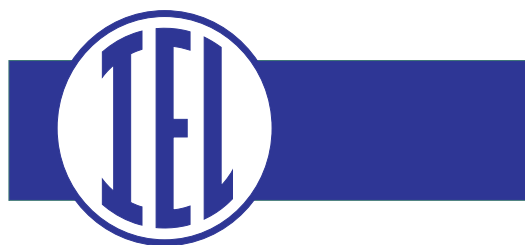


**PRACE
INSTYTUTU
ELEKTROTECHNIKI**

**PROCEEDINGS
OF
ELECTROTECHNICAL
INSTITUTE**

ISSN-0032-6216



WARSZAWA
LVIII
Zeszyt 250

KOMITET REDAKCYJNY

REDAKTOR NACZELNY:

dr hab. inż. Jan SZCZYGLÓWSKI, prof. IEI

REDAKTORZY:

dr hab. inż. Witold MIELCAREK

dr inż. Jacek PERZ

SEKRETARZ: *Magdalena KAMIŃSKA*

OPINIOWALI:

dr hab. Jarosław JANICKI, prof. ATH

dr hab. Monika MARZEC

Redakcja techniczna: *Magdalena KAMIŃSKA*

*Prace Instytutu Elektrotechniki – umieszczone są
w internetowej bazie danych
polskich czasopism technicznych – BAZTECH
<http://baztech.icm.edu.pl/>.*

ADRES REDAKCJI:

Instytut Elektrotechniki
Wydawnictwo Instytutu
ul. Pożaryskiego 28, 04-703 Warszawa
tel.: (0-22) 812-34-63; fax: (0-22) 615-75-35;
e-mail: m.kaminska@iel.waw.pl

© WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Copyright by Instytut Elektrotechniki





Agnieszka IWAN

***NOWE AZOMETINY
I POLIAZOMETINY O BUDOWIE
LINIOWEJ, GWIAZDZISTEJ
I DENDRYTOWEJ: SYNTEZA,
PRZEJŚCIA FAZOWE
I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI
OPTOELEKTRYCZNE***



SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	7
WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW	8
WSTĘP ORAZ CEL PRACY	10
1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW	15
2. PRZEGLĄD LITERATUROWY ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z WIĄZANAMI IMINOWYMI O WŁAŚCIWOŚCIACH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH	18
2.1. Azometyny typu pręta sztywnego	19
2.1.1. Termotropowe azometyny symetryczne z jednym wiązaniem iminowym	19
2.1.2. Termotropowe azometyny symetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi	21
2.1.3. Termotropowe azometyny niesymetryczne	26
2.2. Termotropowe azometyny symetryczne typu „bananowego”	33
2.3. Termotropowe gwiaździste azometyny	36
2.4. Termotropowe poliazometyny	37
2.5. Termotropowe dendrymery z wiązaniami azometinowymi	42
3. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH AZOMETIN, POLIAZOMETIN I DENDRYMERÓW	44
3.1. Azometyny niesymetryczne z jednym wiązaniem iminowym	45
3.2. Azometyny niesymetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi	52
3.3. Azometyny symetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi	54
3.4. Azometyny o budowie gwiaździstej	69
3.5. Dendrymery z wiązaniami azometinowymi	77
3.6. Poliazometyny	80
4. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH AZYN, BISTIAZOLI, DIIMIDÓW I POLIIMIDÓW	85
4.1. Azyny	85
4.2. Bistiazole	88
4.3. Diimidy	91
4.4. Poliimidy	93
5. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE I ELEKTRYCZNE	96
5.1. Badania absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) w funkcji temperatury	96
5.2. Badania absorpcji w zakresie UV-vis w funkcji temperatury	99
5.3. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis	102
5.3.1. Badania absorpcji w zakresie UV-vis w roztworze	102
5.3.2. Badania absorpcji w zakresie UV-vis w warstwie	106
5.4. Właściwości fotoluminescencyjne w roztworze	109
5.5. Spektroskopia impedancyjna	112
6. MOŻLIWE ZASTOSOWANIA OTRZYMANÝCH AZOMETIN I POLIAZOMETIN O WŁAŚCIWOŚCIACH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH	119
6.1. Poliazometyny jako warstwy aktywne organicznych ogniw fotowoltaicznych	119
6.2. Pomiarý termoluminescencyjne azometin i poliazometin	125
7. WNIOŚKI OGÓLNE	129
8. LITERATURA	140

CONTENTS

SUMMARY	7
LIST OF ABBREVIATIONS	8
INTRODUCTION AND GOAL OF WORK	10
1. BACKGROUND ABOUT LIQUID CRYSTALS	15
2. REVIEW OF LIQUID CRYSTALLINE COMPOUNDS WITH IMINE BONDS.....	18
2.1. Rod-like azomethines.....	19
2.1.1. Thermotropic symmetrical azomethines with one imine bond	19
2.1.2. Thermotropic symmetrical azomethines with two imine bonds.....	21
2.1.3. Thermotropic nonsymmetrical azomethines	26
2.2. Thermotropic bent-like symmetrical azomethines	33
2.3. Thermotropic star-shaped azomethines	36
2.4. Thermotropic polyazomethines.....	37
2.5. Thermotropic dendrimers with azomethine bonds.....	42
3. SYNTHESIZ AND LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES OF NEW AZOMETHINES, POLYAZOMETHINES AND DENDRIMERS	44
3.1. Nonsymmetrical azomethines with one imine bond	45
3.2. Nonsymmetrical azomethines with two imine bonds	52
3.3. Symmetrical azomethines with two imine bonds.....	54
3.4. Star-shaped azomethines.....	69
3.5. Dendrimers with azomethine bonds.....	77
3.6. Polyazomethines	80
4. SYNTHESIZ AND LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES OF NEW AZINES, BISTHIAZOLES, DIIMIDES AND POLYIMIDES	85
4.1. Azines	85
4.2. Bisthiazoles	88
4.3. Diimides.....	91
4.4. Polyimides	93
5. SELECTED OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES	96
5.1. Spectroscopy IR in different temperatures.....	96
5.2. Absorption UV-vis in different temperatures	99
5.3. Absorption properties in UV-vis.....	102
5.3.1. UV-vis in solution.....	102
5.3.2. UV-vis in solid state.....	106
5.4. Photoluminescence properties in solution.....	109
5.5. Impedance spectroscopy	112
6. POTENTIAL APPLICATIONS OF SYNTHESIZED AZOMETHINES AND POLYAZOMETHINES	119
6.1. Polyazomethines as active layers in organic photovoltaic devices	119
6.2. Thermoluminescence measurements of azomethines and polyazomethines	125
7. CONCLUSIONS.....	129
8. REFERENCES.....	140

