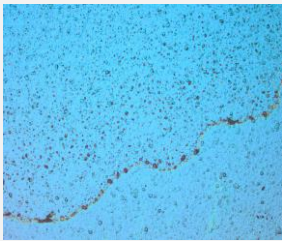

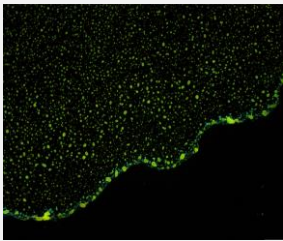
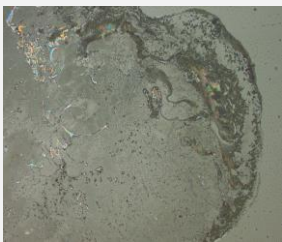
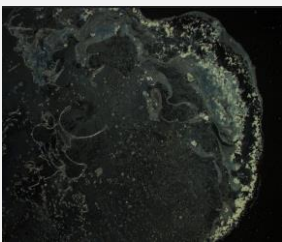
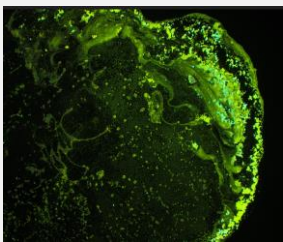
związek	podłoże	jasne pole	ciemne pole	UV
34t	plytka krzemowa			
	plytka szklana			
34m	plytka krzemowa			
	plytka szklana			

Tabela 16. Porównanie zdjęć cienkich filmów naniesionych na płytki szklane oraz krzemowe, (powiększenie x10).

Dodatkowo, celem poprawienia jakości warstw nanoszonych metodą spin-coating, sprawdziłam jak aktywowanie powierzchni plazmą tlenową wpłynie na ich jakość. Z wykorzystaniem urządzenia do plazmowego czyszczenia powierzchni, aktywowałam szklane płytki, następnie przy wybranych wcześniej parametrach spin-coatingu otrzymałam cienkie filmy. Dla dwóch przykładowych związków **34-0a** oraz **34b** przedstawiłam wyniki w tabeli (Tabela 17).



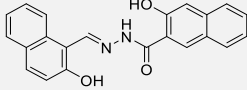
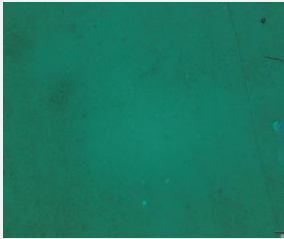
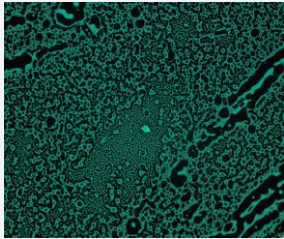
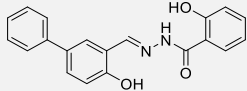

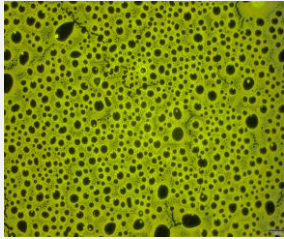
związek	powierzchnia nieaktywowana	powierzchnia aktywowana O <sub>2</sub>
 <p><b>34-0a</b></p>		
 <p><b>34b</b></p>		

Tabela 17. Porównanie zdjęć cienkich filmów naniesionych na podłoża nieaktywowane oraz aktywowane plazmą tlenową, (powiększenie x10).

Powierzchnie aktywowane plazmą tlenową pogorszyły jakość cienkich filmów wykonanych za pomocą spin-coatingu. Zaobserwowałam, iż w każdym przypadku zastosowania aktywowanych podłoży, cząsteczki nanoszonego materiału organicznego „nie kleiły” się do podłoża, co wyraźnie widać porównując zdjęcia powyżej. W warstwach powstawały liczne ubytki. Zdecydowanie lepsze warstwy otrzymałam na nieaktywowanych, szklanych podłożach.

Najważniejszym elementem w tej części pracy było porównanie morfologii cienkich warstw biorąc pod uwagę strukturę chemiczną analogów wybranych związków. Niewielka różnica w strukturze związków ma duże znaczenie. Wprowadzenie, np. dodatkowych łańcuchów alkilowych bądź pierścieni aromatycznych do układu może wpływać na rozpuszczalność związków czy ich samoorganizację w powstającej warstwie. Poza zjawiskiem luminescencji oraz ważnymi dla elektroniki organicznej procesami związanymi z fluorescencją, takimi jak AIE czy ESIPT opisanymi wcześniej, wiązania wodorowe obecne w cząsteczkach hydrazonów wpływają korzystnie także na procesy związane z tworzeniem się warstw. Jak wspomniałam wcześniej, wybór pochodnych kwasu salicylowego, jako szkieletu budowy związków wyjściowych, był zamierzony. Obecność grup hydroksylowych pozwala na tworzenie się wiązań wodorowych, a z kolei one są kluczowym czynnikiem podczas samoorganizacji cząsteczek w tworzonych warstwach ciała stałego. Poniżej zaprezentowałam kilka zestawień

warstw analogów hydrazonów hydrazydowych, pokazując wpływ podstawników na samoorganizację cząsteczek w warstwach.

Pierwszy przykład poniżej pokazuje zestawienie dwóch podobnych związków, pochodnych naftalenu, różniących się jedynie obecnością krótkiego łańcucha etoksylogowego w części pochodzącej od hydrazydu. Warstwy wykonane dla związku **34-0c** były znacznie bardziej gładkie, w przeciwieństwie do warstwy związku **34-0b**, gdzie można dostrzec wiele grudek czy chropowatości. Być może jest to związane ze słabszą rozpuszczalnością tego związku. Dodatkowo, zdjęcia warstw w świetle spolaryzowanym potwierdzają, iż obie warstwy nie posiadają zbyt wielu kryształitów, są więc dość amorficzne (Tabela 18).

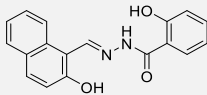


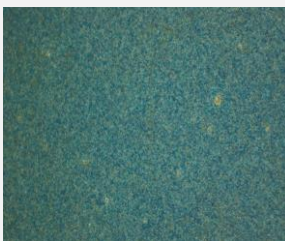
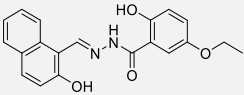

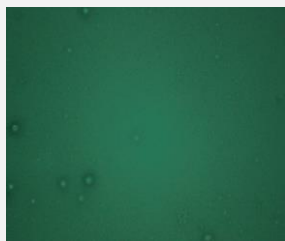

związek	ciemne pole	UV	polaryzacja
 <p><b>34-0b</b></p>			
 <p><b>34-0c</b></p>			

Tabela 18. Porównanie zdjęć cienkich filmów różnymi technikami mikroskopowymi dla związków **34-0b**, **34-0c**, (powiększenie x10).

W innym przypadku porównałam 3 hydrazony, różniące się podstawnikiem w części hydrazydowej. Dla bardzo słabo rozpuszczalnego związku - **34c** można zauważyć nierówną powierzchnię warstwy. Związek **34a**, pomimo dodatkowego podstawnika etoksylogowego, nie utworzył lepszej warstwy od związku **34b**. **34a** charakteryzował się ciągłą warstwą, jednak pokrytą dużą ilością „bąbelków”- prawdopodobnie małych kryształitów, co potwierdzało się także w przypadku zastosowania innych technik roztworowych (Tabela 19).

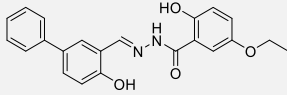
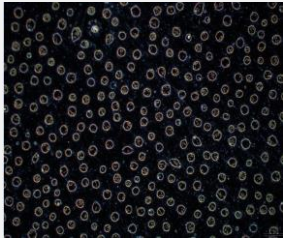
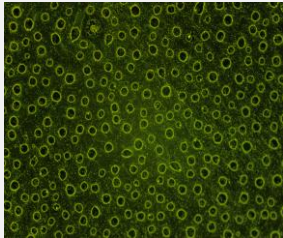
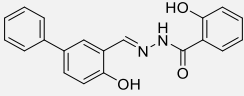
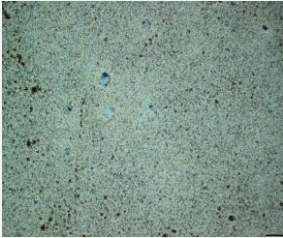
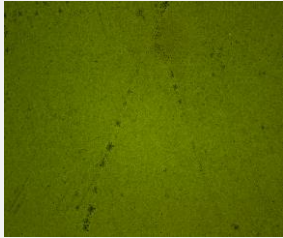
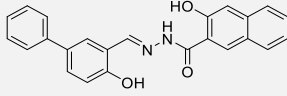


Związek	ciemne pole	UV
 <p><b>34a</b></p>		
 <p><b>34b</b></p>		
 <p><b>34c</b></p>		

Tabela 19. Porównanie zdjęć cienkich filmów różnymi technikami mikroskopowymi dla związków **34a**, **34b**, **34c**, (powiększenie x10).

Kolejne związki, których różnica w budowie znacząco wpłynęła na wytwarzanie warstw to pochodne naftalenu **34d** i **34e**. Poniżej przedstawiłam warstwy wykonane metodą dip-coating. W tym przypadku wyraźnie widać wpływ łańcucha alkoksylogowego na układ cząsteczek w warstwie. Mimo nielicznych kryształitów wystających ponad powierzchnię preparatu, związek **34e** utworzył sieć rozgałęzionych układów. Tego typu warstwa prawdopodobnie mogłaby poprawnie funkcjonować w urządzeniu elektronicznym, dzięki sprawnemu przepływowi elektronów. Związek **34d** charakteryzuje się dużą ilością wystających elementów, co widać dokładnie w ciemnym polu (Tabela 20).

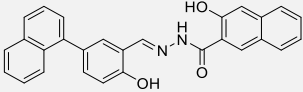

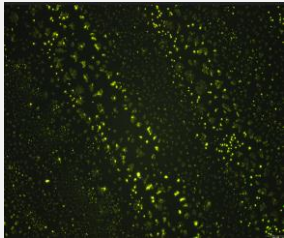
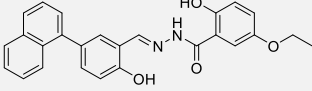
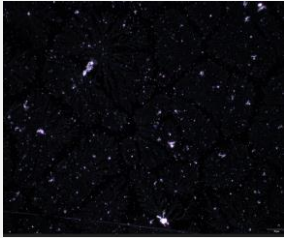
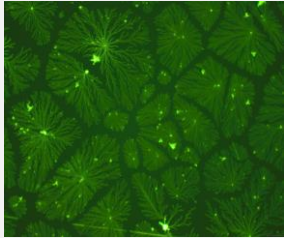
związek	ciemne pole	UV
 <p><b>34d</b></p>		
 <p><b>34e</b></p>		

Tabela 20. Porównanie zdjęć cienkich filmów różnymi technikami mikroskopowymi dla związków **34d**, **34e**, (powiększenie x10).

Kolejnym przykładem są pochodne antracenu. Ich struktura różni się obecnością mostka acetylenowego w związku **34q**. Choć dla elektroniki organicznej struktura związku **34q** prawdopodobnie byłaby atrakcyjniejsza, związek ten nie wytworzył ciągłych warstw. Zdecydowanie gładszą, amorficzną warstwę uzyskałam dla związku **34m**. Można to zaobserwować analizując zdjęcie filmu w technice ciemnego pola (Tabela 21).

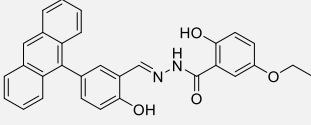
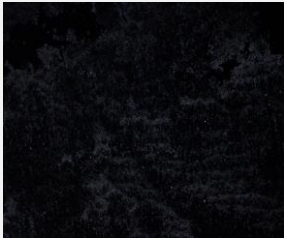
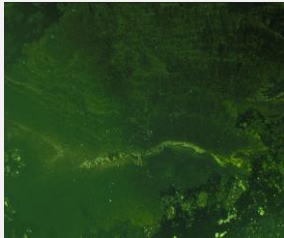
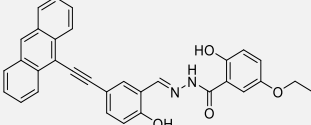
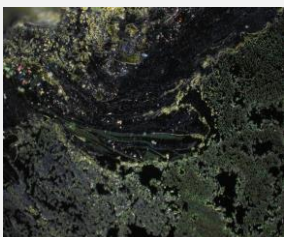
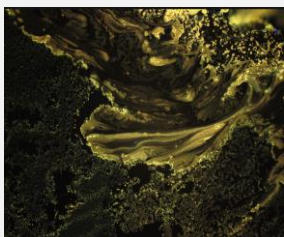
związek	ciemne pole	UV
 <p><b>34m</b></p>		
 <p><b>34q</b></p>		

Tabela 21. Porównanie zdjęć cienkich filmów różnymi technikami mikroskopowymi dla związków **34m**, **34q**, (powiększenie x10).

Najbardziej amorficzne, jednolite i ciągłe filmy ciała stałego otrzymałam z wykorzystaniem techniki spin-coating na nieaktywowanych, szklanych płytkach. Związki wykazujące najlepsze właściwości filmotwórcze to, m.in. **34-0c**, **34b**, **34h** oraz **34t**. Poniżej przedstawiłam zestawienie cienkich warstw dla wszystkich 4 związków, naświetlanych lampą UV, które potencjalnie mogłyby sprawdzić się jako aktywne warstwy w diodach OLED. Związki **34-0b**, **34k** oraz **34t** posiadają podstawnik etoksyłowy, który z pewnością wpływa nie tylko na lepszą samoorganizację w warstwie, ale również na rozpuszczalność. Dodatkowo, związek **34t** posiada w swojej strukturze mostek acetylenowy, który jest cennym elementem materiałów elektroniki organicznej, ułatwiający przepływ elektronów w działającym urządzeniu (Tabela 22).

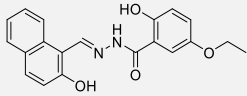

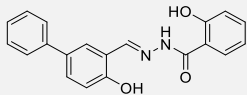
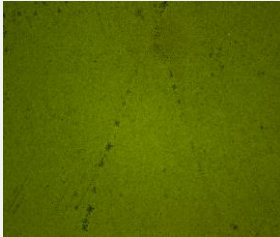
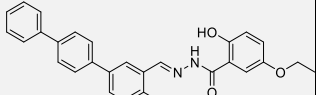

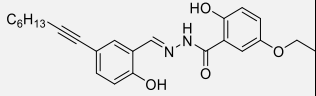

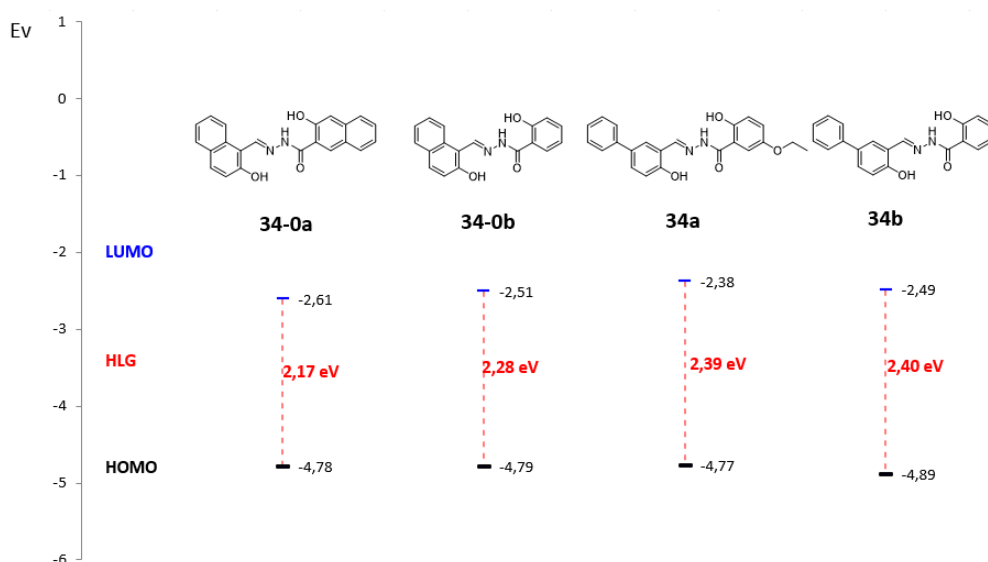
związek	UV
 <p style="text-align: center;"><b>34-0c</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>34b</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>34k</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>34t</b></p>	

Tabela 22. Zdjęcia cienkich filmów w świetle UV dla związków **34-0c**, **34b**, **34k**, **34t**, (powiększenie x10).

Wytwarzanie cienkich warstw oraz badanie ich morfologii wykonałam dzięki współpracy z Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej w Bionanoparku.

## 5.4. Próby tworzenia prototypu diody OLED

Przedstawione w poprzednim podrozdziale cienkie, jednolite warstwy ciała stałego mogą znaleźć zastosowanie w tworzeniu układów warstwowych, takich jak urządzenia OLED. Aby zbudować w pełni funkcjonalne urządzenie, oprócz wytworzenia dobrej jakości warstwy, kluczową kwestią jest także określenie poziomów energetycznych HOMO/LUMO, a dokładniej przerwy energetycznej ( $E_g$ ) pomiędzy nimi, aby w odpowiedni sposób ułożyć poszczególne warstwy w urządzeniu i zapewnić prawidłowy przepływ ładunków. Dla wybranych związków wykonałam testowe obliczenia teoretyczne, wyznaczając przerwę energetyczną pomiędzy orbitalami (Rys. 63). Obliczenia wykonałam za pomocą programu Scigress korzystając z metody B88-LYP.



Rys. 63. Obliczenia teoretyczne dla wybranych hydrazonów **34-0a**, **34-0b**, **34a**, **34b**.