STRESZCZENIE

Celem naukowym przedstawionej dysertacji było poszerzenie wiedzy o termotropowych związkach organicznych zawierających wiązania iminowe oraz zbadanie możliwości ich zastosowań w optoelektronice. W ramach pracy przebadano 93 związki organiczne zarówno o budowie liniowej (związki małowcząsteczkowe i polimery) jak i związki rozgałęzione oraz dendrymery. W pracy przedstawiono azometyny symetryczne i niesymetryczne typu pręta sztywnego oraz azometyny typu bananowego. Polimery zawierały grupy azometinowe w łańcuchu głównym. Dendrymery z wiązaniami iminowymi badano biorąc pod uwagę zarówno generację, rodzaj rdzenia i grup końcowych.

W celu porównania wybranych właściwości fizykochemicznych w tym ciekłokrystalicznych azometin i poliazometin, otrzymano diimidy, poliimidy, azyny i bistiazole zawierające te same ugrupowania chemiczne, co azometyny i poliazometyny.

Właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanych związków zostały zbadane poprzez zastosowanie skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (POM). Dodatkowo właściwości ciekłokrystaliczne wybranych związków zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-vis i podczerwieni (IR) i metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (WAXS/SAXS). Wykonano także wstępne badania spektroskopii impedancyjnej oraz wykreślono krzywe Nyquist'a. Dla wybranych związków wykonano badania absorpcji w zakresie UV-vis oraz badania fotoluminescencyjne. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono wpływ budowy i rodzaju otrzymanych związków na ich właściwości ciekłokrystaliczne i optoelektryczne. W pracy pokazano przykłady potencjalnego wykorzystania otrzymanych związków w fotowoltaice, jako warstwy aktywnej ogniw słonecznych oraz jako związki wykazujące właściwości termoluminescencyjne.

Słowa kluczowe: azometyny, poliazometyny, ciekłe kryształy.

WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

LC	– ciekłe kryształy,
LCD	– wyświetlacze ciekłokrystaliczne,
N	– nematyk,
N*	– faza cholesterolowa, nematyk chiralny,
TN	– skręcony nematyk,
Sm	– smektyk,
B	– faza typu bananowego,
BP	– faza niebieska,
M	– mezofaza,
Kr	– kryształ,
I	– izotropizacja.
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa,
WAXS	– szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego,
SAXS	– wąskokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego,
IR	– analiza spektralna w zakresie podczerwieni,
UV-vis	– analiza spektralna w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego,
PL	– fotoluminescencja,
TL	– termoluminescencja,
SEC	– chromatografia żelowa,
NMR	– analiza spektralna magnetycznego rezonansu jądrowego,
AFM	– mikroskop sił atomowych,
POM	– mikroskop optyczny polaryzacyjny.
Tg	– temperatura zeszklenia, odczytana z termogramu DSC drugiego biegu ogrzewania,
ΔH	– zmiana entalpii,
t.t.	– temperatura topnienia,
2θ	– kąt rozpraszania,
G_n	– liczba generacji dendrymeru,
Z	– liczba grup peryferyjnych,
J	– liczba rozgałęzień,
PD	– polidispersyjność oznaczona metodą SEC,
M_w	– masowo (wagowo) średnia masa molowa,
λ_{max}	– długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-vis,
λ_{emis}	– długość fali w maksimum pasma emisji,
E_g^{opt}	– przerwa energetyczna wyznaczona z widm absorpcyjnych w zakresie UV-vis,
I_{TL}	– intensywność termoluminescencji,
E	– energia aktywacji,
S	– czynnik częstotliwości,
Z'	– impedancja rzeczywista,
Z''	– impedancja urojona,
Ra	– wartość średnia wysokości (poszczególnych punktów w topografii),

RMS – wartość średniokwadratowa wysokości (poszczególnych punktów w topografii),
S_{sk} – szerokość piku rozkładu wysokości,
S_{ku} – asymetria położenia piku rozkładu wysokości,
J_{sc} – prąd zwarcia ogniwa,
V_{oc} – napięcie rozwarcia,
FF – współczynnik wypełnienia,
PCE – sprawność ogniwa.

THF – tetrahydrofuran,
CHCl₃ – chloroform,
DMF – *N,N*-dimetyloformamid,
DMA – *N,N*-dimetyloacetamid,
NMP – *N*-metylopirolidon-2,
CH₂Cl₂ – dichloroetan,
NBS – *N*-bromoimid kwasu bursztynowego,
PTS – kwas p-toluenosulfonowy,
DPTS – dimetyloaminopirydyna,
DCC – *N,N'*-dicykloheksylokarbodiimid,
ITO – tlenek cyny i indu,
PEDOT – poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen),
PSS – polistyren sulfonowany,
PCBM – ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo-C₆₁-masłowego.