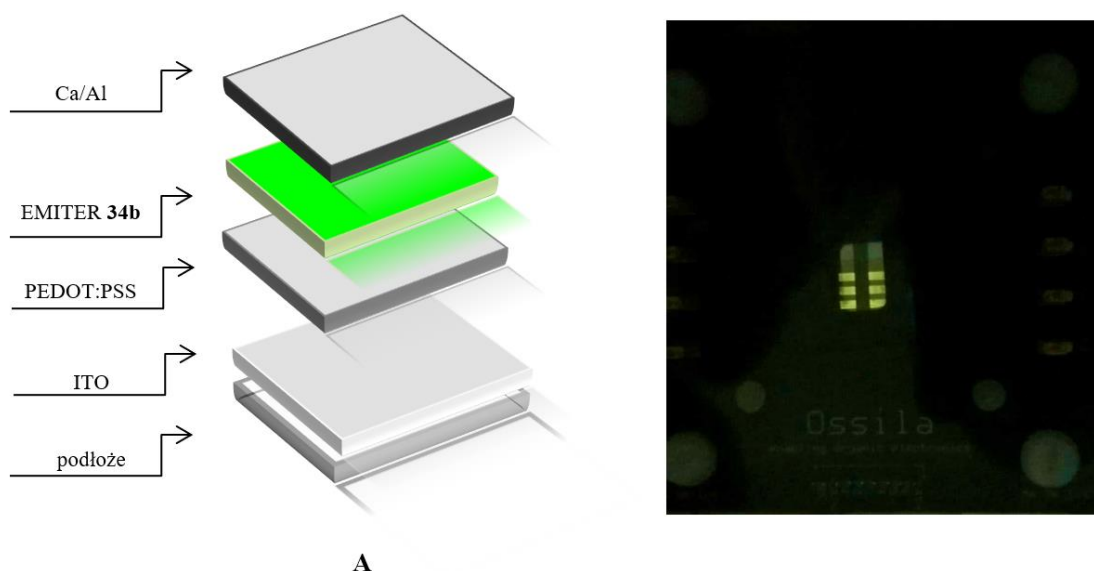
Kierując się jakością uzyskanej warstwy oraz mając do dyspozycji podstawowe obliczenia, podjęłam próbę tworzenia prototypu diody OLED z wykorzystaniem hydrazonu hydrazydowego **34b**, jako emitera. Warstwę emisyjną przygotowałam z 5 mg/ml roztworu związku **34b** metodą spin-coating. Jako rozpuszczalnik zastosowałam tetrahydrofuran. W celu wytworzenia jak najlepszej jakości jednolitej warstwy, dokonałam optymalizacji parametrów wirowania. Najlepszą warstwę otrzymałam stosując następujące parametry: czas wirowania - 40 s, szybkość wirowania - 350 obrotów/minutę oraz przyspieszenie - 100  $m/s^2$ . Testy tworzenia diod OLED wykonałam dla trzech różnych układów warstw, w celu porównania efektywności urządzenia, w zależności od różnicy potencjału pomiędzy sąsiadującymi warstwami. Otrzymałam diody o następującej konfiguracji:

**A:** ITO (100 nm)/ PEDOT:PSS (35 nm)/związek **34b**/ Ca (20 nm)/Al (80 nm)

**B:** ITO (100 nm)/ PEDOT:PSS (35 nm)/ PVK (10 nm)/ związek **34b**/ Ca (20 nm)/Al (80 nm)

**C:** ITO (100 nm)/ związek **34b**/ Ca (20 nm)/Al (80 nm)

Wszystkie trzy diody obserwowałam, zwiększając stopniowo przyłożone napięcie. Najlepsze rezultaty uzyskałam dla diody **A** (Rys. 64), która zaczęła emitować światło od 15 V. W przypadku diody **B** zwiększając napięcie do 20 V nie zaobserwowałam żadnego efektu, jednak przy wyższych wartościach napięcia elektrycznego, tj. 30 V, dioda zaświeciła się, po czym przepaliła. Prawdopodobnie wynika to ze zbyt dużej różnicy potencjałów pomiędzy sąsiadującą warstwą emitera ( $E_g = 2,40$  eV) a PVK ( $E_g = 3,60$  eV). W przypadku testu **C** dioda zaświeciła się tylko częściowo przy 18 V, natomiast szybko wygasła.



Rys. 64. Prototyp diody OLED w układzie ITO / PEDOT:PSS /związek **34b**/ Ca/Al.

Wytworzone diody OLED wykazywały podobne zachowanie, które polegało na dość szybkim zaniku luminescencji po przyłożeniu napięcia, stąd też dokładna charakteryzacja urządzeń nie była możliwa. Tę część badań również wykonałam w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej w Bionanoparku w Łodzi.



## 5.5. Badania biologiczne

Dodatkowym elementem moich badań było zbadanie aktywności biologicznej wybranych hydrazonów hydrazydowych. W oparciu o szeroki opis aktywności biologicznej hydrazonów hydrazydowych w literaturze, we współpracy z biologami z Katedry Mikrobiologii Molekularnej, Instytutu Mikrobiologii, Biotechnologii i Immunologii Uniwersytetu Łódzkiego, postanowiłam sprawdzić ich potencjalne właściwości. Pierwsze testy dotyczyły podstawowych badań aktywności antybakteryjnej. Sprawdzone zdolność hydrazonów hydrazydowych do hamowania wzrostu bakterii wobec szczepów *E. coli* oraz *S. aureus*. Aktywność przeciwbakteryjną oceniono dla związków **34c**, **34i** oraz **34-0d** w stężeniu 128 µg/ml. Szczepy inkubowano przez 24 godziny w 36,5 °C z badanymi hydrazonami hydrazydowymi. Zahamowanie wzrostu bakterii w najwyższym badanym stężeniu przedstawiono w procentach (Tabela 23).

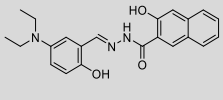
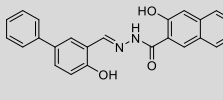
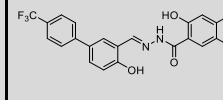
szczep bakterii			
	<b>34-0d</b>	<b>34c</b>	<b>34i</b>
<i>E. coli</i>	51,49%	17,66%	11,85%
<i>S. aureus</i>	32,29%	37,46%	17,77%

Tabela 23. Procent zahamowania wzrostu bakterii w najwyższym badanym stężeniu dla związków **34-0d**, **34c** oraz **34i**.

Uzyskane wyniki badań potwierdziły aktywność biologiczną dla wszystkich trzech związków na oba szczepy bakterii. Najbardziej aktywny w stosunku do bakterii *E. coli* był związek **34-0d**, natomiast w przypadku bakterii *S. aureus*, największy procent zahamowania ich wzrostu wykazywał hydrazon **34c**.

Drugim elementem badań biologicznych było badanie żywotności komórek nowotworowych HeLa (rak szyjki macicy) oraz Ishikawa (rak endometrium) po inkubacji z wybranymi hydrazonami hydrazydowymi, tj. **34-0a**, **34-0c**, **34-0d**, **34a**, **34b**, **34c**, **34i**. W ramach badań wykonano test MTT, który służy do określenia cytotoksyczności na liniach komórkowych.

Jest to jeden z najczęściej stosowanych testów do analizy aktywności metabolicznej komórek. Badania prowadzono z wykorzystaniem linii komórkowych HeLa, Ishikawa oraz prawidłowych komórek L929 (fibroblasty mysie) i HS-27 (fibroblasty ludzkie). Dla każdego z badanych związków określono wartość  $IC_{50}$ . Jest to stężenie, które powoduje zahamowanie żywotności komórek w 50%. Linie komórkowe inkubowano z badanymi hydrazonami hydrazydowymi w zakresie stężeń 0,05-50  $\mu\text{g/ml}$  przez czas 72 godzin. Badane związki w tym zakresie stężeń zahamowały żywotność komórek w różnym stopniu, w zależności od linii komórkowej oraz użytego hydrazonu hydrazydowego. Badania cytotoksyczności względem linii komórkowej HeLa badano dla związków **34-0a**, **34-0c**, **34-0d**, **34a**, **34b**, **34c** oraz **34i** (Tabela 24), natomiast względem linii Ishikawa dla związków **34-0d**, **34c**, **34i** (Tabela 25). Poniżej przedstawiłam wyniki otrzymanych badań.

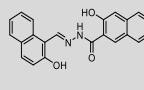
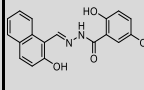
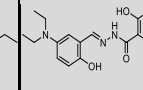
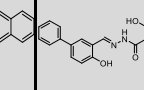
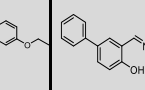
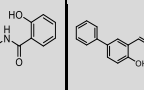
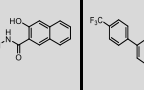
komórki							
	<b>34-0a</b>	<b>34-0c</b>	<b>34-0d</b>	<b>34a</b>	<b>34b</b>	<b>34c</b>	<b>34i</b>
<b>L929</b>	0,72	1,45	3,33	2,200	3,216	20,84	3,88
<b>HeLa</b>	0,09	0,20	0,02	0,23	0,27	0,05	0,06
<b>L/H</b>	<b>8x</b>	<b>7.3x</b>	<b>166,5x</b>	<b>9,6x</b>	<b>11,9x</b>	<b>416,8x</b>	<b>64,7x</b>
<b>HS/HeLa</b>	-	-	<b>63x</b>	-	-	<b>2x</b>	<b>8,7x</b>

Tabela 24. Test MTT dla związków **34-0a**, **34-0c**, **34-0d**, **34a**, **34b**, **34c** oraz **34i**;  $IC_{50}$  [ $\mu\text{M/ml}$ ], inkubacja 72 h, badane w stężeniach 0.05-50  $\mu\text{g/ml}$ .

- (brak wyników)

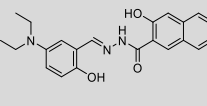
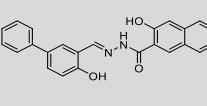
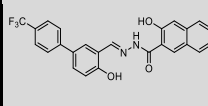
komórki			
	<b>34-0d</b>	<b>34c</b>	<b>34i</b>
<b>L929</b>	3,33	20,84	3,88
<b>Ishikawa</b>	0,43	0,22	0,09
HS-27	1,26	0,46	0,52
<b>L/I</b>	<b>7,7x</b>	<b>94,7x</b>	<b>43,1x</b>
<b>HS/I</b>	<b>2,9x</b>	<b>2x</b>	<b>5,7x</b>

Tabela 25. Test MTT dla związków **34-0d**, **34c**, **34i**; IC<sub>50</sub> [μg/ml], inkubacja 72 h, badane w stężeniach 0.05-50 μg/ml.

Objaśnienie symboli:

**HeLa** - komórki nowotworowe ludzkie, rak szyjki macicy

**Ishikawa** - komórki nowotworowe ludzkie, rak endometrium

**L929** - komórki prawidłowe, fibroblasty mysie

**HS-27** – komórki prawidłowe, fibroblasty ludzkie

**L/H** - ile razy IC<sub>50</sub> dla L929 (komórki prawidłowe mysie) jest wyższe od IC<sub>50</sub> dla HeLa

**L/I** - ile razy IC<sub>50</sub> dla L929 (komórki prawidłowe mysie) jest wyższe od IC<sub>50</sub> dla Ishikawa

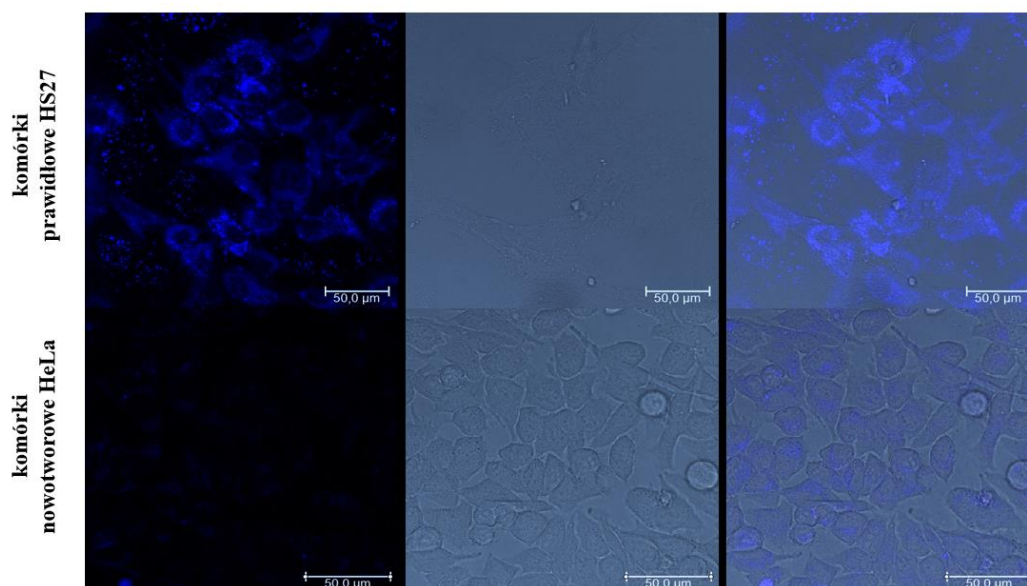
**HS/HeLa** - ile razy IC<sub>50</sub> dla HS (komórki prawidłowe ludzkie) jest wyższe od IC<sub>50</sub> dla HeLa

**HS/I** - ile razy IC<sub>50</sub> dla HS (komórki prawidłowe ludzkie) jest wyższe od IC<sub>50</sub> dla Ishikawa

Według naszych oczekiwań korzystne było zahamowanie żywotności komórek nowotworowych, tj. HeLa oraz Ishikawa przy jednoczesnym braku toksyczności wobec komórek prawidłowych L929 oraz HS-27. Najlepsze rezultaty oraz wysoką selektywność uzyskałam dla hydrazonu hydrazydowego **34c** w przypadku linii komórkowej HeLa. W tym przypadku IC<sub>50</sub> dla komórek prawidłowych L929 było 416,8 razy wyższe od IC<sub>50</sub> komórek nowotworowych HeLa. Satysfakcjonujące wyniki otrzymałam również dla hydrazonów **34-0d** oraz **34i**. Dla komórek prawidłowych ludzkich najlepszy wynik otrzymałam dla związku **34-**

**0d.** W przypadku linii komórkowej Ishikawa względem mysich komórek prawidłowych, najlepsze wyniki otrzymałam również dla hydrazonu **34c**, natomiast w przypadku prawidłowych komórek ludzkich najlepszy wynik, choć mało satysfakcjonujący uzyskałam dla związku **34i**. Najbardziej obiecujące, wyniki wstępne otrzymałam dla związków **34-0d** oraz **34i**.

Wstępne, dodatkowe badania aktywności biologicznej były jedynie dopełnieniem pracy. Wyniki badań potwierdziły, iż hydrazony hydrazydowe posiadają powinowactwo do konkretnych linii komórkowych oraz stosunkowo selektywnie prowadziły do śmierci komórek nowotworowych, nie niszcząc zdrowych, bądź niszcząc je tylko w nieznacznym stopniu. Ponadto, badania te rozszerzono o wstępne testy pod kątem bioobrazowania. Okazało się, iż luminescencyjne hydrazony hydrazydowe, kumulując się w komórkach, miały zdolność do emisji światła z materiału komórkowego (Rys. 65).



Rys. 65. Porównanie komórek linii prawidłowej (HS) i HeLa w mikroskopie konfokalnym przy wzbudzeniu UV 405 nm.

Wstępne wyniki badań przeprowadzone na komórkach nowotworowych z linii HeLa, jak również na komórkach prawidłowych, okazały się być obiecujące i potwierdzają predyspozycje do wykorzystania takich związków również pod kątem bioobrazowania. Wysoka selektywność kilku przebadanych azotowych pochodnych kwasu salicylowego oraz ich silna emisja w materiale komórkowym dała satysfakcjonujące wyniki, które z pewnością w przyszłości zostaną rozszerzone.

# CZĘŚĆ ESKPERYMENTALNA

## Rozdział 6. Metody analityczne oraz przepisy preparatywne

### 6.1. Metody chromatograficzne

- *chromatografia cienkowarstwowa TLC*

wykorzystano płytki pokryte żelem krzemionkowym 60 ze wskaźnikiem fluorescencyjnym F254 0,25 mm, jako eluenty stosowano rozpuszczalniki heksan-octan etylu w odpowiednim gradiencie

- *chromatografia kolumnowa*

- oczyszczanie produktów za pomocą chromatografii kolumnowej prowadzono z wykorzystaniem szklanej kolumny wypełnionej żelem krzemionkowym; jako eluenty wykorzystano rozpuszczalniki organiczne oraz ich mieszaniny
- oczyszczanie produktów za pomocą chromatografii kolumnowej prowadzono za pomocą aparatu The Reveleris™ Flash System, zbierając frakcje przy analizie sygnałów ELSD/UV/Vis; oczyszczanie prowadzono przy użyciu Kartridża FlashPure z wypełnieniem 12 mg żelu krzemionkowego

### 6.2. Metody instrumentalne

- *magnetyczny rezonans jądrowy  $^1\text{H-NMR}$*  wykonano dla wszystkich otrzymanych produktów dla 0,5-1% roztworów w rozpuszczalnikach deuterowanych DMSO lub  $\text{CDCl}_3$  przy częstotliwości 600MHz; wykorzystano aparat Bruker Avance III
- *magnetyczny rezonans jądrowy  $^{13}\text{C-NMR}$*  wykonano dla wszystkich otrzymanych produktów dla 5% roztworów w deuterowanym DMSO przy częstotliwości 150MHz; wykorzystano aparat Bruker Avance III
- *magnetyczny rezonans jądrowy  $^{31}\text{P-NMR}$*  wykonano dla wybranych związków dla 0,5-1% roztworów w deuterowanym rozpuszczalniku  $\text{C}_6\text{D}_6$  przy częstotliwości 243MHz; wykorzystano aparat Bruker Avance III
- *temperatury topnienia* zmierzono dla wszystkich otrzymanych produktów za pomocą aparatu MPM-H2, ich wartości nie były korygowane
- *analiza elementarna* - oznaczanie procentowej zawartości pierwiastków otrzymanych związków określano przy pomocy aparatu Micro Vario Cube Elementar
- *widma absorpcyjne UV-VIS* w roztworach o określonym stężeniu molowym rejestrowano przy użyciu aparatu marki Carry 5000 (Varian); *widma emisyjne*

rejestrowano w tych samych warunkach, przy pomocy fluorymetru marki Edinburgh Instruments FLS980

- *badania morfologii cienkich warstw*; cienkie warstwy ciała stałego wykonano za pomocą metody drop-casting, dip-coating oraz spin-coating (powlekacz obrotowy Spin Processor S/N, Laurell Technologies Coporation) z wykorzystaniem podłoża szklanego i kwarcowego; morfologie cienkich warstw analizowano z użyciem mikroskopu metalograficznego GX71 w układzie odwróconym z kamerą mikroskopową - Olympus Soft Imaging Solution GmbH

### 6.3. Przepisy preparatywne

- odczynniki i rozpuszczalniki wykorzystane w syntezie były dostępne handlowo
- dla znanych w literaturze związków opisano jedynie widma protonowe  $^1\text{H-NMR}$

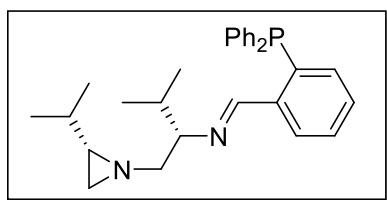
#### 6.3.1. Synteza chiralnych ligandów azirydynowych

##### 6.3.1.1. Synteza ligandów azirydino-imino-fosfinowych

Procedura:

Do kolby zaopatrzonej w dipol magnetyczny odważono bromek cynku (1 mmol) i dodano odpowiednią chiralną azirydynę **1a-d** (4 mmol). Kolbę szczelnie zamknięto. Całość ogrzewano przez 2h w 80°C. Po ochłodzeniu do mieszaniny dodano 20% roztwór NaOH, następnie ekstrahowano eterem dietylowym (3x10 ml). Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Po przesączeniu, przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując aminoalkilozazirydynę **2** w postaci bezbarwnego oleju **2**.