ANS – azometiny niesymetryczne,
AS – azometiny symetryczne,
ASB – azometiny symetryczne typu bananowego,
AG – azometiny o budowie gwiazdzistej,
PAZ – poliazometiny,
D – dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym,
CD – dendrymery z rdzeniem cyklotrifosfazenowym,
AZ – azyny,
BT – bistiazole,
DI – diimidy,
P – poliiimidy.


WSTĘP ORAZ CEL PRACY


Azometyny i poliazometyny zawierające wiązania azometinowe (HC=N-) określane często, jako iminy i poliiminy są zaliczane do grupy związków organicznych badanych głównie z punktu widzenia ich zastosowań medycznych, farmaceutycznych, analitycznych i biologicznych [1-6]. Małocząsteczkowe iminy są rozpowszechnione w wielu układach biologicznych oraz znajdują szerokie zastosowanie w syntezie organicznej i katalizie chemicznej, oraz dodatkowo poprzez wykorzystanie ich właściwości fotochromowych i termochromowych są stosowane w nowoczesnych technologiach [7-11]. Azometyny znajdują zastosowanie m.in. w kontrolowaniu i pomiarze natężenia promieniowania, w komputerach optycznych [12-13], w odwracalnych pamięciach optycznych [14], w systemach obrazowania [15-17] oraz w pamięci molekularnej [12, 18]. Azometyny o właściwościach fotochromowych można stosować w technologii optycznego zapisu dźwięku [3]. Azometyny i dendrymery z wiązaniami azometinowymi mogą również pełnić rolę filtrów słonecznych, fotostabilizatorów, czy barwników w ogniwach słonecznych typu DSSC (z ang. *Dye Sensitized Solar Cells*) [19-21]. Azometyny są również dobrymi inhibitorami korozji [1, 22]. Zapobiegają korozji stali miękkiej, glinu, miedzi i cynku w środowisku kwasowym [1, 23-26].


Z kolei poliazometyny charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną (zblizoną do stabilności poliamidów) [1, 27], właściwościami ciekłokrystalicznymi [1, 28], włóknotwórczymi, optycznie nieliniowymi (NLO) [1] oraz zdolnościami chelatującymi [1]. Poliazometyny, ze względu na swą wysoką stabilność termiczną, mogą być używane, jako faza stacjonarna w chromatografii gazowej [1, 27]. Zarówno azometyny jak i poliazometyny ze względu na delokalizację chmur π -elektronowych mogą być stosowane jako materiały elektroniczne, optoelektroniczne lub fotoniczne w przełącznikach optycznych [1, 29-34].


Reasumując, aplikacja azometin i poliazometin jest bardzo szeroka, i może obejmować takie gałęzie przemysłu jak przemysł kosmiczny i lotniczy ze względu na wysoką odporność termiczną poliazometin, przemysł chemiczny (nośniki katalizatorów), przemysł antykorozyjny i farmaceutyczny [1].

Mechanizm reakcji otrzymywania azometin (poliazometin) polega w pierwszym etapie na ataku nukleofilowym wolnej pary elektronowej aminy na aldehyd w celu

utworzenia polarnego tetraedrycznego produktu pośredniego () $\text{C}(\text{O}^+)(\text{NH}_2\text{R})$). Następnie zachodzi przeniesienie protonu od atomu azotu do atomu tlenu w celu utworzenia obojętnej

karbinoloaminy () $\text{C}(\text{OH})(\text{NHR})$). W kolejnym etapie następuje wydzielenie cząsteczki wody

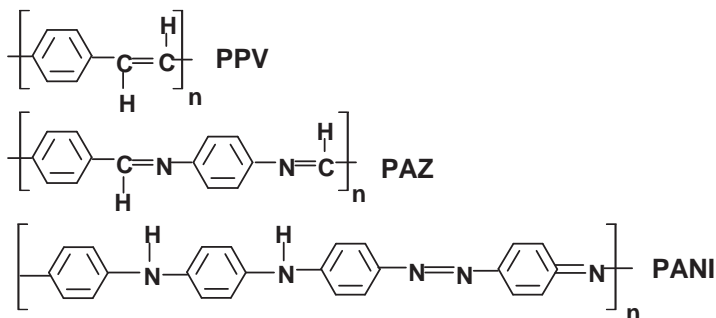
i tworzy się jon iminowy () $\text{C}(\text{N}^+\text{HR})$). W ostatnim etapie reakcji zachodzi utrata protonu jonu

iminowego i powstaje imina () $\text{C}(\text{N}=\text{R})$).

Znanych jest kilka metod otrzymywania azometin i poliazometin, ale najczęściej stosowaną jest metoda poli(kondensacji) w roztworze lub w stopie zachodząca między aminą pierwszorzędową (diaminą) a aldehydem (dialdehydem) [1]. Aczkolwiek należy podkreślić, iż związki z wiązaniami iminowymi mogą być także otrzymywane poprzez zastosowanie metody osadzania chemicznego z fazy gazowej (z ang. *Chemical Vapor Deposition*, CVD) lub metody Aza-witting (reakcja azydku z aldehydem w obecności fosfiny).

Atom azotu w wiązaniu iminowym wykazuje hybrydyzację sp^2 , zaś różnica elektroujemności atomów węgla (2,55) i azotu (3,04) według skali Pauling'a wynosi około 0,5. W związku z tym o właściwościach azometin i poliazometin nie decyduje w głównej mierze polarność wiązania azometinowego, lecz wolna para elektronowa atomu azotu i obecność różnych ugrupowań chemicznych [1]. Dodatkowo, należy podkreślić, iż wiązanie azometinowe występuje zazwyczaj w postaci *trans* i jest w związku typu X-Ar-HC=N-Ar-Y przysłaniane przez pierścienie fenylowe [1]. Ponadto, obecność różnych podstawników o charakterze donorowym lub akceptorowym wpływa na skręcenie pierścieni fenylowych względem wiązania iminowego.

Analizując budowę chemiczną poliazometin na przykładzie poliazometyny PAZ przedstawionej na rysunku 1, należy podkreślić, iż PAZ wykazuje izoelektronowość w stosunku do poli(p-fenylenowinylnu) (PPV), co oznacza, iż oba polimery mają tę samą liczbę elektronów walencyjnych w merze [35].



Rys. 1. Budowa chemiczna PPV, PAZ i PANI

Dodatkowo długość meru poliazometyny jest dwa razy większa niż długość meru PPV (rys. 1). Także wartość optycznej przerwy energetycznej (E_g) poliazometyny PAZ jest wyższa niż wartość E_g PPV, co potwierdza słabszą koniugację PAZ w stosunku do PPV. Z drugiej strony PAZ może być kompleksowana kwasami Lewisa i protonowana kwasami Brönsteda podobnie jak polianilina (PANI), ze względu na obecność wolnej pary elektronowej atomu azotu [1, 36]. Z tych powodów poliazometyny można umiejscowić wśród polimerów skoniugowanych między PPV a PANI [35, 36].

Jak przedstawiono powyżej azometyny i poliazometyny wykazują wiele cennych właściwości fizykochemicznych predestynujących je do zastosowań w różnych dziedzinach nauki. Aczkolwiek wykorzystywane są one głównie w zastosowaniach medycznych i biologicznych.

Postęp w zakresie poszukiwania azometin i poliazometin dla zastosowań w optoelektronice jest bardzo powolny [1]. Toteż wciąż istnieje potrzeba przeprowadzenia systematycznych badań nad tą grupą związków organicznych.

Jednakże należy podkreślić, iż w większości przypadków otrzymane dotychczas poliazometyny aromatyczne są trudne w zastosowaniu ze względu na ich utrudnioną rozpuszczalność [1]. Jest to istotną wadą tych materiałów w przypadku zastosowań w optoelektronice, gdyż cienkie warstwy związków iminowych otrzymuje się zazwyczaj poprzez nanoszenie z roztworu. W związku z tym pomimo otrzymanych już azometin i poliazometin o różnej budowie istnieje wciąż potrzeba poszukiwania nowych związków charakteryzujących się dobrą rozpuszczalnością, termoodpornością oraz wykazujących właściwości półprzewodnikowe czy też luminescencyjne dla zastosowań w szeroko rozumianej optoelektronice. Toteż prowadzone są wielokierunkowe modyfikacje strukturalne polegające na wprowadzeniu do łańcucha makrocząsteczki różnych grup uelastyczniających, czy też zastosowaniu monomerów niesymetrycznych, w tym zawierających podstawniki o różnej budowie i wielkości [1]. Tego rodzaju działania, mieszczące się w zakresie szeroko pojętej inżynierii strukturalnej, mają wpływ na przetwórstwo polimerów π -skoniugowanych [36-37].

Drugim kierunkiem badań dotyczącym azometin i poliazometin jest analiza ich właściwości ciekłokrystalicznych. Jednakże liczba publikacji na temat azometin i poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych jest stosunkowo niewielka i obejmuje sumarycznie około 70 prac w przedziale czasowym 2000-2010.

Synteza nowych związków o właściwościach ciekłokrystalicznych jest bardzo ważna z punktu widzenia ich zastosowań. Otrzymane do tej pory związki o właściwościach ciekłokrystalicznych znalazły szerokie zastosowanie praktyczne poprzez wykorzystanie efektów elektrooptycznych i termooptycznych (związki termotropowe), jak również występowanie w układach biologicznych (związki liotropowe), czy też w różnych procesach technologicznych [38-54]. Największe znaczenie dla rozwoju ciekłych kryształów (ang. *liquid crystals*, LC) miał fakt wykorzystania ich w różnego typu wyświetlaczach ciekłokrystalicznych typu LCD (ang. *Liquid Crystal Display*) ze względu na dużą oszczędność energii elektrycznej [38, 41, 46, 50, 53].

Ciekłe kryształy termotropowe znajdują szereg zastosowań w różnych dziedzinach [38-54, 56-57]. Dzięki wykorzystaniu ich właściwości elektrooptycznych mogą być stosowane w wyświetlaczach, wykorzystujących mieszaniny eutektyczne związków o budowie prętopodobnej zdolnych do generowania fazy nematycznej (N) lub smektycznej chiralnej (SmC*) [38-54], w optoelektronice jako bramki logiczne oraz generatory i analizatory wyższych harmonicznych światła (SHG), wielokrotnie zwiększających przepustowość informacyjną światłowodów [53, 55] oraz w żaluzjach w postaci kurtyn barwionych na czerwono, niebiesko, białe lub żółto, w których między dwie tafle tworzywa sztucznego wkomponowuje się warstwę ciekłych kryształów o bardzo małej grubości od 0,02 do 0,4 mm [58].

Ponadto związki organiczne o właściwościach ciekłokrystalicznych dzięki swoim właściwościom termochromowym (zmiana koloru odbijanego światła przez mezofazę nematyczną chiralną (N*) w zależności od temperatury) znalazły zastosowanie w termometrach bezręczowych, wskaźnikach temperatury, dodatkach do farb i emulsji, oraz do tworzenia termogramów ciał osób chorych.