Roztwór 1-(2-aminoalkilo)azirydyny **2** (1 mmol) i odpowiedniego aldehydu, tj. 2-(difenylfosfino)benzaldehydu **4** (1 mmol) ogrzewano w temperaturze wrzenia metanolu (10 ml) przez 16h. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano, a surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii z wykorzystaniem mieszaniny rozpuszczalników heksan/octan etylu w odpowiednim gradiencie otrzymując odpowiednie chiralne ligandy azirydyno-imino-fosfinowe **3a-d** w postaci bezbarwnych, lepkich olejów.

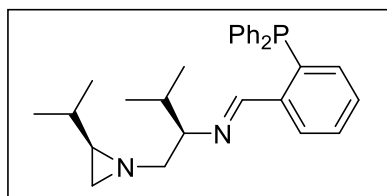


**(3a)** (*E*)-1-(2-(difenylfosfanylo)fenylo)-*N*-((*S*)-1-((*S*)-2-izopiridyno-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)metanimina

Wydajność: 97%, bezbarwny olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR były zgodne z A. Buchcic-Szychowska *et al.*, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968-978 <sup>176</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.81 (d,  $J=4.62$  Hz, 1H); 7.95–7.98 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.32–7.37 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.25–7.31 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.87–6.91 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.08 (m, 1H); 2.84 (dd,  $J=5.4$ ,  $J=11.9$  Hz, 1H); 1.89–1.95 (m, 1H); 1.73 (dd,  $J=7$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 1.44 (d,  $J=3.4$  Hz, 1H); 1.12–1.19 (m, 1H); 1.04–1.08 (m, 1H); 0.95–1.01 (m, 1H); 0.82–0.86 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0.75–0.81 (m, 9H,  $3\text{CH}_3$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 78.70, H 7.97, N 6.33, P 7.00; eksperymentalna: C 78.72, H 7.95, N 6.32, P 7.01

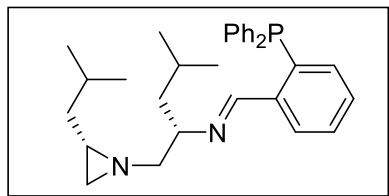


**(3b)** (*E*)-1-(2-(difenylfosfanylo)fenylo)-*N*-((*R*)-1-((*R*)-2-izopiridyno-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)metanimina

Wydajność: 97%, bezbarwny olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR były zgodne z A. Buchcic-Szychowska *et al.*, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968-978 <sup>176</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.81 (d,  $J=4.62$  Hz, 1H); 7.95–7.98 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.32–7.37 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.25–7.31 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.87–6.91 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.08 (m, 1H); 2.84 (dd,  $J=5.4$  Hz,  $J=11.9$  Hz, 1H); 1.89–1.95 (m, 1H); 1.73 (dd,  $J=7$  Hz,  $J=12.0$ , 1H); 1.44 (d,  $J=3.4$  Hz, 1H); 1.12–1.19 (m, 1H); 1.04–1.08 (m, 1H); 0.95–1.01 (m, 1H); 0.82–0.86 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0.75–0.81 (m, 9H,  $3\text{CH}_3$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 78.70, H 7.97, N 6.33, P 7.00; eksperymentalna: C 78.72, H 7.95, N 6.32, P 7.01

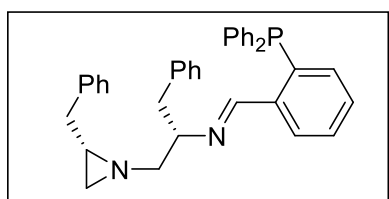


**(3c)** (*E*)-1-(2-(difenylfosfanylo)fenylo)-*N*-((*S*)-1-((*S*)-2-izobutylazirydyn-1-ylo)-4-metylopentan-2-ylo)metanimina

Wydajność: 94%, bezbarwny olej, widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR były zgodne z A. Buchcic-Szychowska *et al.*, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968-978 <sup>176</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.92 (d, *J*=4.86 Hz, 1H); 7.92–8.0 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.22–7.42 (m, 12H, CH<sub>ar.</sub>); 6.86–6.89 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 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, CH<sub>3</sub>); 0.79 (d, *J*=9.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.73 (d, *J*=6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.65 (d, *J*=6.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 79.11, H 8.35, N 5.95, P 6.58; eksperymentalna: C 79.21, H 8.30, N 5.90, P 6.58



**(3d)** (*E*)-*N*-((*S*)-1-((*S*)-2-benzylazirydyn-1-ylo)-3-fenylpropan-2-ylo)-1-(2-(difenylfosfanylo)fenylo)metanimina

Wydajność: 98%, bezbarwny olej, widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C <sup>31</sup>P NMR były zgodne z A. Buchcic-Szychowska *et al.*, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968-978 <sup>176</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.62 (d, *J*=4.4 Hz, 1H); 7.28–7.35 (m, 17H, CH<sub>ar.</sub>); 7.21–7.24 (m, 4H, CH<sub>ar.</sub>); 6.99–7.01 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 3.52-3.56 (m, 1H); 2.86–2.91 (m, 1H); 2.70 (dd,



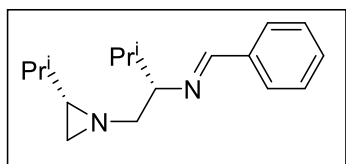
$J=4.2$  Hz,  $J=13.4$  Hz, 2H); 2.58–2.64 (m, 1H); 2.21–2.27 (m, 1H); 1.82 (dd,  $J=7.8$  Hz,  $J=11.5$  Hz, 1H); 1.57–1.59 (m, 1H); 1.50 (d,  $J=3.2$  Hz, 1H); 1.23 (d,  $J=5.8$  Hz, 1H);

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 82.50, H 6.55, N 5.20, P 5.75; eksperymentalna: C 82.42, H 6.58, N 5.26, P 5.74

### 6.3.1.2. Synteza ligandów azirydno-iminowych

Procedura: Do kolby zaopatrzonej w dipol magnetyczny odważono bromek cynku (1 mmol) i dodano odpowiednią chiralną azirydynę **1a-d** (4 mmol). Kolbę szczelnie zamknięto. Całość ogrzewano przez 2h w 80°C. Po ochłodzeniu do mieszaniny dodano 20% roztwór NaOH, następnie ekstrahowano eterem dietylowym (3x10 ml). Warstwę organiczną suszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Po przesączeniu, przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując aminoalkilozirydynę **2** w postaci bezbarwnego oleju **2**.

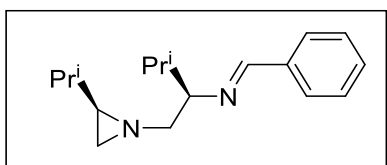
Roztwór 1-(2-aminoalkilo)azirydyny **2** (1 mmol) i odpowiedniego aldehydu **20** (1 mmol) ogrzewano w temperaturze wrzenia metanolu (10 ml) przez 16h. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano, a surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii z wykorzystaniem mieszaniny rozpuszczalników heksan/octan etylu w odpowiednim gradiencie otrzymując odpowiednie chiralne ligandy azirydno-iminowe **19a-j** w postaci bezbarwnych, lepkich olejów.



**(19a)** (*E*)-*N*-((*S*)-1-((*S*)-2-izopirydino-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)-1-fenylometanimina

Wydajność: 98%, bezbarwny olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Arkivoc*, **2017**, *ii*, 223-234 <sup>175</sup>

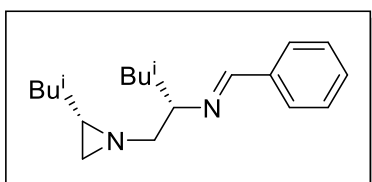
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.31 (s, 1H, CH); 7.78–7.76 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.44–7.42 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.24–3.22 (m, 1H); 3.03 (dd,  $J=4.8$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.12 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.03–2.01 (m, 1H); 1.55 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H); 1.22–1.20 (m, 3H); 0.99–0.93 (m, 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 0.85, 0.79 (2d,  $J=6.6$  Hz, 6H,  $2\text{CH}_3$ )



**(19b)** (*E*)-*N*-((*R*)-1-((*R*)-2-izopiridyno-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)-1-fenylmetanimina

Wydajność: 95%, bezbarwny olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Tetrahedron*, **2018**, *74*, 1571-1579 <sup>192</sup>

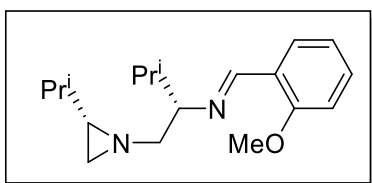
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.31 (s, 1H, CH); 7.78–7.76 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.44–7.42 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.24–3.22 (m, 1H); 3.03 (dd,  $J=4.8$  Hz, 4  $J=12.0$ , 1H); 2.12 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.03–2.01 (m, 1H); 1.55 (d, 3  $J=3.0$  Hz, 1H); 1.22–1.20 (m, 3H); 0.99–0.93 (m, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ); 0.85, 0.79 (2d,  $J=6.6$  Hz, 6H, 2 $\text{CH}_3$ )



**(19c)** (*E*)-*N*-((*S*)-1-((*S*)-2-izobutylaziridyno-1-ylo)-4-metylopentan-2-ylo)-1-fenylmetanimina

Wydajność: 90%, bezbarwny olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930 <sup>193</sup>

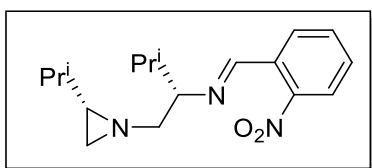
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.39 (s, 1H, CH); 7.79-7.78 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.44–7.43 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.65–3.60 (m, 2H); 2.97 (dd,  $J=6.0$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.01 (dd,  $J=4.8$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 1.66–1.61 (m, 2H); 1.48 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 1.39–1.36 (m, 3H); 1.30 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H); 0.94-0.90 (m, 8H); 0.76, 0.67 (2d,  $J=6.6$  Hz, 6H)



**(19d)** (*E*)-*N*-((*S*)-1-((*S*)-2-izopirydy-no-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)-1-(2-metoksyfenylo)metanimina

Wydajność: 95%, pomarańczowy olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Tetrahedron*, **2018**, *74*, 1571-1579 <sup>192</sup>

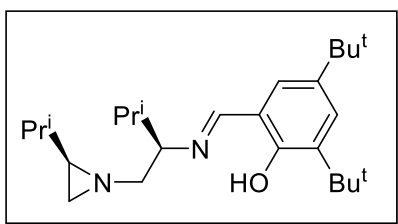
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.71 (s, 1H, CH); 7.79-7.77 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.40–7.37 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.03-6.92 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.89 (s, 3H); 3.25-3.22 (m, 1H); 3.03 (dd,  $J=4.8$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H,); 2.08 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.06–2.01 (m, 1H); 1.55 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H); 1.29–1.18 (m, 3H); 0.96-0.92 (m, 6H); 0.88 (d,  $J=6.6$  Hz, 3H); 0.80 (d,  $J=6.6$  Hz, 3H)



**(19e)** (*E*)-*N*-((*S*)-1-((*S*)-2-izopirydy-no-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)-1-(2-nitrofenylo)metanimina

Wydajność: 99%, żółty olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Tetrahedron*, **2018**, *74*, 1571-1579 <sup>192</sup>

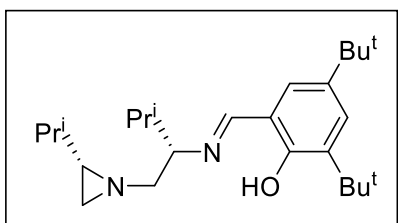
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.70 (s, 1H, CH); 8.12-8.10 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.02-8.0 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.69–7.55 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.31–3.28 (m, 1H); 2.81 (dd,  $J=4.8$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.30 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H,); 2.13–2.08 (m, 1H); 1.58 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H); 1.30–1.18 (m, 3H); 0.99–0.96 (m, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ); 0.91 (d,  $J=6.6$  Hz, 3H); 0.83 (d,  $J=6.6$  Hz, 3H)



**(19f)** 2,4-di-*tert*-butylo-6-((*E*)-(((*R*)-1-((*R*)-2-izopiridyno-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)imino)metylo)fenol

Wydajność: 99%, żółty olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930 <sup>193</sup>

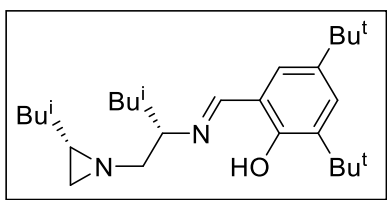
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.85 (s, 1H, OH); 8.38 (s, 1H, CH); 7.40 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.13 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.25–3.23 (m, 1H); 2.92 (dd,  $J=4.8$  Hz, 4  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.17 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.16–2.15 (m, 1H); 1.57 (d, 3  $J=3.0$  Hz, 1H); 1.48 (s, 9H); 1.34 (s, 9H); 1.24–1.20 (m, 3H); 0.99–0.95 (m, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ); 0.82, 0.81 (2d,  $J=6.6$  Hz, 6H, 2 $\text{CH}_3$ )



**(19g)** 2,4-di-*tert*-butylo-6-((*E*)-(((*S*)-1-((*S*)-2-izopiridyno-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)imino)metylo)fenol

Wydajność: 95%, żółty olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930 <sup>193</sup>

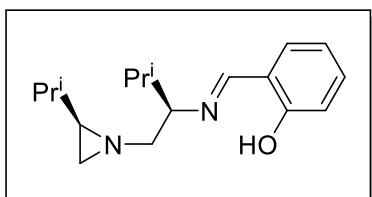
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.85 (s, 1H, OH); 8.38 (s, 1H, CH); 7.40 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.13 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.25–3.23 (m, 1H); 2.92 (dd,  $J=4.8$  Hz, 4  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.17 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 2.16–2.15 (m, 1H); 1.57 (d, 3  $J=3.0$  Hz, 1H); 1.48 (s, 9H); 1.34 (s, 9H); 1.24–1.20 (m, 3H); 0.99–0.95 (m, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ); 0.82, 0.81 (2d,  $J=6.6$  Hz, 6H, 2 $\text{CH}_3$ )



**(19h)** 2,4-di-*tert*-butylo-6-((*E*)-(((*S*)-1-((*S*)-2-izobutylazirydyn-1-ylo)-4-metylopentan-2-ylo)imino)metylo)fenol

Wydajność: 86%, żółty olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930 <sup>193</sup>

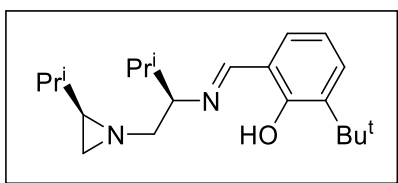
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.86 (s, 1H, OH); 8.45 (s, 1H, CH); 7.40 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.14 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.60–3.57 (m, 1H); 2.98 (dd,  $J=6.0$  Hz, 4  $J=12.0$  Hz, 1H); 1.97 (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.0$  Hz, 1H); 1.53–1.48 (m, 6H); 1.47 (s, 9H); 1.34 (s, 9H); 1.25 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H); 0.95–0.91 (m, 8H); 0.72, 0.60 (2d,  $J=6.6$  Hz, 6H, 2 $\text{CH}_3$ )



**(19i)** 2-((*E*)-(((*R*)-1-((*R*)-2-izopropirydino-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)imino)metylo)fenol

Wydajność: 99%, żółty olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930 <sup>193</sup>

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.65 (s, 1H, OH); 8.38 (s, 1H, CH); 7.35–7.29 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.00–6.90 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.27–3.25 (m, 1H); 2.89 (dd,  $J= 4.8$  Hz,  $J= 12.0$  Hz, 1H); 2.19 (dd,  $J= 7.2$  Hz,  $J= 12.0$  Hz, 1H); 2.06–2.05 (m, 1H); 1.57 (d,  $J= 3.0$  Hz, 1H); 1.24–1.19 (m, 3H); 0.97–0.96 (m, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ); 0.85, 0.80 (2d,  $J= 6.6$  Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ )



**(19j)** 2-(tert-butylo)-6-((*E*)-(((*R*)-1-((*R*)-2-izopropirydyno-1-ylo)-3-metylobutan-2-ylo)imino)metylo)fenol

Wydajność: 99%, żółty olej, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z A. Pieczonka *et al.*, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930<sup>193</sup>

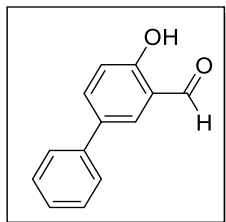
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.1 (s, 1H, OH); 8.38 (s, 1H, CH); 7.36–7.34 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.16–7.15 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.85–6.83 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.27–3.26 (m, 1H); 2.98 (dd,  $J$  = 4.8 Hz,  $J$  = 12.0 Hz, 1H); 2.17 (dd,  $J$  = 7.2 Hz,  $J$  = 12.0 Hz, 1H); 2.07–2.04 (m, 1H); 1.59 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1H); 1.48–1.46 (m, 3H); 1.23 (s, 3H); 0.99–0.96 (m, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ); 0.83, 0.79 (2d,  $J$  = 6.6 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ )

### 6.3.2. Synteza pochodnych aldehydu salicylowego w reakcjach sprzężenia krzyżowego

*Reakcja sprzężenia krzyżowego Suzukiego-Miyaury.*

Procedura: Do kolby o pojemności 25 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz gumowe septum odważono stałe substraty, tj. aldehyd 5-jodosalicylowy **7** (1 mmol) oraz odpowiedni kwas boronowy **8a-m** (2 mmole) (w niektórych przypadkach stosowano odpowiedni ester). Stałe substraty za pomocą igły przedmuchiowano argonem przez czas 5 minut i dodano 7 ml suchego toluenu ponownie nasycając argonem otrzymaną mieszaninę. W osobnej kolbie o pojemności 25 ml przygotowano układ katalityczny. Do odważonego liganda azirydyno-imino-fosfinowego **3a, c, d** (0,03 mmola) dodano 3 ml suchego toluenu. Roztwór nasycono argonem przez 10 minut. Po tym czasie do rozpuszczonego liganda dodano prekursor palladowy tetrakis(trifenylfosfino)pallad (0,03 mmola). Układ katalityczny intensywnie nasycono argonem przez 15 minut. Po tym czasie układ katalityczny dodano do rozpuszczonych w toluenie substratów. Całość nasycono argonem przez 15 minut. W międzyczasie odgazowano 2M roztwór węgla potasu. Do kolby przez igłę dodano węgiel potasu. Kolbę szczelnie zamknięto i całość ponownie przedmuchiowano argonem przy pomocy igły. Reakcję prowadzono w temperaturze 110°C przez 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Przeprowadzono ekstrakcję z wody i octanu etylu. Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Oddzielono

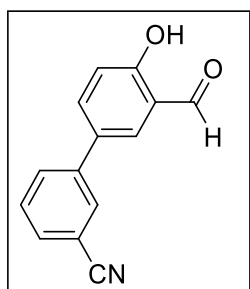
siarczan magnezu i otrzymany przesącz odparowano za pomocą wyparki rotacyjnej. Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem mieszaniny heksan/octan etylu jako eluentu w odpowiednim gradiencie.



**(5a)** 4-hydrokso-[1,1'-bifenylo]-3-karbaldehyd

Wydajność: 84%, oleista ciecz, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z G. A. Morris *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2093-2096<sup>196</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.04 (s, 1H, OH); 11.02 (s, 1H, CHO); 7.82-7.80 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.59-7.58 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.50-7.48 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.41-7.38 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.12-7.11 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )



**(5b/5e)** 3'-formylo-4'-hydrokso-[1,1'-bifenylo]-3-karbonitryl

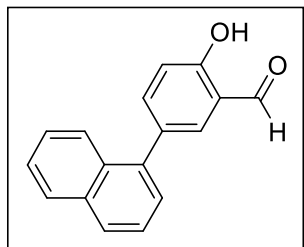
Wydajność: 51%, oleista ciecz, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z N. Luo *et al.*, *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39, 115-120<sup>197</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.11 (s, 1H, OH); 10.03 (s, 1H, CHO); 7.88-7.87 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.82-7.81 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.80-7.73 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.68-7.59 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.16-7.15 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

<sup>196</sup> G. A. Morris, S. B. T. Nguyen, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2093-2096

<sup>197</sup> N. Luo, X. Fang, M. Su, X. Zhang, D. Li, H. Li, S. Li, Z. Zhao, *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39, 115-120

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 75.33, H 4.06 N 6.27; eksperymentalna: C 75.14, H 4.18, N 6.37

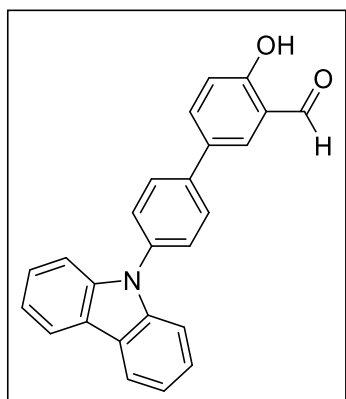


**(5c)** 2-hydrokso-5-(naftalen-1-ylo)benzaldehyd

Wydajność: 49%, oleista ciecz, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z G. Sonia *et al.*, *J. Med. Chem.*, **2009**, 52, 5937-5949<sup>198</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.14 (s, 1H, OH); 9.98 (s, 1H, CHO); 7.97-7.95 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.93-7.92 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.87-7.85 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.71-7.70 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.58-7.54 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.51-7.50 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.45-7.44 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.17-7.16 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 82.24, H 4.87; eksperymentalna: C 82.25, H 4.90



**(5d)** 4'-(9H-karbazol-9-yl)-4-hydrokso-[1,1'-bifenyl]-3-karbaldehyd

Wydajność: 94%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 189,7-193,1 °C

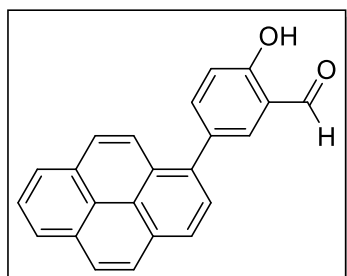
<sup>198</sup> G. Sonia, M. J. Doshi, D. Tian, S. N. Addo, B. Srinivasan, D. L. Hermanson, C. Xing, *J. Med. Chem.*, **2009**, 52, 5937-5949



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.09$  (s, 1H, OH); 10.07 (s, 1H, CHO); 8.20-8.19 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.92-7.90 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.83-7.81 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.70-7.69 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.50-7.46 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.35-7.33 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.19-7.18 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 196.6$  (CHO); 161,3, 140.9, 140.6, 138.5, 137.1, (5  $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 136.4, 135.7 (2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 132.4 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 131.9, 128.0, 127.6, 126.1, 126.0, 125.9 (7  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 123.6, 120.9 (2  $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 120.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 120.3 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 120.1, 120.0, 118.4, 109.9, 109.7 (5  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 82.63, H 4.72, N 3.85; eksperymentalna: C 82.54, H 4.89, N 3.90



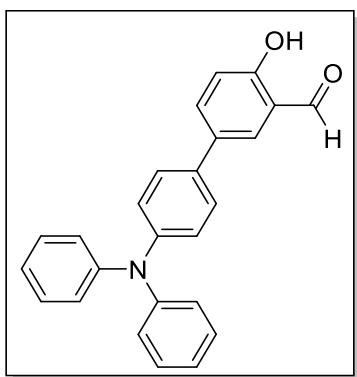
**(5f)** 2-hydroksey-5-(piren-1-ylo)benzaldehyd

Wydajność: 70%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 148,4-149,6 °C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.19 (s, 1H, OH); 10.03 (s, 1H, CHO); 8.27-8.26 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.23-8.21 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.16-8.11 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.09-8.05 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.98-7.97 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.85-7.83 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.24-7.23 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 196.9$  (CHO); 161,1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 139.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 135.5 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 135.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 133.1, 131.5, 130.9, 130.8, 128.6 (5  $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 127.9, 127.7, 127.5, 127.4, 126.2, 125.1 (7  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 125.0, 124.9 (2  $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 124.8, 124.6, (2 $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 120.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 117.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

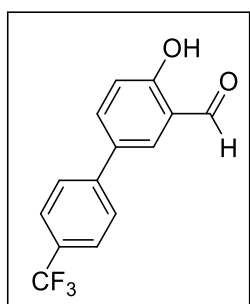
Analiza elementarna (%): teoretyczna C 85.70, H 4.38; eksperymentalna: C 85.67, H 4.40



**(5g)** 4'-(difenylamino)-4-hydroksy-[1,1'-bifenylo]-3-karbaldehyd

Wydajność: 47%, oleista ciecz, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z W. Jianglan *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2022**, *10*, 10595 <sup>199</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.00 (s, 1H, OH); 9.99 (s, 1H, CHO); 7.79-7.76 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.46-7.44 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.32-7.29 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.18-7.15 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.10-7.06 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );



**(5h)** 4-hydroksy-4'-(trifluorometylo)-[1,1'-bifenylo]-3-karbaldehyd

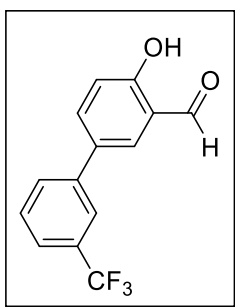
Wydajność: 54%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 83,6-85,4 °C, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z Vijay Gupta *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 8853-8857 <sup>200</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.11 (s, 1H, OH); 10.0 (s, 1H, CHO); 7.82-7.81 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.75-7.73 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.70-7.69 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.16-7.14 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 63.16, H 3.41; eksperymentalna: C 63.17, H 3.31

<sup>199</sup> W. Jianglan C. Li, Q. Chen, L. Xu, M. Jiana, J. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **2022**, *10*, 10595

<sup>200</sup> V. Gupta, D. Sahu, S. Jain, K. Vanka, R. P. Singh, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 8853-8857



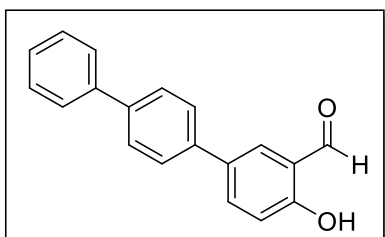
**(5i)** 4-hydroksy-3'-(trifluorometylo)-[1,1'-bifenylo]-3-karbaldehyd

Wydajność: 55%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 63,8-64,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.11 (s, 1H, OH); 10.04 (s, 1H, CHO); 7.83-7.80 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.77-7.76 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.66-7.60 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.15-7.14 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 196.7 (CHO); 161,6, 140.23 (2 C<sub>qar.</sub>); 135.7, 132.1 (2 CH<sub>ar.</sub>); 131.9 (C<sub>qar.</sub>); 131.5 (q, J=128.4 Hz CF<sub>3</sub>); 129.9, 129.5, 124.06, 123.4 (4 CH<sub>ar.</sub>); 123.2, 120.8 (2 C<sub>qar.</sub>); 18.5 (CH<sub>ar.</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 63.16, H 3.41; eksperymentalna: C 63.17, H 3.30

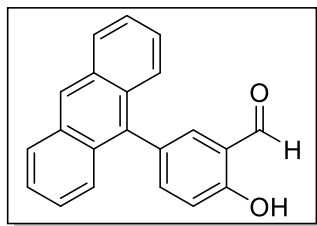


**(5j)** 4-hydroksy-[1,1':4',1''-terfenylo]-3-karbaldehyd

Wydajność: 12%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 210,9-211,8 °C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.06 (s, 1H, OH); 10.04 (s, 1H, CHO); 7.87-7.85 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.73-7.72 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.68-7.67 (m, 4H, CH<sub>ar.</sub>); 7.51-7.49 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.42-7.39 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.14-7.11 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 196.7 (CHO); 161.3, 140.49, 140.34, 138.24 (4 C<sub>qar.</sub>); 135.64 (2CH<sub>ar.</sub>) 132.87 (C<sub>qar.</sub>); 131.77, 128.89, 127.72, 127.5, 127.03, 126.94 (8 CH<sub>ar.</sub>) 120.79 (C<sub>qar.</sub>) 118.25 (2CH<sub>ar.</sub>)



**(5k)** 5-(antracen-9-ylo)-2-hydroksybenzaldehyd

Wydajność: 49%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 166,1-166,9°C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.12 (s, 1H, OH); 9.89 (s, 1H, CHO); 8.46 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.01-7.98 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.58-7.56 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.54-7.52 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.42-7.39 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.32-7.30 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.18-7.15 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

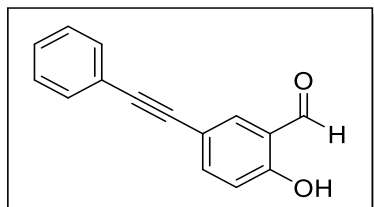
$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 196.9 (1 CHO); 161.3 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 140.0, 136.0, (2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 134.7, 131.4, 130.5, 130.4 (6  $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 128.6, 127.2, 126.2, 125.9, 125.3 (9  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 120.7 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 118.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 84.54, H 4.73; eksperymentalna: C 84,45, H 4.76

*Reakcja sprzęgania krzyżowego Sonogashiry.*

Procedura: Do kolby o pojemności 25 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz gumowe septum odważono stałe substraty, tj. aldehyd 5-jodosalicylowy **7** (1 mmol), jodek potasu (0,03 mmola) oraz prekursor palladowy tetrakis(trifenylfosfino)pallad (0,03 mmola). Stałe substraty za pomocą igły przedmuchiwano argonem przez czas 10 minut. W osobnej kolbie o pojemności 25 ml nasycono argonem mieszaninę rozpuszczalników, tj. trietyloaminę (5 ml) oraz tetrahydrofuran (5 ml) przez czas 10 minut. Po tym czasie, za pomocą igły i strzykawki, mieszaninę rozpuszczalników dodano przez septum do substratów umieszczonych w kolbie. Całą mieszaninę ponownie nasycono argonem przez czas 10 minut. Po tym czasie dodano odpowiedni odczynnik acetylenowy **9a-e** (2 mmole). Kolbę szczelnie zamknięto i całość ponownie nasycono argonem za pomocą igły. Reakcje prowadzono w temperaturze 75°C przez 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej oraz rozcieńczono w eterze dietylowym (5 ml) i w wodzie (5 ml). Warstwę wodną zakwaszono do pH=2 za pomocą 2M HCl. Warstwę wodną ekstrahowano z wykorzystaniem eteru dietylowego. Warstwy oddzielono. Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Oddzielono siarczan magnezu i otrzymany przesącz

odparowano za pomocą wyparki rotacyjnej. Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem mieszaniny heksan/chlorek metylenu jako eluentu w odpowiednim gradiencie.



**(6a)** 2-hydroksy-5-(fenyloetynylo)benzaldehyd

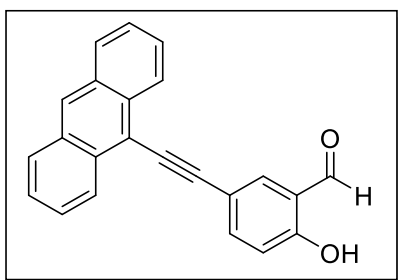
Wydajność: 55%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 92,1-92,6 °C, widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR były zgodne z S. Krupa *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2011**, *21*, 6184-6187<sup>201</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.04 (s, 1H, OH); 9.83 (s, 1H, CHO); 7.70-7.69 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.61-7.59 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.46-7.44 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.30-7.28 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.93-6.92 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ .)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 81.07, H 4.54; eksperymentalna: C 81.09, H 4.59

---

<sup>201</sup> S. Krupa, A. G. Thomas, D. Ferraris, N. Hin, R. Sattler, J. Alt, C. Rojas, B. Slusher, T. Tsukamoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2011**, *21*, 6184-6187



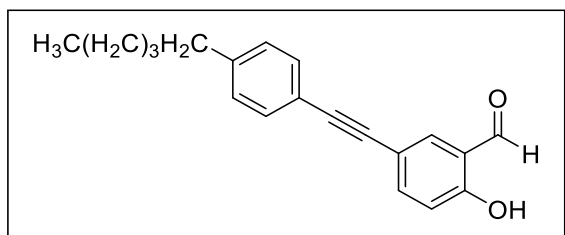
**(6b)** 5-(antracen-9-etynylo)-2-hydroksybenzaldehyd

Wydajność: 40%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 180,9-181,3 °C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.86 (s, 1H, OH); 9.78 (s, 1H, CHO); 8.65-8.64 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.44 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.00-7.99 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.62-7.60 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.55-7.53 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.50-7.48 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 196.6 (CHO); 160.7, 147.9, 143.2, 134.1, ( $6\text{C}_{\text{qar}}$ ); 139.7, 135.6, 131.2, 128.9, 127.3, 126.7, 126.0 ( $12\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 119.8 111.4 ( $2\text{C}_{\text{qar}}$ ); 98.9, 98.3 ( $2\text{C}_{\text{q}}$ ).

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 85.70, H 4.38; eksperymentalna: C 85.57, H 4.40



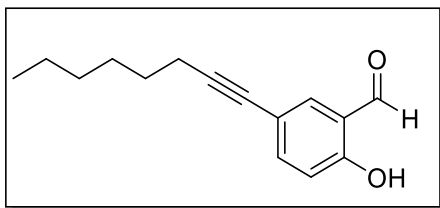
**(6c)** 2-hydroksy-5-((4-pentylofenylo)etynylo)benzaldehyd

Wydajność: 69%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 91,0-91,6 °C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.02 (s, 1H, OH); 9.82 (s, 1H, CHO); 7.68-7.66 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.60-7.57 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.37-7.34 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.11-7.08 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.93-6.90 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 2.54 (t,  $J=7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.58-1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.31-1.21 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 0.83 (t,  $J=6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 196.3 (CHO); 161.4 143.8 ( $2\text{C}_{\text{qar}}$ ); 139.9, 137.0, 131.6, 128.6 ( $5\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 120.9, 120.0, ( $3\text{C}_{\text{qar}}$ ); 118.3, 115.8 ( $2\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 89.3, 87.0 ( $2\text{C}_{\text{q}}$ ); 35.9, 31.4, 30.9, 22.55 ( $4\text{CH}_2$ ); 14.0 ( $\text{CH}_3$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 82.16, H 6.90; eksperymentalna: C 82.04, H 6.95



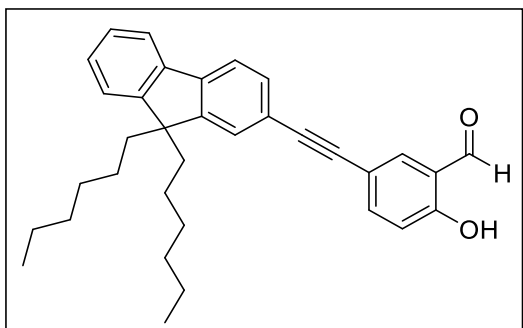
**(6d)** 2-hydroksy-5-(okt-1-yn-1-ylo)benzaldehyd

Wydajność: 99%, żółty olej

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.93 (s, 1H, OH); 9.75 (s, 1H, CHO); 7.52-7.51 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.46-7.43 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.84-6.82 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 2.31 (t,  $J=7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.55-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.41-1.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.30-1.21 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 0.83 (t,  $J=6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 196.1 (CHO); 160.8 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 139.9, 136.6 ( $2\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 120.4, ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ) 117.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 116.4 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 90.0 78.7 (5  $\text{C}_{\text{q}}$ ); 31.4, 28.7, 28.6, 22.6, 19.3, ( $5\text{CH}_2$ ); 14.1 ( $\text{CH}_3$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 78.23, H 7.88; eksperymentalna: C 75.47, H 7.54



**(6e)** 5-((9,9-diheksylo-9H-fluoren-2-ylo)etynylo)-2-hydroksybenzaldehyd

Wydajność: 14%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 87,1-88,9 °C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.11 (s, 1H, OH); 9.90 (s, 1H, CHO); 7.79-7.78 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.71-7.66 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.50-7.48 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.35-7.30 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.01-6.99 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 2.0-1.93 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.12 (q,  $J=7.0$  Hz,  $J=13.9$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.08-0.99 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 0.75 (t,  $J=7.0$  Hz, 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 0.68-0.57 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )

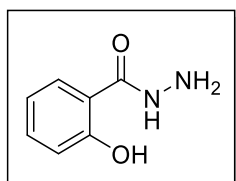
$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 196.1 (CHO); 161.3, 151.0, 150.9, 141.6, 140.3 ( $5\text{C}_{\text{qar}}$ ); 139.8, 136.8, 130.5, 127.6, 126.9, 125.9, 122.9 ( $7\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 121.0, 120.6 ( $2\text{C}_{\text{qar}}$ ); 120.4, 119.7,

118.2 (3CH<sub>ar.</sub>); 115.5 (C<sub>qar.</sub>); 90.1, 87.5, 55.2 (3C<sub>q</sub>); 40.4, 31.5, 29.7, 23.7, 22.6 (10 CH<sub>2</sub>); 14.0 (2CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 85.31, H 8.00; eksperymentalna: C 85.25, H 7.79

### 6.3.3. Synteza karbohydrazydów

Procedura: W kolbie o pojemności 25 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny umieszczono odpowiedni ester **33** (6 mmoli). Następnie ester ten rozpuszczono w mieszaninie rozpuszczalników etanol (10 ml) i chlorek metylenu (4 ml) i mieszano przez czas 5 minut. Po tym czasie do kolby dodano dwukrotny nadmiar wodzianu hydrazyny (12 mmoli). Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej do czasu całkowitego przereagowania substratów, co kontrolowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC w układzie rozpuszczalników heksan-octan (8:2). Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik przemywając produkt kilkakrotnie etanolem. Otrzymany produkt oczyszczano przez krystalizację z metanolu.