Wiedza z zakresu ciekłych kryształów była i wciąż jest bardzo istotna zarówno dla badań podstawowych jak i aplikacyjnych.

Celem pracy było otrzymanie nowych termotropowych, prętopodobnych i dyskopodobnych, ciekłokrystalicznych związków organicznych zawierających wiązania iminowe (HC=N-) mogących znaleźć potencjalnie zastosowanie w optoelektronice czy fotowoltaice. Obiektem badań były nowe, przetwarzalne azometyny i poliazometyny oraz dendrymery z wiązaniami azometinowymi o specjalnie zaprojektowanej pod kątem modyfikacji właściwości ciekłokrystalicznych budowie, posiadające w swojej strukturze wiązania estrowe (-O-C=O), eterowe (-O-), iminowe (HC=N-), imidowe (O=C-N-H), łańcuchy alifatyczne/fluorowane czy też pierścienie tiofenowe. W pracy omówiono małowcząsteczkowe azometyny symetryczne i niesymetryczne typu pręta sztywnego oraz azometyny typu bananowego oraz poliazometyny posiadające wiązania azometinowe w łańcuchu głównym. Dendrymery z wiązaniami azometinowymi analizowano pod kątem generacji, rodzaju rdzenia i grup końcowych. Dodatkowo właściwości ciekłokrystaliczne i optoelektryczne otrzymanych azometin i poliazometin, porównano z właściwościami otrzymanych diimidów, poliimidów, azyn i bistiazoli zawierających te same ugrupowania chemiczne, co azometyny i poliazometyny.

Strukturę otrzymanych związków potwierdzono za pomocą analizy spektralnej w podczerwieni (IR) oraz protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR), chromatografii żelowej (SEC) oraz analizy elementarnej. Dla dendrymerów wykonano dodatkowo badania fosforowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^{31}P NMR). Dla wybranych związków wykonano badania absorpcji UV-vis w roztworze i w warstwie oraz fotoluminescencyjne w roztworze. Wykonano również wstępne badania termoluminescencyjne dla wybranych związków w zakresie temperatur 23-200°C naświetlając związek dawką 0,5-2 Gy Co-60 promieniowania gama. Dla wybranej poliazometyny wykonano badania spektroskopii impedancyjnej oraz wykreślono krzywe Nyquist'a. Chropowatość powierzchni wytworzonych warstw organicznych zbadano poprzez zastosowanie mikroskopii sił atomowych (AFM). W pracy pokazano przykłady potencjalnego wykorzystania otrzymanych azometin i poliazometin w fotowoltaice, jako warstwy aktywne ogniw słonecznych organicznych, oraz w optoelektronice poprzez wykorzystanie właściwości termoluminescencyjnych związków.

Właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanych związków zostały zbadane poprzez zastosowanie skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (POM). Dodatkowo właściwości ciekłokrystaliczne wybranych związków zostały zbadane za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-vis i IR i metody szerokokątowej i wąskokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (WAXS/SAXS).

Realizację pracy podzielono na cztery główne etapy:

1. Synteza i badanie właściwości ciekłokrystalicznych azometin, poliazometin i dendrymerów.
 - Badanie właściwości ciekłokrystalicznych za pomocą DSC.
 - Określenie tekstury za pomocą POM.
 - Określenie rodzaju mezofazy za pomocą SAXS/WAXS.
2. Badanie wybranych właściwości optoelektrycznych azometin, poliazometin i dendrymerów.
 - Badanie właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-vis.
 - Badanie właściwości fotoluminescencyjnych (PL).

- Badanie właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-vis i podczerwieni (IR) w szerokim zakresie temperatur.
 - Badanie właściwości elektrycznych (spektroskopia impedancyjna).
 - Badanie chropowatości powierzchni za pomocą techniki AFM.
3. Synteza i badanie właściwości ciekłokrystalicznych azyn, bistiazoli, diimidów i poliimidów oraz porównanie właściwości ciekłokrystalicznych i optycznych azometin i poliazometin z diimidami, poliimidami, azynami i bistiazolami.
4. Przykłady zastosowania otrzymanych azometin i poliazometin.
- Badanie właściwości fotowoltaicznych.
 - Badanie właściwości termoluminescencyjnych.

W ramach pracy przebadano 93 związki organiczne zarówno o budowie liniowej (związki małowcząsteczkowe i polimery) jak i związki rozgałęzione gwiazdziste i dendrymery. Określono wpływ budowy aldehydu (dialdehydu) i aminy (diaminy) w zaprojektowanej strukturze azometiny (poliazometiny), na charakter właściwości ciekłokrystalicznych otrzymanych związków, co pozwoliło na manewrowanie zakresem temperatur i rodzajem mezofaz badanych związków.

Po raz pierwszy zbadano właściwości termoluminescencyjne azometin i poliazometin jak również właściwości fotowoltaiczne w strukturach jednowarstwowych oraz objętościowych (z ang. *monolayer*, *bulk heterojunction devices*) posiadające, jako warstwę aktywną poliazometinę o właściwościach ciekłokrystalicznych. Dodatkowo otrzymane przez autorkę dysertacji azometiny gwiazdziste z rdzeniem tris(2-aminoetylo)aminowym, oraz azometiny gwiazdziste i dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym i cyklotrifosfazenowym zawierające wiązania iminowe, nie były dotychczas badane jako związki o właściwościach ciekłokrystalicznych.