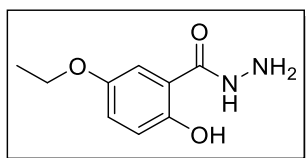
#### (32a) 2-hydroksybenzohydrazyd

Wydajność: 62%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 148-149 °C, widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR były zgodne z Y. Q. Zhao *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **2020**, *61*, 152668<sup>202</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO): δ 12.43 (br. s, 1H, NH); 10.03 (br. s, 1H, OH); 7.80-7.77 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.38-7.35 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.90-6.84 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 4.61 (br. s, 2H, NH<sub>2</sub>);

<sup>202</sup> Y. Q. Zhao, J. Zhou, R. He, G. K. Wang, L. X. Miao, X. G. Xie, Y. Zhout, *Tetrahedron Lett.*, **2020**, *61*, 152668





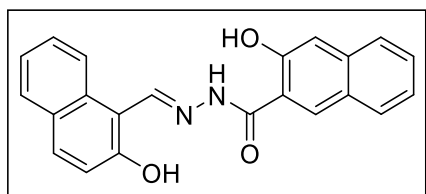
**(32b)** 5-etoksy-2-hydroksybenzohydrazyd

Wydajność: 60%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 137-138 °C, widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR były zgodne z N. T. Thu-Cuc, *J. Med. Chem.*, **1960**, 3, 361367<sup>203</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO): δ 10.02 (br. s, 1H, OH); 7.36-7.35 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.99-6.97(m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.81-6.80 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.61 (br. s, 2H, NH<sub>2</sub>); 3.96 (q, *J*=7.0 Hz, *J*=13.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.29 (t, *J*=6.96 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)

**6.3.4. Synteza hydrazonów hydrazydowych**

Procedura: Do kolby o pojemności 25 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono odpowiedni hydrazyd **32** (1 mmol) i poddano reakcji z odpowiednim aldehydem **5a-k** lub **6a-e** (1 mmol) rozpuszczając substraty w metanolu (5 ml). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez czas 24 godzin. Po tym czasie przesączono mieszaninę pod zmniejszonym ciśnieniem. Gotowy produkt osuszono i zważono.



**(34-0a)** (*E*)-3-hydroksy-*N'*-((2-hydroksynaftalen-1-ylo)metyleno)-2-naftohydrazyd

Wydajność: 91%, żółte kryształy, temperatura topnienia: 305-306 °C, widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR były zgodne z A. Saravanan *et al.*, *Spectrochim. Acta*, **2020**, 241, 118684<sup>204</sup>

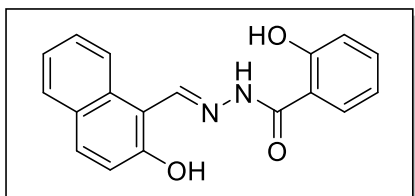
<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO): δ 12,81 (br. s, 1H, 1NH); 12.22 (s, 1H, OH); 11.34 (s, 1H, OH); 9.59 (s, 1H, N=CH); 8.55 (s, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 8.36 (d, , *J*=8.4 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.97 (d, *J*=9.1 Hz, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7,92 (d, *J*=7.7 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,81 (d, *J*=9.1 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,63 (t, *J*=15.3 Hz, 1H,

<sup>203</sup> N. T. Thu-Cuc, *J. Med. Chem.*, **1960**, 3, 361367

<sup>204</sup> A. Saravanan, S. Shyamsivappan, N. K. Kalagatur, T. Suresh, N. Maroli, N. Bhuvanesh, P. Koldaivel, P. S. Mohanet, *Spectrochim. Acta*, **2020**, 241, 118684

CH<sub>ar.</sub>); 7,55 (t, *J*=15.3 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,44 (t, *J*=13.9 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,40 (d, *J*=6.3 Hz, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7,27 (d, *J*=9.06 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>);

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 74.15, H 4.53, N 7.86; eksperymentalna: C 74.14, H 4.55, N 7.95

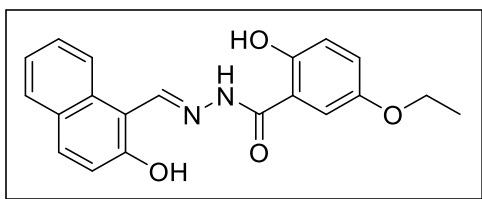


**(34-0b)** (*E*)-2-hydroksy-*N'*-((2-hydroksynaftalen-1-ylo)metyleno)benzohydrazyd

Wydajność: 92%, żółte kryształy, temperatura topnienia: 261-264 °C, widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR były zgodne z L. Lijun *et al.*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2012**, *33*, 3361-3367 <sup>205</sup>

<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO): δ 12,76 (br. s, 1H, 1NH); 12.09 (s, 1H, OH); 11.82 (s, 1H, OH); 9.56 (s, 1H, N=CH); 8.34 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.95 (t, *J*=8.9 Hz, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.91 (d, *J*=8.8 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.63 (t, *J*=14.69 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.49 (t, *J*=7.5 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.43 (t, *J*=14.5 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.26 (d, *J*=10.1 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.06-7.00 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 70.58, H 4.61, N 9.15; eksperymentalna: C 70.54, H 4.66, N 9.40



**(34-0c)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-((2-hydroksynaftalen-1-ylo)metyleno)benzohydrazyd

Wydajność: 77%, żółte kryształy, temperatura topnienia: 263-264 °C

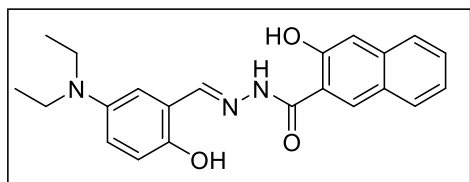
<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO): δ 12,77 (br. s, 1H, 1NH); 11.92 (s, 1H, OH); 11.53 (s, 1H, OH); 9.55 (s, 1H, N=CH); 8.36 (d, *J*=8.2 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.96 (d, *J*=8.3 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.91 (d,

<sup>205</sup> L. Lijun, M. S. Alam, D. U. Leeet, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2012**, *33*, 3361-3367

$J=8.3$  Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,62 (t,  $J=7.6$  Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,49 (d,  $J=2.5$  Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,43 (t,  $J=7.0$  Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,26 (d,  $J=8.3$  Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,11 (dd,  $J=8.3$  Hz,  $J=8.9$  Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6,97 (d,  $J=9.0$  Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4,04 (q,  $J=6.7$  Hz,  $J=13.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,36 (t,  $J=6.7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO):  $\delta$  164.4 (C=O); 159.2, 158.6 (2C<sub>qar.</sub>); 148.1 (N=CH); 132.2, 129.4, 119.4, 116.2, 129.3, (5C<sub>qar.</sub>); 134.5, 133.4, 128.3, 128.2, 124.1, 121.5, 119.7, 119.4, 117.8 (9CH<sub>ar.</sub>); 64.22 (CH<sub>2</sub>); 15.20 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 68.56, H 5.18, N 8.00; eksperymentalna: C 68.40, H 5.08, N 8.09



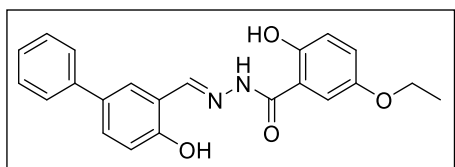
**(34-0d)** (*E*)-*N'*-(5-(dietyloamino)-2-hydroksybenzylideno)-3-hydroksy-2-naftohydrazyd

Wydajność: 85%, żółte kryształy, temperatura topnienia: 260,1-261,8°C

<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO):  $\delta$  11.95 (s, 1H, OH); 11.44 (s, 1H, OH); 11.36 (s, 1H, 1NH); 9.55 (s, 1H, N=CH); 8.50-8.46 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.93-7.88 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.79-7.75 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.54-7.50 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.40-7.35 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.28-7.23 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.31-6.28 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.18-6.14 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 3.37 (q,  $J=7.0$  Hz,  $J=14.0$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.12 (t,  $J=7.0$  Hz, 6H, 2CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO):  $\delta$  163.8 (C=O); 160.2, 155.1 (2C<sub>qar.</sub>); 151.2 (N=CH); 132, 136.4, 132.2 (2C<sub>qar.</sub>); 130.38, 129.1 (2CH<sub>ar.</sub>); 128.7 (C<sub>qar.</sub>); 127.2, 126.4, 124.3 (3CH<sub>ar.</sub>); 120.0 (C<sub>qar.</sub>); 111.22 (2CH<sub>ar.</sub>); 106.8 (C<sub>qar.</sub>); 104.3, 98.0 (2CH<sub>ar.</sub>); 44.1 (2 CH<sub>2</sub>); 13.4 (2 CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 70.01, H 6.14, N 11.13; eksperymentalna: C 69.89, H 6.12, N 10.99



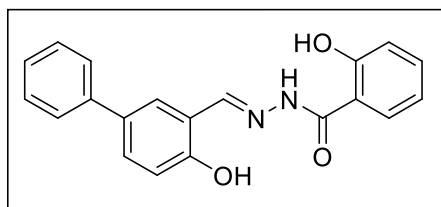
**(34a)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-((4-hydroksy-[1,1'-bifenylo]-3-ilo)metyleno)benzohydrazyd

Wydajność: 67%, bezbarwne kryształy, temp. top. 286-287°C

<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO): δ 12,08 (br. s, 1H, OH); 11.34 (br. s, 1H, OH); 11.33 (s, 1H, NH); 8.77 (s, 1H, N=CH); 7.89 (d, *J*=2.6, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.67-7.63 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.47 (t, *J*=7.5 Hz, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.35 (t, *J*=7.1 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.10 (dd, *J*=2.9 Hz, *J*=8.8 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.06 (d, *J*=8.6 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.94 (d, *J*=8.8 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.03 (q, *J*=7.1 Hz, *J*=14.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.34 (t, *J*=7.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO): δ 164.8 (C=O); 157.6, 153.5, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 149.0 (N=CH); 139.9, 132.0 (2C<sub>qar.</sub>); 130.4, 129.4, 127.6, 127.4, 126.6, 121.9 (8CH<sub>ar.</sub>); 119.5 (2C<sub>qar.</sub>); 118.7, 117.5 (2CH<sub>ar.</sub>); 115.9 (C<sub>qar.</sub>); 113.4 (CH<sub>ar.</sub>); 64.9 (CH<sub>2</sub>); 14.7 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 70.20, H 5.36, N 7.44; eksperymentalna: C 70.20 H 5.39, N 7.52



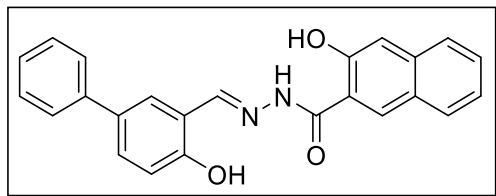
**(34b)** (*E*)-2-hydroksy-*N'*-((4-hydroksy-[1,1'-bifenylo]-3-ylo)metyleno)benzohydrazyd

Wydajność: 80%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 278-280 °C, widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR były zgodne z T. A. Misko *et al.*, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **2019**, *34*, 438-450<sup>206</sup>

<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO): δ 12,14 (br. s, 1H, OH); 11.80 (br. s, 1H, OH); 11.36 (s, 1H, NH); 8.77 (s, 1H, N=CH); 7.94-7.88 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.68-7.63 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.50- 7.44 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.35 (t, *J*=7.2 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.06 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.03-6.97 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>)

<sup>206</sup> T. A. Misko, Y. T. Liu, M. E. Harris, N. L. Oleinick, J. Pink, H. Y. Lee, C. G. Dealwis, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **2019**, *34*, 438-450

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 72.28, H 4.85, N 8.43; eksperymentalna: C 72.10  
H 4.81, N 8.59



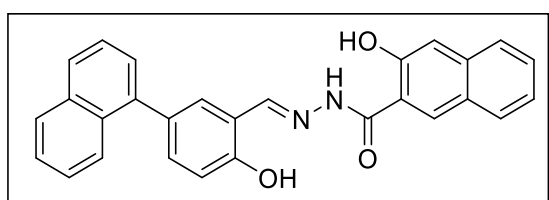
**(34c)** (*E*)-3-hydroksy-*N'*-((4-hydroksy-[1,1'-bifenylo]-3-ylo)metyleno)-2-naftohydrazyd

Wydajność: 78%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 296-297 °C

<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO): δ 12,35 (br. s, 1H, OH); 12.02 (s, 1H, NH); 11.50 (br. s, 1H, OH); 8.75 (s, 1H, N=CH); 8.47 (s, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.93 (d, *J*=8.1 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.90 (d, *J*=2.1 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.78 (d, *J*=8.3 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.68-7.64 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.55-7.50 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7,47 (t, *J*=7.5 Hz, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.40-7.32 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7,07 (d, *J*=8.7 Hz, 1H, CH<sub>ar.</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR – ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność związku nie wykonano widma węglowego

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 75.38, H 4.74, N 7.33; eksperymentalna: C 75.38  
H 4.78, N 7.44



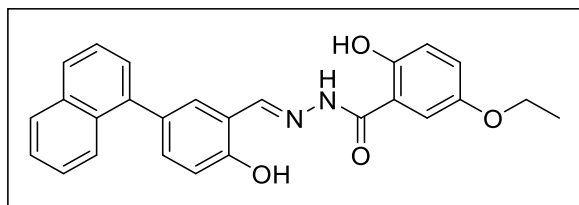
**(34d)** (*E*)-3-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(naftalen-1-ylo)benzylideno)-2-naftohydrazyd

Wydajność: 66%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 315,8-317,2 °C

<sup>1</sup>H-NMR: (600 MHz, DMSO): δ 12.22 (s, 1H, NH); 11,37 (br. s, 1H, OH); 11.27 (br. s, 1H, OH); 8.78 (s, 1H, N=CH); 8.48 (s, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 8.03-7.87 (m, 5H, CH<sub>ar.</sub>); 7.79-7.78 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.61-7.52 (m, 4H, CH<sub>ar.</sub>); 7.48-7.45 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.40-7.35 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.15-7.14 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>);

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, DMSO):  $\delta$  164.2 (C=O); 157.4, 153.5, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 148.8 (N=CH); 139.3, 136.4, 134.01 (3C<sub>qar.</sub>); 133.5, 131.6, 131.5, 130.8, 130.7, 129.2, 128.9, 128.8, 127.9, 127.3, 126.9, 126.4, 126.3, 126.1, 125.8 (15CH<sub>ar.</sub>); 124.3, 120.5, 119.3, 117.1 (4C<sub>qar.</sub>); 111.1 (CH<sub>ar.</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 77.76, H 4.66, N 6.48; eksperymentalna: C 77.82  
H 5.56, N 6.22



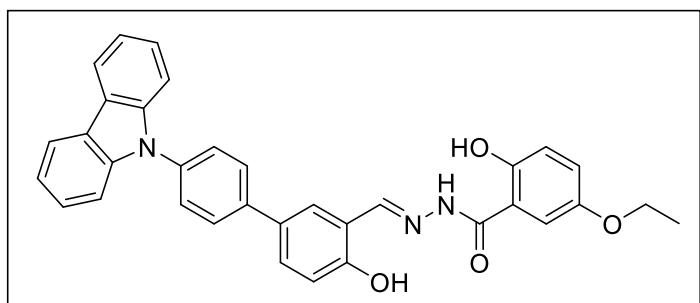
**(34e)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(naftalen-1-ylo)benzylideno)benzohydrazyd

Wydajność: 45%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 274,2-275°C

$^1\text{H}$ -NMR: (600 MHz, DMSO):  $\delta$  12.04 (s, 1H, NH); 11.35 (br. s, 1H, OH); 11.32 (br. s, 1H, OH); 8.79 (s, 1H, N=CH); 8.03-7.86 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.72-7.71 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.61-7.51 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.47-7.44 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.14-7.09 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 6.93-6.92 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.03 (q,  $J=6.9$  Hz,  $J=13.9$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.34 (t,  $J=6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, DMSO):  $\delta$  164.8 (C=O); 157.4, 153.5, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 148.9 (N=CH); 139.2, 134.0 (2C<sub>qar.</sub>); 133.4 (CH<sub>ar.</sub>); 131.6, 131.5, (2C<sub>qar.</sub>); 130.6, 128.8, 127.9, 127.3, 126.8, 126.4, 126.1, 125.7, 122.0 (9CH<sub>ar.</sub>); 119.3, 118.7 (2C<sub>qar.</sub>); 117.1, 115.8, 113.3 (3CH<sub>ar.</sub>); 64.4 (CH<sub>2</sub>); 15.3 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 73.23, H 5.20, N 6.57; eksperymentalna: C 73.11  
H 5.17, N 6.50



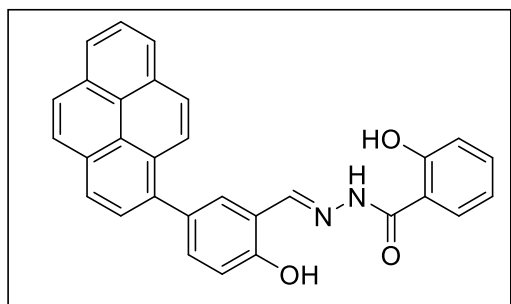
**(34f)** (*E*)-*N'*-((4'-(9H-karbazol-9-ylo)-4-hydroksy-[1,1'-bifenyl]-3-ylo)metyleno)-5-etoksy-2-hydroksybenzohydrazyd

Wydajność: 57%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 310,2-311,4°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO): δ 12,1 (br. s, 1H, OH); 11.4 (s, 1H, NH); 11.38 (br. s, 1H, OH); 8.81 (s, 1H, N=CH); 8.30-8.25 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 8.05-7.92 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.81-7.67 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.50-7.42 (m, 5H, CH<sub>ar.</sub>); 7.35-7.28 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.15-7.08 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 6.96-6.92 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.03 (q, *J*=6.9 Hz, *J*=13.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.34 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO): δ 164.8 (C=O); 157.8, 153.5, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 148.9 (N=CH); 140.6, 139.1, 136.1, 131.1 (4C<sub>qar.</sub>); 130.5, 128.2, 127.8, 126.7 (10CH<sub>ar.</sub>); 123.2, 121.9, 121.0, 120.5, 119.7 (5C<sub>qar.</sub>); 118.7, 117.7, 115.9, 113.4, 110.2 (8CH<sub>ar.</sub>); 64.5 (CH<sub>2</sub>); 15.9 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 75.40, H 5.03, N 7.76; eksperymentalna: C 75.40 H 5.02, N 7.87



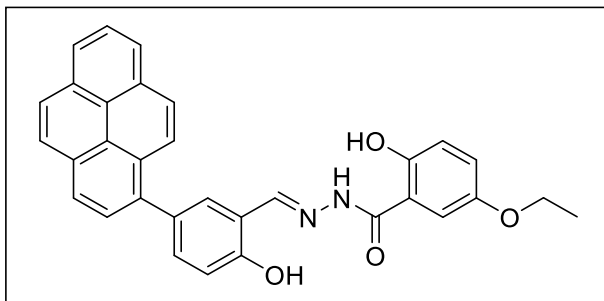
**(34g)** (*E*)-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(piren-1-ylo)benzylideno)benzohydrazyd

Wydajność: 52%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 311,6-311,9°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 12.13 (br. s, 1H, OH); 11.79 (br. s, 1H, OH); 11.44 (s, 1H, NH); 8.84 (s, 1H, N=CH); 8.38-8.30 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 8.26-8.16 (m, 4H, CH<sub>ar.</sub>); 8.12-8.05 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.93-7.87 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.61-7.60 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.48-7.45 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.22-7.20 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.00-6.97 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 165.1 (C=O); 159.5, 157.5 (2C<sub>qar.</sub>); 149.1 (N=CH); 137.0 (2C<sub>qar.</sub>); 134.5, 133.9 (2CH<sub>ar.</sub>); 131.9, 131.5, 131.2 (3C<sub>qar.</sub>); 130.9 (CH<sub>ar.</sub>); 130.5 (C<sub>qar.</sub>); 129.1, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8 (6CH<sub>ar.</sub>); 126.9, 125.7 (2C<sub>qar.</sub>); 125.4, 125.1 (2CH<sub>ar.</sub>); 124.7, 124.6 (2C<sub>qar.</sub>); 119.5, 119.4, 117.8, 117.3, 116.2 (5CH<sub>ar.</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 78.93, H 4.42, N 6.14; eksperymentalna: C 78.84  
H 4.41, N 5.95



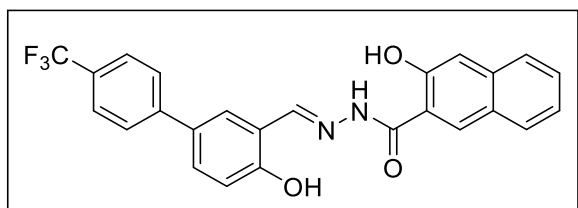
**(34h)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(piren-1-ylo)benzylideno)benzohydrazyd

Wydajność: 54%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 309,9-310,5°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.07 (br. s, 1H, OH); 11.87 (br. s, 1H, OH); 11.42 (s, 1H, NH); 8.84 (s, 1H, N=CH); 8.39-8.30 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 8.26-8.16 (m, 4H, CH<sub>ar.</sub>); 8.12-8.05 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.87-7.87 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.61-7.59 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.48-7.47 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.21-7.20 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.09-7.08 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.94-6.92 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.03 (q, *J*=7.0 Hz, *J*=14.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.34 (t, *J*=7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 164.8 (C=O); 157.5, 153.6, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 149.03 (N=CH); 137.0 (C<sub>qar.</sub>); 133.9 (CH<sub>ar.</sub>); 131.9, 131.5, 131.2 (3C<sub>qar.</sub>); 130.9, 130.5, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, (8CH<sub>ar.</sub>); 126.9, 125.7 (2C<sub>qar.</sub>); 125.4, 125.1 (2CH<sub>ar.</sub>); 124.7, 124.6 (2C<sub>qar.</sub>); 122.0 (2CH<sub>ar.</sub>); 119.5 (C<sub>qar.</sub>); 118.7, 117.3 (2CH<sub>ar.</sub>); 115.9 (C<sub>qar.</sub>); 113.4 (CH<sub>ar.</sub>); 64.4 (CH<sub>2</sub>); 15.2 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 76.79, H 4.83, N 5.60; eksperymentalna: C 76.78  
H 4.80, N 5.63





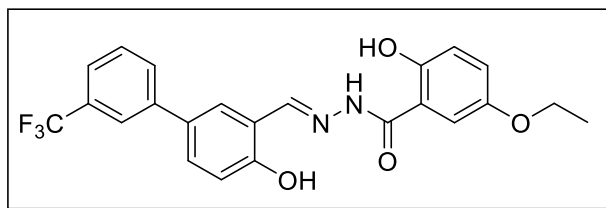
**(34i)** (*E*)-3-hydroksy-*N'*-((4-hydroksy-4'-(trifluorometylo)-[1,1'-bifenilo]-3-ylo)metyleno)-2-naftohydrazyd

Wydajność: 98%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 320,1-321,8°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.21 (br. s, 1H, OH); 11.52 (br. s, 1H, OH); 11.29 (s, 1H, NH); 8.77 (s, 1H, N=CH); 8.49-8.44 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 8.01-7.99 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.95-7.87 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.83-7.70 (m, 4H, CH<sub>ar.</sub>); 7.55-7.50 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.40-7.32 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.13-7.09 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 164.8 (C=O); 158.4, 154.5; 148.9 (N=CH); 143.9, 136.4 (4C<sub>qar.</sub>); 130.8 (q, *J*=128.4 Hz CF<sub>3</sub>) 129.1, 128.7, 128.1, 126.3, 126.2, 126.2 (11CH<sub>ar.</sub>); 124.3, 119.8 (4C<sub>qar.</sub>); 117.7 (2CH<sub>ar.</sub>); 111.0 (C<sub>qar.</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 66.67, H 3.80, N 6.22; eksperymentalna: C 66.64 H 3.83, N 6.07



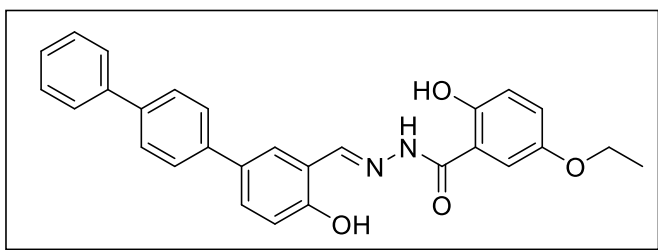
**(34j)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-((4-hydroksy-3'-(trifluorometylo)-[1,1'-bifenilo]-3-ylo)metyleno)benzohydrazyd

Wydajność: 87%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 285,1-286,9°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.06 (br. s, 1H, OH); 11.50 (br. s, 1H, OH); 11.29 (s, 1H, NH); 8.77 (s, 1H, N=CH); 8.00-7.93 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.76-7.68 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.47-7.45 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.11-7.07 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 6.95-6.91 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.03 (q, *J*=7.0 Hz, *J*=14.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.34 (t, *J*=7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 164.7 (C=O); 158.2, 153.4, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 148.9 (N=CH); 141.0 (2C<sub>qar.</sub>); 130.6 (q, *J*=128.4 Hz CF<sub>3</sub>); 128.0, 127.5 (4CH<sub>ar.</sub>); 125.7 (C<sub>qar.</sub>); 123.9, 122.9, 121.8 (3CH<sub>ar.</sub>); 119.8 (C<sub>qar.</sub>); 118.6, 117.7 (2CH<sub>ar.</sub>); 116.1 (C<sub>qar.</sub>); 113.5 (CH<sub>ar.</sub>); 64.3 (CH<sub>2</sub>); 15.2 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 62.16, H 4.31, N 6.30; eksperymentalna: C 62.16 H 4.29, N 6.18



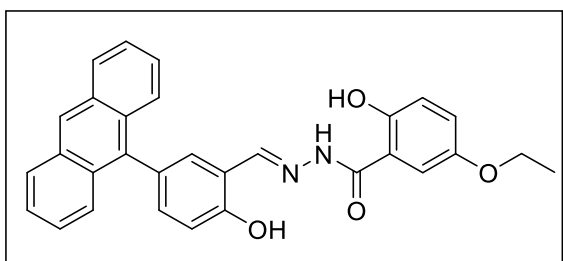
**(34k)** (*E*)-5-etoksy-2-hidroksy-*N'*-((4-hidroksy-[1,1':4,1''-terfenylo]-3-yl)metyleno)benzohydrazyd

Wydajność: 37%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 315,5-316,2°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.08 (br. s, 1H, OH); 11.35 (s, 1H, NH); 10.89 (br. s, 1H, OH); 8.79 (s, 1H, N=CH); 7.96-7.95 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.79-7.71 (m, 8H, CH<sub>ar.</sub>); 7.51-7.47 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.41-7.38 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.12-7.09 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.95-6.93 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.04 (q, *J*=6.9 Hz, *J*=13.9 Hz, 2H, CH<sub>2.</sub>); 1.35 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 192.2 (C=O) 160.8 (C<sub>qar.</sub>); 149.2 (N=CH); 140.1, 139.3, 138.4, (3C<sub>qar.</sub>); 134.9 (CH<sub>ar.</sub>); 131.4, 130.6, 130.0 (3C<sub>qar.</sub>);, 129.5, 128.0, 127.7, 127.6, 127.2, 127.1, 127.0 (12CH<sub>ar.</sub>); 123.0 (2C<sub>qar.</sub>) 118.5 (2CH<sub>ar.</sub>), 64.4 (CH<sub>2</sub>); 15.2 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 74.32, H 5.35, N 6.19; eksperymentalna: C 74.55 H 5.22, N 5.91



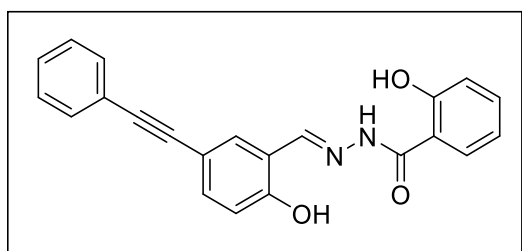
**(34m)** (*E*)-*N'*-(5-(antracen-9-yl)-2-hidroksybenzylideno)-5-etoksy-2-hidroksybenzohydrazyd

Wydajność: 73%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 304,3-305,2°C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 12.05 (br. s, 1H, OH); 11.43 (s, 1H, NH); 11.36 (br. s, 1H, OH); 8.80 (s, 1H, N=CH); 8.68 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.18-8.14 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.67-7.64 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.55-7.51 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.47-7.43 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.38-7.35 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.24-7.21 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.10-7.06 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.93-90 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 4.03 (q,  $J=6.9$  Hz,  $J=13.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.32 (t,  $J=6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz, DMSO):  $\delta$ = 164.8 (C=O); 157.5, 153.6, 151.4 (3 $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 148.8 (N=CH); 136.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 134.6, 131.7, 131.4 (3 $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 130.3, 129.2 (2 $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 128.9 (2 $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 126.9, 126.6, 126.3 (3 $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 125.8, 121.9 (6 $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 119.5 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 118.6, 117.3 (2 $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 115.7 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 113.4 (2 $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 64.3 ( $\text{CH}_2$ ); 15.2 ( $\text{CH}_3$ )

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 75.62, H 5.08, N 5.88; eksperymentalna: C 75.48 H 4.99, N 5.88



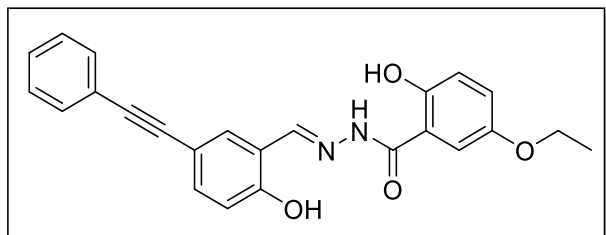
**(34n)** (*E*)-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(fenyloetynylo)benzylideno)benzohydrazyd

Wydajność: 65%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 288,9-289,5°C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 12.10 (br. s, 1H, OH); 11.83 (br. s, 1H, OH); 11.54 (s, 1H, NH); 8.70 (s, 1H, N=CH); 7.92-7.89 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.86-7.83 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.58-7.42 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.03-6.95 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (600 MHz, DMSO):  $\delta$ = 165.2 (C=O); 159.5, 158.2 (2C<sub>qar.</sub>); 147.7 (N=CH); 134.9, 134.5, 132.4, 131.7, 129.2 129.1 (8CH<sub>ar.</sub>); 129.0, 123.0 (2C<sub>qar.</sub>); 119.9, 119.5, 117.8 117.6 (4CH<sub>ar.</sub>); 116.1, 113.6 (2C<sub>qar.</sub>); 89.5, 88.4 (2Cq);

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 74.15, H 4.53, N 7.86; eksperymentalna: C 74.06 H 4.47, N 7.91



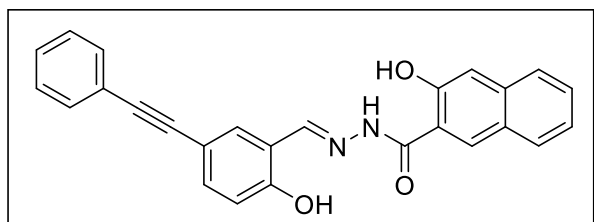
**(34o)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(fenyloetynylo)benzylideno)benzohydrazyd

Wydajność: 68%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 265,8-266,1°C

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 12.10 (br. s, 1H, OH); 11.83 (br. s, 1H, OH); 11.54 (s, 1H, NH); 8.61 (s, 1H, N=CH); 7.76-7.74 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.48-7.44 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.43-7.33 (m, 5H, CH<sub>ar.</sub>); 7.02-6.99 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.93-6.82 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 3.98 (q,  $J$ =6.9 Hz,  $J$ =13.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.25 (t,  $J$ =6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}$ -NMR (600 MHz, DMSO):  $\delta$ = 164.9 (C=O); 158.2, 153.6, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 147.6 (N=CH); 134.9, 132.3, 131.7, 129.2 (5CH<sub>ar.</sub>); 129.0, 123.0, (2C<sub>qar.</sub>); 122.0, 119.9, 118.7, 117.6 (4CH<sub>ar.</sub>); 115.8, 113.6 (2C<sub>qar.</sub>); 113.4 (2CH<sub>ar.</sub>); 89.5, 88.4 (2Cq); 64,2 (CH<sub>2</sub>); 15.2 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 71.99, H 5.03, N 7.00; eksperymentalna: C 71.85 H 4.99, N 6.87



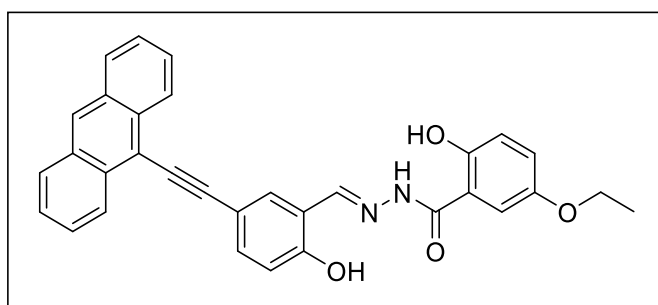
**(34p)** (*E*)-3-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(fenyloetynylo)benzylideno)-2-naftohydrazyd

Wydajność: 93%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 298,2-298,8°C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 12.35 (br. s, 1H, OH); 11.79 (br. s, 1H, OH); 11.30 (s, 1H, NH); 8.64 (s, 1H, N=CH); 7.95-7.90 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.88-7.86 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.83-7.81 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.79-7.77 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.58-7.32 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.03-7.00 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 6.95-6.93 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz, DMSO):  $\delta$ = 164.3 (C=O); 158.2, 157.0, 154.6, 154.5 ( $4\text{C}_{\text{qar}}$ ); 147.5 (N=CH); 136.4, 134.9, 134.3, 132.5, 131.7, 130.9, 130.8, 129.2 ( $10\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 129.0, 128.8 ( $2\text{C}_{\text{qar}}$ ); 120.5, 119.9, 119.2, 117.6 ( $4\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 113.7, 111.0 ( $2\text{C}_{\text{qar}}$ ); 89.5, 88.4 ( $2\text{C}_{\text{q}}$ );

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 76.83, H 4.46, N 6.89; eksperymentalna: C 76.61 H 4.46, N 6.65



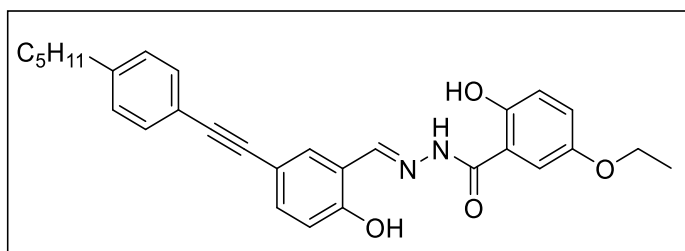
**(34q)** (*E*)-*N'*-(5-(antracen-9-ylitynylo)-2-hydroksybenzylideno)-5-etoksy-2-hydroksybenzohydrazyd