W ramach pracy otrzymano i scharakteryzowano nowe materiały organiczne o specjalnie zaprojektowanej budowie chemicznej pod kątem modyfikacji właściwości ciekłokrystalicznych, optycznych i elektrycznych, które w konsekwencji prowadzą do otrzymania nowych związków o pożądanych właściwościach dla danego zastosowania. Szczegółowe poznanie właściwości termicznych, optycznych i elektrycznych materiałów organicznych jest niezbędne do zbudowania prawidłowo działających układów optoelektronicznych w oparciu o związki organiczne. Istotne jest także poznanie wpływu przeprowadzonych modyfikacji struktury związków na określone właściwości, ponieważ sformułowanie takich zależności może pozwolić na świadome projektowanie związków organicznych biorąc pod uwagę konkretne wymagania materiałowe.

Ze względu na szerokie spektrum zagadnień omawianych w niniejszej dysertacji, większość z nich, ze względu na ich złożoność, musiała być ujęta w skróconej formie. Pełne dane na temat syntezy, metod badawczych, aparatury oraz zastosowań wyników badań w dziedzinie ciekłokrystalicznych związków o budowie liniowej, gwiazdzistej i rozgałęzionej można znaleźć w cytowanej literaturze [59-80].

Prezentowana dysertacja jest pierwszym porównawczym opisem związków organicznych zawierających wiązania iminowe ukazującym zależności pomiędzy inżynierią molekularną i optoelektroniką i ma zarówno aspekt aplikacyjny jak i poznawczy. Przeprowadzone badania przyczyniły się do otrzymania szerokiego spektrum nowych materiałów ciekłokrystalicznych posiadających różnorodne mezofazy, szeroki zakres

temperatur przejść fazowych i izotropizacji oraz wykazujących właściwości termoluminescencyjne i fotoluminescencyjne, dla potencjalnych zastosowań w optoelektronice. Uzyskane w pracy wyniki świadczą o tym, że, odpowiednia modyfikacja budowy związku organicznego pozwala na otrzymanie materiałów organicznych dla konkretnych zastosowań praktycznych.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW

Stan ciekłokrystaliczny, jako czwarty stan materii odkryty w 1888 roku przez F. Rheintzer'a i O. Lehmann'a, został zaliczony przez laureata nagrody Nobla z fizyki P. de Gennes'a w roku 1991 do stanu zwanego „miękką materią” (*ang. soft matter*) i jest formą pośrednią między ciałem stałym (faza krystaliczna) a cieczą izotropową (faza ciekła) [81-86]. Polskim pionierem wśród badaczy zajmujących się związkami o właściwościach ciekłokrystalicznych był Tadeusz Rotarski (rzadko wspominany) [87]. Obecnie wśród badaczy polskich zajmujących się ciekłymi kryształami należy szczególnie wymienić prof. Romana Dąbrowskiego z Wojskowej Akademii Technicznej (WAT) w Warszawie, który wraz ze swoją grupą badawczą przyczynił się do rozwoju zagadnienia dotyczącego ciekłych kryształów zarówno w Polsce jak i na świecie [88] oraz grupę prof. Ewy Góreckiej z Uniwersytetu Warszawskiego (UW) [89]. Należy zaznaczyć, iż głównym miejscem badań tychże materiałów jest oprócz WAT i UW, także Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu czy Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie. Jednakże, należy podkreślić, iż pomimo wciąż rosnących zysków z badań nad ciekłymi kryształami i z produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych w USA i w krajach Azji, w Polsce wciąż mało ośrodków naukowych prowadzi badania nad ciekłymi kryształami.

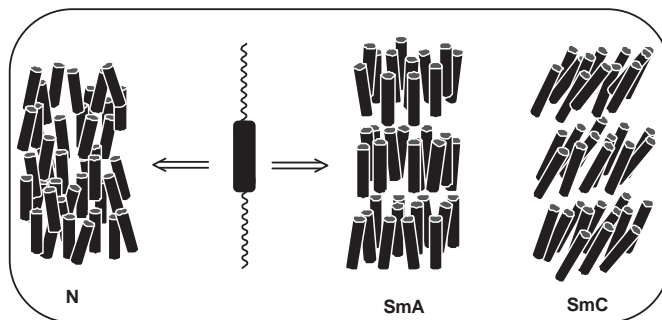
Ciekłe kryształy są cieczami anizotropowymi (mezomorficznymi), których właściwościami można kierować. Wielkości fizyczne dla substancji wykazujących właściwości ciekłokrystaliczne tj. własności elastyczne, elektryczne, magnetyczne mierzone w różnych kierunkach przyjmują różne wartości. Liczbowe wartości anizotropii ciekłych kryształów są na ogół mniejsze niż dla ciał stałych. Ciecze są to substancje izotropowe i nie wyróżniają żadnego kierunku. W kryształach obserwuje się porządek pozycyjny dalekiego zasięgu, co oznacza, że cząsteczki lub atomy kryształu zajmują ściśle określone położenia w trójwymiarowej sieci krystalicznej. Ciekłe kryształy wykazują zarówno porządek dalekiego zasięgu jak i płynność, ale ich uporządkowanie nie jest tak idealne jak w kryształach [81-86].

Podstawą anizotropii ciekłych kryształów jest wydłużona (typu pręta sztywnego) lub płaska (typu dysku) budowa cząsteczek tworzących związek ciekłokrystaliczny. Typowa wydłużona cząsteczka ciekłokrystaliczna składa się z fragmentu sztywnego utworzonego, z co najmniej 2 pierścieni benzenowych lub cykloalifatycznych połączonych za pomocą grupy azometinowej, azowej, azoksyłowej, estrowej, węglanowej czy eterowej oraz z fragmentu elastycznego utworzonego np.: z łańcucha alifatycznego. Fragment sztywny jest niezbędny do otrzymania związku o właściwościach ciekłokrystalicznych. Fragmenty elastyczne pełnią tylko rolę pomocniczą. W przypadku cząsteczek płaskich (dyskopodobnych), związek zawierający w swej budowie chemicznej, jako rdzeń tylko jeden pierścień benzenowy może wykazywać właściwości ciekłokrystaliczne.

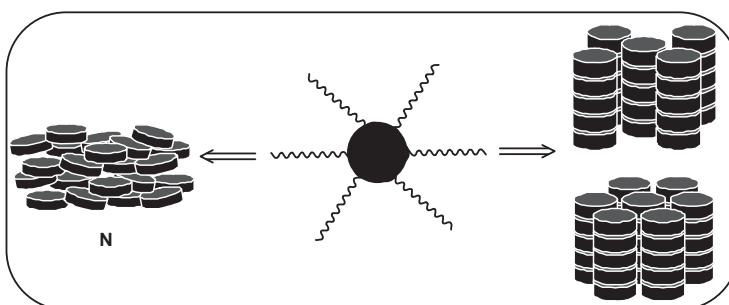
taliczne [53, 81-86]. Z badań teoretycznych wynika, iż dla cząsteczek o budowie prętowej stosunek długości części sztywnej cząsteczki do jej średnicy (l/d) powinien być, co najmniej równy 2,5, aby związek wykazywał właściwości ciekłokrystaliczne [90].

Biorąc pod uwagę sposób osiągania mezofazy związki ciekłokrystaliczne można podzielić na związki termotropowe i liotropowe [28, 81-86]. Termotropowe ciekłe kryształy uzyskują swoje charakterystyczne właściwości pod wpływem zmian temperatury. Liotropowe ciekłe kryształy powstają przez oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a mezogenami. Są to bardziej nietrwałe układy sprawiające więcej problemów podczas badania niż termotropowe ciekłe kryształy. W dalszej części pracy omówione będą tylko związki termotropowe. Wśród mezofaz termotropowych wyróżnia się fazę nematiczną, smektyczną, kolumnową i cholesterolową [28, 81-86]. Schematycznie podstawowe mezofazy przedstawiono na rysunku 2.

a)



b)



Rys. 2. Podstawowe mezofazy, (a) mezogeny prętopodobne: nematick (N), smektyk A (SmA), smektyk C (SmC), i (b) mezogeny dyskopodobne: nematick, mezofaza kolumnowa o kształcie prostokąta i sześciokąta

Faza nematiczna (N) charakteryzuje się równoległym uporządkowaniem wszystkich molekuł wzdłuż jednej osi (rys. 2). Aczkolwiek w fazie nematicznej związ-

ków o budowie dyskopodobnej występuje druga oś symetrii [81]. Dla nematyków charakterystyczna jest tekstura włóknista (tj.: liczne cienkie i ciemne linie tzw. dysklinacje) i tekstury węzłowe (z każdego węzła wychodzą 2 lub 4 ciemne linie), tzw. tekstury smugowe (z ang. *Schlieren texture*). Nematyki są najczęściej wykorzystywane do produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD) [28, 81-86]. Wyświetlacze oparte na fazie nematycznej są monochromatyczne i nie posiadają skali szarości to znaczny kombinacji jasności odpowiednich subpikseli (czerwonego, niebieskiego i zielonego).

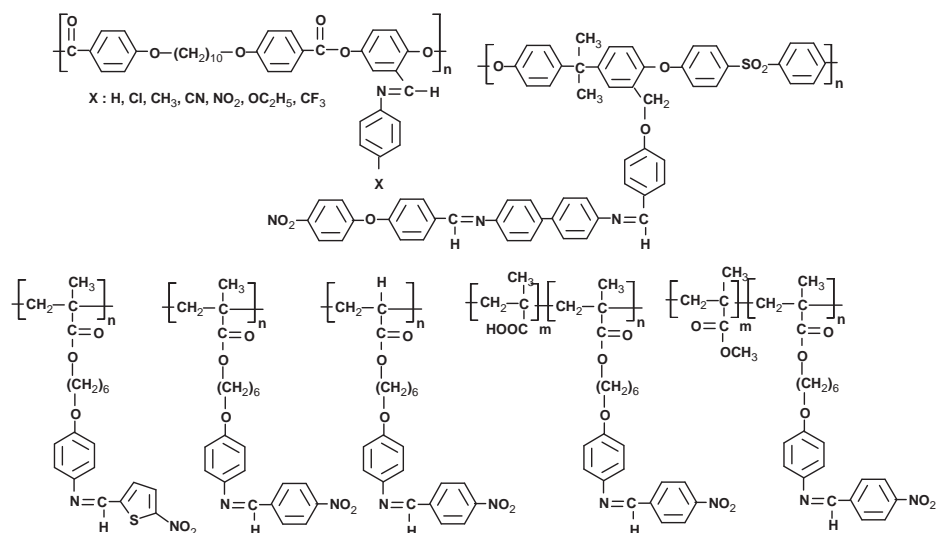
Fazy smektyczne (Sm) określa się kolejnymi literami alfabetu, a ich wspólną cechą jest uporządkowanie grup mezogenicznych w warstwy [28, 81]. Różnice między fazami smektycznymi polegają na różnym rozmieszczeniu grup mezogenicznych w warstwach oraz różnym stopniu wzajemnej korelacji warstw [81]. Obecnie znane są fazy smektyczne od SmA do SmT. Ponadto wyróżnia się smektyki chiralne (to jest smektyki zbudowane z molekuł chiralnych) oznaczane poprzez dodanie gwiazdki do zwykłego oznaczenia fazy (zbudowanej z molekuł achiralnych), np. SmC*, SmH* itp. Smektyki oprócz uporządkowania orientacyjnego charakteryzują się różnymi rodzajami porządku pozycyjnego związanego z ich położeniem (rys. 2a). Podziału faz smektycznych można dokonać według stopnia uporządkowania cząsteczek na smektyki cieczipodobne (SmA, SmC) i smektyki kryształopodobne (SmH, SmG, SmE) lub względem ich orientacji do wersora na smektyki ortogonalne (SmA, SmB, SmE) i smektyki pochylone (SmC, SmG, SmH). W smektykach i cholesterykach tworzy się tekstura konfokalna (z ang. *focal-conic*). Związki ciekłokrystaliczne smektyczne wykorzystuje się do rozdziału mieszanin oraz szeroko stosuje się w optoelektronice np. do produkcji wyświetlaczy [28, 81-86]. Wyświetlacze oparte na fazie SmC* w odróżnieniu od wyświetlaczy opartych na fazie nematycznej mogą być w pełni kolorowe i posiadać szeroką skalę szarości.