Wydajność: 55%, żółte kryształy, temperatura topnienia: 295,2-295,4°C

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 12.01 (br. s, 1H, OH); 11.55 (s, 1H, NH); 11.26 (br. s, 1H, OH); 8.70 (s, 1H, N=CH); 8.62-8.50 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 8.12-7.98 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.75-7.50 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 7.05-6.83 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 3.94 (q,  $J$ =6.9 Hz,  $J$ =13.9 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.25 (t,  $J$ =6.9 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz, DMSO):  $\delta$ = 164.8 (C=O); 158.6, 153.5, 151.5 ( $3\text{C}_{\text{qar}}$ ); 147.8 (N=CH); 135.3 ( $2\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 132.3 ( $2\text{C}_{\text{qar}}$ ); 132.1 ( $2\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 131.3 ( $2\text{C}_{\text{qar}}$ ); 129.4, 128.2, 127.8, 126.5, 121.9 ( $7\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 120.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 118.7, 117.8 ( $2\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 116.7, 115.9, 113.9 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ); 113.5 ( $2\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 101.1, 84.9 ( $2\text{C}_{\text{q}}$ ); 64.2 ( $\text{CH}_2$ ); 15.2 ( $\text{CH}_3$ );

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 76.79, H 4.83, N 5.60; eksperymentalna: C 76.51 H 4.61, N 5.53



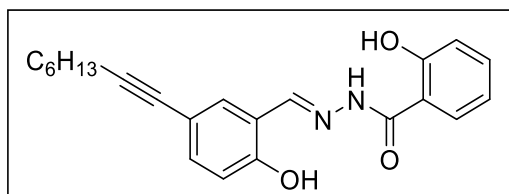
**(34r)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-((4-pentylfenylo)etynylo)benzylideno)benzohydrazyd

Wydajność: 38%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 260,3-261,0°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.06 (br. s, 1H, OH); 11.49 (s, 1H, NH); 11.36 (br. s, 1H, OH); 8.69 (s, 1H, N=CH); 7.83-7.80 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.49-7.43 (m, 4H, CH<sub>ar.</sub>); 7.26-7.22 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.11-7.08 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.00-6.90 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 4.02 (q, *J*=6.9 Hz, *J*=13.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.58 (t, *J*=7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.61-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.33 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.31-1.24 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0.87 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 164.9 (C=O); 158.1, 153.6, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 147.7 (N=CH); 143.5, 134.8, 132.2, 131.6, 129.1, 122.0 (6CH<sub>ar.</sub>); 120.3, 119.9 (2C<sub>qar.</sub>); 118.7, 117.6 (2CH<sub>ar.</sub>); 115.8, 113.9 (3C<sub>qar.</sub>); 113.4 (2CH<sub>ar.</sub>); 88.8, 88.5 (2C<sub>q</sub>); 64.2 (CH<sub>2</sub>); 35.4, 31.3, 30.8, 22.4 (4 CH<sub>2</sub>); 15.2 (CH<sub>3</sub>); 14.4 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 74.02, H 6.43, N 5.95; eksperymentalna: C 74.01 H 6.51, N 5.68



**(34s)** (*E*)-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(okt-1-yn-1-ylo)benzylideno)benzohydrazyd

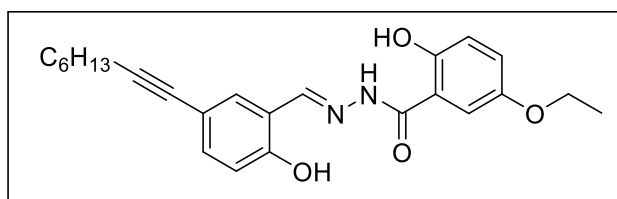
Wydajność: 78%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 260,0-261,2°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.09 (br. s, 1H, OH); 11.78 (s, 1H, NH); 11.38 (br. s, 1H, OH); 8.66 (s, 1H, N=CH); 7.92-7.88 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.65-7.63 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.49-7.44 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.33-7.29 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.02-6.89 (m, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 2.39 (t, *J*=7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>);

1.56-1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.44-1.39 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.34-1.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0.87 (t, *J*=6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 165.1 (C=O); 159.5, 157.5 (2C<sub>qar.</sub>); 148.0 (N=CH); 134.7, 134.5, 132.3 (3CH<sub>ar.</sub>); 129.0 (C<sub>qar.</sub>); 119.5, 119.4, 117.8, 117.3 (4CH<sub>ar.</sub>); 116.0, 114.8 (2C<sub>qar.</sub>); 89.3, 80.3 (2C<sub>q</sub>); 31.2, 28.7, 28.5, 22.5, 19.1 (5CH<sub>2</sub>); 14.4 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 72.51, H 6.64, N 7.69; eksperymentalna: C 72.51 H 6.70, N 7.63



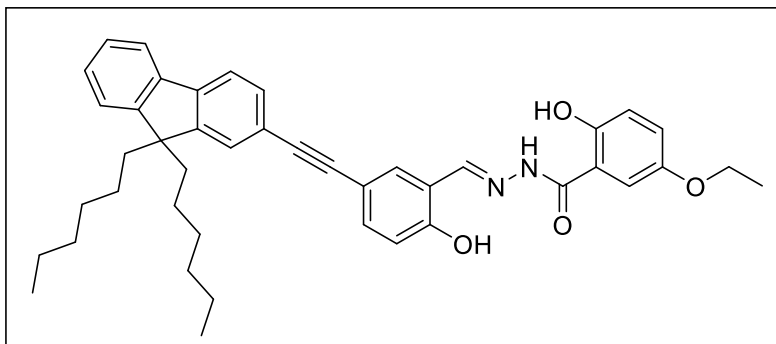
**(34t)** (*E*)-5-etoksy-2-hydroksy-*N'*-(2-hydroksy-5-(okt-1-yn-1-ylo)benzylideno)benzohydrazyd

Wydajność: 66%, jasnożółte kryształy, temperatura topnienia: 263,5-264,9°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.02 (br. s, 2H, OH); 11.35 (s, 1H, NH); 8.65 (s, 1H, N=CH); 7.64 (s, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.47-7.43 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.33-7.29 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.11-7.07 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.94-6.89 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 4.02 (q, *J*=6.9 Hz, *J*=13.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.39 (t, *J*=6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.56-1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.45-1.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.33 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.34-1.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0.88 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 164.8 (C=O); 157.5, 153.6, 151.4 (3C<sub>qar.</sub>); 148.0 (N=CH); 134.7, 132.2, 122.0, 119.6, 118.7, 117.3 (6CH<sub>ar.</sub>); 115.7, 114.8, 113.3 (3C<sub>qar.</sub>); 89.3, 80.4 (2C<sub>q</sub>); 64.2 (CH<sub>2</sub>); 31.2, 28.7, 28.5, 22.5, 19.1 (5CH<sub>2</sub>); 15.2 (CH<sub>3</sub>); 14.4 (CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 70.57, H 6.91, N 6.86; eksperymentalna: C 70.34 H 6.86, N 6.85



**(34u)** (*E*)-*N'*-(5-((9,9-diheksylo-9H-fluoren-2-yl)ethynylo)-2-hydroksybenzylideno)-5-etoksy-2-hydroksybenzohydrazyd

Wydajność: 76%, bezbarwne kryształy, temperatura topnienia: 245,9-246,8°C

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 12.03 (br. s, H, OH); 11.59 (br. s, 2H, OH, NH); 8.69 (s, 1H, N=CH); 7.90-7.84 (s, 3H, CH<sub>ar.</sub>); 7.65 (s, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.55-7.52 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.49-7.45 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.39-7.34 (m, 2H, CH<sub>ar.</sub>); 7.13-7.09 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 7.05-7.02 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 6.96-6.94 (m, 1H, CH<sub>ar.</sub>); 4.04 (q, *J*=6.9 Hz, *J*=13.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.08-1.97 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>); 1.36 (t, *J*=6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.11-0.99 (m, 12H, 6CH<sub>2</sub>); ; 0.74 (t, *J*=6.9 Hz, 6H, 2CH<sub>3</sub>); 0.68-0.57 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, DMSO): δ= 164.9 (C=O); 158.2, 153.6, 151.4, 150.9, 150.8 (5C<sub>qar.</sub>); 147.6 (N=CH); 141.4, 140.3 (2C<sub>qar.</sub>); 134.7, 132.3, 130.7, 128.2, 127.5, 126.0, 123.3, 122.0 (8CH<sub>ar.</sub>); 121.4 (C<sub>qar.</sub>); 120.7, 120.6, 119.9, 118.7, 117.6 (5CH<sub>ar.</sub>); 115.8, 113.8, 113.4 (4C<sub>qar.</sub>); 89.6, 89.4 (2C<sub>q</sub>); 64.2 (CH<sub>2</sub>); 49.0, 31.4, 29.4, 23.8, 22.4 (10 CH<sub>2</sub>); 15.1 (CH<sub>3</sub>); 14.2 (2CH<sub>3</sub>)

Analiza elementarna (%): teoretyczna C 78.63, H 7.37, N 4.26; eksperymentalna: C 78.63 H 7.38, N 4.02



## Podsumowanie

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej:

- ✓ Przeprowadziłam syntezę półproduktów do konstrukcji złożonych układów luminescencyjnych jako związków docelowych. Półprodukty, pochodne aldehydu salicylowego, otrzymałam na drodze reakcji sprzęgania krzyżowego Suzuki-Miyaura oraz Sonogashiry. Na drodze optymalizacji warunków reakcji sprzęgania, zaproponowałam wydajną metodę syntezy wykorzystującą ligandy azirydno-imino-fosfinowe, zwiększające wydajność reakcji.
- ✓ Aktywność katalityczną pochodnych azirydny, sprawdziłam również w testowych reakcjach asymetrycznych. Ligandy azirydno-imino-fosfinowe testowałam w reakcjach cyklopropanowania Simmonsa-Smitha oraz addycji dietylocynku do aldehydów, natomiast pochodne azirydno-iminowe testowałam w bezpośredniej kondensacji aldolowej. Zarówno pochodne azirydno-imino-fosfinowe jak i azirydno-iminowe, okazały się być efektywnymi katalizatorami. W wyniku reakcji otrzymałam szereg optycznie czystych produktów z wysoką enancjoselektywnością oraz doskonałymi wydajnościami.
- ✓ Otrzymane pochodne aldehydu salicylowego oraz hydrazydy kwasu salicylowego zostały wykorzystane jako materiały wyjściowe do syntezy luminescencyjnych hydrazonów hydrazydowych. W wyniku reakcji aldehydów oraz karbohydrazydów otrzymałam szereg hydrazonów hydrazydowych o właściwościach luminescencyjnych. Dla wybranych hydrazonów hydrazydowych wykonano szereg badań fotofizycznych (absorpcyjnych oraz emisyjnych) pod kątem zastosowań aplikacyjnych w elektronice organicznej. Przeprowadzone badania potwierdziły występowanie właściwości AIE oraz ESIPT. Na podstawie serii eksperymentów spektroskopowych potwierdziłam, iż podstawniki wokół rdzenia hydrazonowego silnie wpływają na jego tautomeryzację keto-enolową i proces ESIPT. Zbadane związki wykazują podwójną emisję fluorescencji i duże wartości przesunięcia Stokesa w stanie stałym, co pozwala uniknąć samoabsorpcji emitowanego promieniowania, co jest niezbędne do produkcji urządzeń emitujących światło. Wykazałam, iż wprowadzenie podstawników alkoksylowych w części

hydrazydowej znacząco poprawia właściwości filmotwórcze, ale również wpływa na proces ESIPT w roztworze.

- ✓ Wykonałam prototyp organicznej diody elektroluminescencyjnej w specjalistycznym Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej. Wytworzona dioda emitowała światło przy przyłożonym napięciu 15 V.
- ✓ Otrzymane związki docelowe – hydrazony hydrazydowe wykazują szereg właściwości pożądaných w zastosowaniach aplikacyjnych elektroniki organicznej, tj. dobra samoorganizacja cząsteczek w warstwach i zdolność wytwarzania cienkich filmów w cieple stałym. Dla wybranych hydrazonów hydrazydowych wykonałam warstwy za pomocą dostępnych technik roztworowych, które jako jedne z najbardziej ekonomicznych metod wykorzystywanych w elektronice organicznej, mogą otworzyć możliwości zastosowania nowych hydrazonów hydrazydowych w organicznych urządzeniach elektronicznych.
- ✓ Dodatkowo, przeprowadziłam badania aktywności biologicznej wybranych hydrazonów hydrazydowych, m.in. pod kątem sprawdzenia aktywności przeciwbakteryjnej oraz przeciwnowotworowej, jak również zostały przeprowadzone próby wykorzystania w nowoczesnych technikach bioobrazowania. Wszystkie zbadane hydrazony hydrazydowe wykazują aktywność zarówno przeciwbakteryjną, jak i przeciwnowotworową. Co więcej, cząsteczki hydrazonów hydrazydowych, kumulując się w komórkach, miały zdolność do emisji światła z materiału komórkowego.
- ✓ Finalnie, otrzymałam 14 katalizatorów - pochodnych azirydiny (w tym 10 nieopisanych w literaturze), 15 aldehydów (w tym 9 nieopisanych w literaturze), 25 hydrazonów hydrazydowych - końcowych produktów (w tym 22 nieopisanych w literaturze). Łącznie otrzymałam 41 nowych, nieopisanych w literaturze związków organicznych.

## Literatura

1. A. Wołowicz, *Przem. Chem.*, **2013**, 92, 1237
2. J. Reszczyńska, M. Nischk, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, „*Zielone Technologie i Monitoring. Technologie ochrony powietrza*”, Gdańsk, **2019**
3. W. N. M. Piet Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**)
4. M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2013**
5. C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2012**, 51, 5062-5085
6. N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 3437-3440
7. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.*, **1979**, 19, 866-867
8. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1979**, 95, 2457-2483
9. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457-2483
10. A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 419-422
11. A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147
12. R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3760-3765
13. C. P. Casey, *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83, 192
14. A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4020-4028
15. A. De Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal catalyzed crosscoupling reactions and more*, Wiley, **2013**, 3
16. R. Bates, *Organic synthesis using transition metals*, Wiley, **2012**
17. K. H. Shaughnessy, R. B. DeVasher, *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9, 585-604
18. B. Schmidt, M. Riemer, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 4104-4118
19. B. H. Patel, A. G. M. Barrett, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 11296-11301
20. J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13662-13663
21. I. Maluenda, O. Navarro, *Molecules*, **2015**, 20, 7528-7557
22. M. Naresh, K. S. Srivishnu, Y. R. Krishna, M. Mrinalini, S. Prasanthkumar, *J. Chem. Sci.*, **2021**, 133, 70
23. R. Isci, E. Tekin. K. Kaya, S. P. Mucur, S. F. Gorkem, T. Ozturk, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 7908-7915
24. Reakcja Suzukiego – Wikipedia, wolna encyklopedia

25. J. A. Labinger, *Organometallics*, **2015**, *34*, 4784-4795
26. C. F. R. A. C. Lima, A. S. M. C. Rodrigues, V. L. M. Silva, A. M. S. Silva, L. M. N. B. F. Santos, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 1291-1302
27. N. J. Hill, M. D. Bowman, B. J. Esselman, S. D. Byron, J. Kreitinger, N. E. Leadbeater, *J. Chem. Educ.*, **2014**, *91*, 1054-1057
28. Y. Xia, W. Y. Tan, L. Wang, C. H. Zhang, L. Peng, X. H. Zhu, *Dyes Pigm.*, **2016**, *126*, 96-103
29. R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5084-5121
30. H. Zhou, Y. Uozumi, *Synlett*, **2013**, *24*, 2550-2554
31. L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 133-173
32. Q. Chen, F. Gao, H. Tang, M. Yao, Q. Zhao, Y. Shi, Y. Dang, C. Cao, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 3730-3736
33. B. M. Choudary, S. Madhi, M. L. Kantam, B. Sreedhar, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2292-2293
34. R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874-922
35. X. Wang, Y. Song, J. Qu, Y. Luo, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1042-1048
36. P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2632-2657
37. G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3054-3131
38. P. Pomarański, Zastosowanie kompleksów palladu do syntezy pochodnych aromatycznych o chiralności osiowej, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa **2019**, 64
39. K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *18*, 1389-1392
40. P. E. Broutin, F. Colobert, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3281-3284
41. O. M. Demchuk, K. Kapłon, A. Kačka, K. M. Pietrusiewicz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2016**, *191*, 180-200
42. Z. Wujkowska, A. Strojewska, A. M. Pieczonka, S. Leśniak, M. Rachwalski, *Chirality*, **2017**, *29*, 213-220
43. A. M. Pieczonka, S. Jarzyński, Z. Wujkowska, S. Leśniak, M. Rachwalski, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 6506-6507
44. I. Szulc, R. Kołodziuk, B. Kryczka, A. Zawisza, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 4740-4743

45. Ł. Skórka, P. Kurzepa, G. Wiosna-Sałyga, B. Łuszczynska, I. Wielgusa, Z. Wróbel, J. Ulański, I. Kulszewicz-Bajera, *Synth. Met.*, **2017**, 228, 1-8
46. D. Savoia, G. Alvaro, R. Di Fabio, C. Fiorelli, A. Gualandi, M. Monari, F. Piccinelli, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1883-1893
47. R. J. Lundgren, M. Stradiotto, *Key Concepts in Ligand Design: An Introduction. Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*, **2016**
48. M. Lalia-Kantouri, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**, 82, 791
49. A. V. G. Netto, R. C. G. Frem, A. E. Mauro, M. S. Crespi, H. E. Zorel Jr, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, 87, 789
50. B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 823-826
51. V. K. Yadav, V. Sriramurthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16366-16367
52. B. S. Iyengar, S. M. Sami, S. E. Tarnow, W. A. Remers, W. T. Bradner and J. E. Schurig, *J. Med. Chem.*, **1983**, 26, 1453-1457
53. E. Budzisz, R. Bobka, A. Hauss, J. N. Roedel, S. Wirth, I. P. Lorenz, B. Rozalska, M. Więckowska-Szakiel, U. Krajewska, M. Rozalski, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5925
54. Y. Nishihara, M. Kinoshita, K. Hyodo, Y. Okuda, R. Eguchi, H. Goto, S. Hamao, Y. Takabayashi, Y. Kubozono, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 19341-19347
55. M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 7416-7444
56. B. Shaik, J. H. Park, T. K. An, Y. R. Noh, S. B. Yoon, C. E. Park, Y. J. Yoon, Y.-H. Kim, S.-G. Lee, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 8191-8198
57. G.-P. Chang, K.-H. Hsieh, *Thin Solid Films*, **2013**, 527, 291-298
58. H. Thiem, P. Strohhriegl, S. Setayesh, D. de Leeuw, *Synth. Met.*, **2006**, 156, 582-589
59. J. Liao, Y. Xu, H. Zhao, Q. Zong, Y. Fang, *Org. Electron.*, **2017**, 49, 321-333
60. J. F. Huang, J. M. Liu, L. L. Tan, Y. F. Chen, Y. Shen, L. M. Xiao, D. B. Kuang, C. Y. Su, *Dyes Pigm.*, **2015**, 114, 18-23
61. C. Teng, X. Yang, C. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 9101-9110
62. Y. Ou, A. Sun, H. Li, T. Wu, D. Zhang, P. Xu, R. Zhao, L. Zhu, R. Wang, B. Xu, Y. Hua, L. Ding, *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5, 876-884
63. X. Wang, Z. Liao, T. Wang, H. Lin, Z. Wang, Y. Cui, *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, 31, 64-66
64. D. Y. Kim, J. Kang, S. E. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Luminescence*, **2017**, 32, 1180-1185

65. M. Hu, Q. Xu, Y. Jiang, H. Mu, L. Gao, P. Hu, J. Huang, J. Su, *Dyes Pigm.*, **2018**, *150*, 185-192
66. S. Kagatkar, D. Sunil, D. Kekuda, M. N. Satyanarayana, S. D. Kulkarni, Y. N. Sudhakar, A. K. Vatti, A. Sadhanala, *Mater. Chem. Phys.*, **2023**, *293*, 126839
67. H. Kwon, S. Kang, S. Park, H. Lee, J. Park, *Dyes Pigm.*, **2023**, *209*, 110931
68. D. Li, Y. Feng, J. Lin, M. Chen, S. Wang, X. Wang, H. Sheng, Z. Shao, M. Zhu, X. Meng, *Sens. Actuators B Chem.*, **2016**, *222*, 483-491
69. Q. Hu, M. Gao, G. Feng, B. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 14225-14229
70. A. Tigreros, A. Ortiz, B. Insuasty, *Dyes Pigm.*, **2014**, *111*, 45-51
71. C. J. Tan, C. S. Yang, Y. C. Sheng, H. W. Amini, H. H. G. Tsai, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 21272-21284
72. J. Shin, N. S. Kang, T. W. Lee, M. J. Cho, J. M. Hong, B. K. Ju, D. H. Choi, *Org. Electron.*, **2014**, *15*, 1521-1530
73. S. M. McAfee, J. R. Cann, P. Josse, P. Blanchard, C. Cabanetos, G. C. Welch, *Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 3504-3517
74. Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1-25
75. H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **1954**, *173*, 168-169
76. A. Bernanose, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1955**, *6*, 54-55
77. A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *50*, 261
78. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2042-2043
79. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098-1101
80. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913-915
81. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **1989**, *65*, 3610-3616
82. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 183-185
83. H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.*, **1987**, *18*, 699-704
84. R. Mertens, *The OLED Handbook. A guide to OLED Technology*, **2015**, 7
85. S. Ogawa, *Organic Electronics Materials and Devices, Organic Light-Emitting Diodes*, **2015**, 2
86. <https://www.telepolis.pl/wiadomosci/sprzet/samsung-skladany-ekran-oled-elastyczny-tablet-telefon>
87. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Elektroluminescencja>
88. S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1983**
89. P. Suppan, *Chemia i światło*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **1997**

90. Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **1992**
91. N. T. Kalyania, S. J. Dhoble, *Renew. Sust. Energy. Rev.*, **2012**, *16*, 2696-2723
92. M. Matussek, *Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem fluorenylowym oraz karbazylowym: synteza i właściwości fotofizyczne*, praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Katowice **2019**, 19
93. [https://pl.wikipedia.org/wiki/Regu%C5%82a\\_Stokesa](https://pl.wikipedia.org/wiki/Regu%C5%82a_Stokesa)
94. C. H. Chuen, Y. T. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 4499-4501
95. O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatsh. Chem.*, **2006**, *137*, 811-824
96. D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices Basic Principles*, wyd. McGraw, Hill Companies, Inc., **2003**
97. A. Świst, J. Sołoducho, *Chemik 2012*, Wrocław, **2012**, *66*, 289-296
98. A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 135-190
99. R.-P. Xu, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 9116-9142
100. M. Goes, J. W. Verhoeven, H. Hofstraat, K. Brunner, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, *4*, 349-358
101. S. Burns, J. MacLeod, T. Trang Do, P. Sonar, S.D. Yambem, *Sci. Reps.*, **2017**, *7*, 40805
102. T. Yu, L. Liu, Z. Xie, Y. Ma, *Sci. China Chem.*, **2015**, *58*, 907-915
103. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4556-4573
104. H. Gorter, M. J. J. Coenen, M. W. L. Slaats, M. Ren, W. Lu, C. J. Kuijpers, W. A. Groen, *Thin Solid Films*, **2013**, *532*, 11-15
105. X. Liang, B. Dong, H. Wang, Z. Zhang, S. Wang, J. Li, B. Zhao, Z. Li, Y. Xing. K. Guo, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, *10*, 7857-7865
106. L. Zhang, L. Ding, S. Zhou, F. Zhang, P. Gu, *Dyes Pigm.*, **2023**, *210*, 110991
107. F. Dumur, T. T. Bui, S. Péraltac, M. Lepeltierd, G. Wantzbe, G. Sinic, F. Goubard, D. Gimesa, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 60565-60577
108. V. K. Vishwakarma, M. R. Nagar, N. Lhouvum, J. H. Jou, A. A. Sudhakar, *Adv. Optical Mater.*, **2022**, *10*, 2200241
109. M. C. Gallazzi, L. Castellani, R. A. Marin, G. Zerbi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 3339-3349
110. A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891

111. Y. Y. Wu, Y. Chen, G. Z. Gou, W. H. Mu, X. J. Lv, M. L. Du, W. F. Fu, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 5226
112. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London, **1970**
113. Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5361-5388
114. J. Wang, Y. Zhao, Y. C. Dou, H. Sun, P. Xu, K. Ye, J. Zhang, S. Jiang, F. Li, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 5082
115. I. Bala, L. Ming, R. A. K. Yadav, J. De, D. K. Dubey, S. Kumar, H. Singh, J. H. Jou, K. Kailasam, S. K. Pal, *ChemistrySelect*, **2018**, *3*, 7771-7777
116. J. A. Adamczyk, K. Zielonka, S. Kotarba, J. Saramak, I. Glowacki, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, *J. Lumin.*, **2021**, *229*, 117668
117. J. Shu, T. Ni, X. Liu, B. Xu, L. Liu, W. Chu, K. Zhang, W. Jiang, *Dyes Pigm.*, **2021**, *195*, 109708
118. R. M. Khisamov, A. A. Ryadun, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2021**, *6*, 1056-1065
119. V. S. Padalkar, S. Seki, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 169-202
120. M. Wang, C. Cheng, J. Song, J. Wang, X. Zhou, H. Xiang, J. Liu, *Chin. J. Chem.*, **2018**, *36*, 698-707
121. H. F. Xiang, J. H. Cheng, X. F. Ma, X. G. Zhou, *J. Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 6128
122. M. Hoelm, J. Adamczyk, K. Wzgarda-Raj, M. Palusiak, *J. Org. Chem.*, **2023**, *88*, 2132-2139
123. C. Shang, C. Sun, *J. Mol. Liq.*, **2022**, *367*, 120477
124. J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, B. Z. Tang, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem Commun.*, **2001**, 1740-1741
125. J. Chen, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals*, John Wiley & Sons, London, **2013**
126. Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, **2009**, *29*, 4332-4353
127. K. Liu, M. Qin, Q. Shi, G. Wang, J. Zhang, N. Ding, H. Xi, T. Liu, J. Kong, Y. Fang, *Anal. Chem.*, **2022**, *94*, 11151-11158
128. H. A. Yemam, A. Mahl, J. S. Tinkham, J. T. Koubek, U. Greife, A. Sellinger, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 8921-8931
129. Z. Chen, J. Zhang, M. Song, J. Yin, G.-A. Yu, S. H. Liu, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 326-329
130. N. Inukai, T. Kawai, J. Yuasa, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 15159-15168
131. Y. Wang, G. Li, J. Zhang, Y. Jia, P. Pandey, S. Yang, *Dyes Pigm.*, **2020**, *174*, 108025



132. M. J. Hollamby, T. Nakanishi, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 6178
133. T. Noda, H. Sasabe, T. Owada, R. Sugiyama, A. Arai, K. Kumada, H. Tsuneyama, Y. Saito, J. Kido, *Chem. Plus Chem.*, **2022**, 87
134. R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1, 70-72
135. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539
136. F. Villani, P. Vacca, G. Nenna, O. Valentino, G. Burrasca, T. Fasolino, C. Minarini, D. D. Sala, *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 13398
137. J. P. J. Markham, S.-C. Lo, S.W. Magennis, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 2645
138. J. Perelaer, P. J. Smith, D. Mager, D. Soltman, S. K. Volkman, V. Subramanian, J. G. Korvink, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 8446-8453
139. B. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S. I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J.A. Rogers, J.A. Lewis, *Science*, **2009**, 323, 1590-1593
140. M. Noda, N. Kobayashi, M. Katsuhara, A. Yumoto, S. Ushikura, R. Yasuda, N. Hirai, G. Yukawa, I. Yagi, K. Nomoto, T. Urabe, *J. Soc. Inf. Display*, **2011**, 19, 316-322
141. C. Amruth, B. Łuszczynska, M. Z. Szymański, J. Ulański, K. Albrecht, K. Yamamoto, *Org. Electron.*, **2019**, 74, 218-227
142. T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguch, T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2005**, 102, 12321-12325
143. S. Ogawa, *Organic Electronics Materials and Devices, Organic Light-Emitting Diodes*, **2015**, 139
144. S. Khadzhynova, S. Jakucewicz, *Sposoby drukowania cyfrowego*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, **2016**
145. L. Marciniak, A. Pieczonka, M. Rachwalski, *Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe*, **2021**, ISBN 978-83-958175-6-4
146. G. Tomaszewski, J. Potencki, M. Dudek, *Druk strumieniowy jako metoda wytwarzania elastycznych obwodów drukowanych*, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów, **2015**
147. I. Verboven, W. Deferme, *Prog. Mater. Sci.*, **2021**, 118, 100760
148. C. Amruth., M. Z. Szymański, B. Łuszczynska, J. Ulański, *Reports*, **2019**, 9, 8493
149. C. Kant, S. Mahmood, M. Katiyar, *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8, 2201514
150. M. Prokopiuk vel Prokopowicza, A. Tomiczek, A. Drygała, *Nanoszenie elektrod ogniwa słonecznego metodą sitodruku i ich wypalanie*, Politechnika Śląska, Gliwice, **2014**

151. D. Pardo, G. Jabbour, *Adv. Mater.*, **2000**, *17*, 1249-1252
152. D. H. Lee, J. S. Choi, H. Chae, C. H. Chung, S. M. Cho, *Curr. Appl. Phys.*, **2009**, *9*, 161-164
153. P. Hahne, E. Hirth, I. E. Reis, K. Schwichtenberg, W. Richtering, F. M. Horn, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, *65*, 399-407
154. F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, *93*, 484-490
155. P. M. Martin, Handbook of deposition technologies for films and coatings. *Science, applications and technology*, Elsevier, **2010**
156. M. Kumar, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, P. Sleczkowski, B. Luszczynska, L. Pereira, *The J. Phys. Chem.*, **2020**, *124*, 21935-21947
157. P. Y. Ho, H. Komber, K. Horatz, T. Tsuda, S. C. B. Mannsfeld, E. Dmitrieva, O. Blacque, U. Kraft, H. Sirringhaus, F. Lissel, *Polym. Chem.*, **2020**, *11*, 472-479
158. A. R. Murad, A. Iraqi, S. B. Aziz, S. N. Abdullah, M. A. Brza, *Polymers*, **2020**, *12*, 2627
159. 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, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 10700-10708
160. F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, *93*, 394-412
161. C. Y. Chen, *J. Appl. Phys.*, **2011**, *9*, 110
162. G. Ji, Z. Wenchao, W. Junfeng, Y. Lingpeng, H. Yunfei, L. Qun, Y. Shangfeng, H. Jianhui, M. Chang-Qi, *J. Mater. Chem.*, **2019**, *7*, 212-220
163. M. A. Butt, *Coatings*, **2022**, *12*, 1115
164. M. Shirvani, L. Naji, *Mater. Chem. Phys.*, **2021**, *259*, 124064
165. Y. H. Hwang, S. Kwon, J. B. Shin, H. Kim, Y. H. Son, H. S. Lee, B. Noh, M. Nam, K. C. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*, 2009336
166. P. Bałczewski, A. Bodzioch, *Chemik*, **2012**, *66*, 11-20
167. Technologia cienkich warstw, Instrukcja do ćwiczenia TCW-1, Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, Łódź, **2012**
168. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature*, **1997**, *389*, 827-829
169. E. V. Verbitskiy, Y. A. Kvashnin, P. I. Bogdanov, M. V. Medvedeva, T. S. Svalova, A. N. Kozitsina, L. G. Samsonova, K. M. Degtyarenko, D. V. Grigoryev, A. E. Kurtcevic, R. M. Gadirov, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Dyes Pigm.*, **2021**, *187*, 109124

170. F. Huang, H. Liu, X. Li, S. Wang, *J. Chem. Eng.*, **2022**, *427*, 131356
171. B. Sunga, C. W. Joob, J. C. Yangd, A. Gasonooe, S. W. Wooa, J. H. Lee, S. Park, J. Lee, *J. Inf. Disp.*, **2023**, *24*, 71-79
172. H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B. K. Choi, P. S. Ahn, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 093512
173. J. Adamczewska, *Procesy Technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*, WNT, Warszawa, **1980**
174. X. Li, N. Chen, J. Xu, *Synthesis*, **2010**, *20*, 3423-3428
175. A. M. Pieczonka, E. Misztal, M. Rachwalski, S. Leśniak, *Arkivoc*, **2017**, *ii*, 223-234
176. A. Buchcic-Szychowska, J. Adamczyk, L. Marciniak, A. M. Pieczonka, A. Zawisza, S. Leśniak, M. Rachwalski, *Catalysts*, **2021**, *11*, 968
177. L. Marciniak, J. A. Adamczyk, A. Buchcic-Szychowska, M. Rachwalski, S. Leśniak, G. Wiosna-Sałyga, A. M. Pieczonka, **2023**, *manuskrypt publikacji w przygotowaniu*
178. M. Matussek, M. Filapek, P. Gancarz, S. Krompiec, J. G. Małecki, S. Kotowicz, M. Siwy, S. Maćkowski, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, A. Słodek, *Dyes Pigm.*, **2018**, *159*, 590-599
179. W. A. Donaldson, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 8589
180. Z. Časar, *Synthesis*, **2020**, *52*, 1315
181. M. Rachwalski, S. Kaczmarczyk, S. Leśniak, P. Kielbasiński, *ChemCatChem.*, **2014**, *6*, 873-875
182. H. Shitama, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2450-2453
183. L. Pu, H. B. Yu, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 757
184. B. M. Trost, C. S. Brindle, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1600-1632
185. G. Guillena, C. Nájera, D. J. Ramón, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, *18*, 2249-2293
186. M. Rosenberger, P. McDougal, J. Bahr, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 2130-2134
187. M. Akhtar, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 4058-4062
188. J. Młynarski, S. Baś, *Chem. Soc.Rev.*, **2014**, *43*, 577-587
189. I. P. Beletskaya, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 5080-5200
190. A. Simon, Y. Lam, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 503-506
191. A. Kowalczyk, A. M. Pieczonka, M. Rachwalski, S. Leśniak, P. Stączek, *Molecules*, **2018**, *23*, 45
192. A. M. Pieczonka, S. Leśniak, M. Rachwalski, *Tetrahedron*, **2018**, *74*, 1571-1579
193. A. M. Pieczonka, L. Marciniak, M. Rachwalski, S. Leśniak, *Symmetry*, **2020**, *12*, 930
194. A. Pieczonka, A. Strzelczyk, B. Sadowska, G. Młostoń, P. Stączek, *Eur. J. Med. Chem.*, **2013**, *64*, 389

195. Z. Wang, F. Zhou, J. Wang, Z. Zhao, A. Qin, Z. Yu, B.Z. Tang, *Sci. China Chem.*, **2018**, *61*, 76-87
196. G. A. Morris, S. B. T. Nguyen, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 2093-2096
197. N. Luo, X. Fang, M. Su, X. Zhang, D. Li, H. Li, S. Li, Z. Zhao, *Chin. J. Chem.*, **2021**, *39*, 115-120
198. G. Sonia, M. J. Doshi, D. Tian, S. N. Addo, B. Srinivasan, D. L. Hermanson, C. Xing, *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*, 5937-5949
199. W. Jianglan C. Li, Q. Chen, L. Xu, M. Jiana, J. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **2022**, *10*, 10595
200. V. Gupta, D. Sahu, S. Jain, K. Vanka, R. P. Singh, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 8853-8857
201. S. Krupa, A. G. Thomas, D. Ferraris, N. Hin, R. Sattler, J. Alt, C. Rojas, B. Slusher, T. Tsukamoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2011**, *21*, 6184-6187
202. Y. Q. Zhao, J. Zhou, R. He, G. K. Wang, L. X. Miao, X. G. Xie, Y. Zhout, *Tetrahedron Lett.*, **2020**, *61*, 152668
203. N. T. Thu-Cuc, *J. Med. Chem.*, **1960**, *3*, 361367
204. A. Saravanan, S. Shyamsivappan, N. K. Kalagatur, T. Suresh, N. Maroli, N. Bhuvanesh, P. Kolandaivel, P. S. Mohanet, *Spectrochim. Acta*, **2020**, *241*, 118684
205. L. Lijun, M. S. Alam, D. U. Leeet, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2012**, *33*, 3361-3367
206. T. A. Misko, Y. T. Liu, M. E. Harris, N. L. Oleinick, J. Pink, H. Y. Lee, C. G. Dealwis, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **2019**, *34*, 438-450