Fazę kolumnową (D) tworzą cząsteczki o budowie dysku. Ze względu na kształt komórki elementarnej wyróżnia się mezogeny dyskopodobne o kształcie sześciokąta, rombu i prostokąta (rys. 2b) [28, 81-86].

Faza cholesterolowa (N*) zwana jest także „chiralnym nematykiem” ze względu na fakt, iż osie cząsteczek układają się wzdłuż wersora przypominającego kształtem helisę. Nematyk chiralny ma budowę warstwową, czym w pewnym stopniu przypomina smektyk, natomiast w obrębie warstwy sposób uporządkowania cząsteczek jest zbliżony do występującego w fazie nematycznej [81]. Pomimo podobieństwa fazy N* do smektyków, grubość warstwy cholesteryka jest porównywalna ze średnicą (grubością, krótką osią) molekuly, a smektyków z jej długością (długą osią). Wśród faz cholesterolowych obserwuje się także tzw. fazy niebieskie I, II i III rodzaju (ang. *blue phase*, BP) występujące w bardzo wąskim przedziale temperatury (~ 1 °C) w pobliżu przemiany fazy cholesterolowej w ciecz izotropową [81]. Faza BPI ma sieć krystalograficzną sześcienną przestrzennie centrowaną. Faza BPII posiada sieć prostą. Faza BPIII (nazywana mgłą niebieską) wykazuje uporządkowanie quasi-krystaliczne [81]. Związki ciekłokrystaliczne cholesterolowe znalazły zastosowanie m.in. w medycynie (termometry bezręczowe) oraz lakiernictwie (pigmenty) [28, 81-86].

Mezofazy otrzymane z cząsteczek wygiętych oznaczane są literą B, od angielskiego słowa „*bent*” oznaczającego wygięcie lub „*banana-shape*” odnoszącego się do kształtu cząsteczki. Wraz z odkrywaniem nowych mezofaz typu B nadawano im chronologicznie liczby (B₁-B₈) [28, 91-94]. Charakterystyczne ułożenie cząsteczek w tych fazach powoduje, że wykazują one właściwości ferro- lub antyferroelektryczne [91-95].

b)



Rys. 3. Budowa chemiczna azometin i poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych badanych do roku 2000 (a) oraz polimerów zawierających wiązanie iminowe w łańcuchu bocznym badanych po roku 2000 (b)

Począwszy od roku 2000 ilość publikacji nieco wzrosła i przegląd literatury prezentowany w pracy zawiera analizę danych opublikowanych w przedziale czasowym 2000-2010 (bazy: ACS, Elsevier, Wiley, Taylor&Francis). Dokonany przegląd literatury wykazał, że otrzymano stosunkowo niewiele azometin i poliazometin oraz dimerów z wiązaniami azometinowymi o właściwościach ciekłokrystalicznych [1, 28]. Należy zaznaczyć, że w większości prac naukowych nie badano właściwości optoelektrycznych azometin i poliazometin. Brak informacji na ten temat zainicjował do rozpoczęcia systematycznych badań nad nowymi azometinami i poliazometinami o właściwościach ciekłokrystalicznych o różnym kształcie (związki liniowe, rozgałęzione, gwiazdowe) i symetrii (symetryczne, niesymetryczne) dla zastosowań potencjalnych w optoelektronice i fotowoltaice np.: jako warstwy aktywne ogniw fotowoltaicznych organicznych czy też termodetektory.

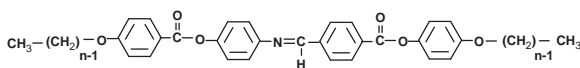
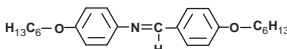
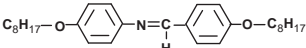
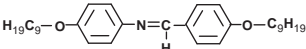
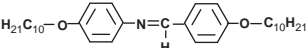
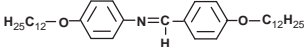
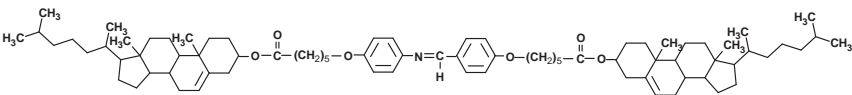
2.1. Azometyny typu pręta sztywnego

2.1.1. Termotropowe azometyny symetryczne z jednym wiązaniem iminowym

Stosunkowo niewiele prac poświęconych jest w okresie ostatnich 10 lat badaniom właściwości ciekłokrystalicznych azometin symetrycznych z jednym wiązaniem iminowym [114-120]. Dla azometin przedstawionych w tabeli 1 w zależności od budowy chemicznej związku obserwowano fazę N, SmA, SmC lub N* [114-120].

TABELA 1

Budowa chemiczna azometin symetrycznych z jednym wiązaniem iminowym wraz z ich przejściami fazowymi (Kr: krystalizacja, N: nematyk, N*: nematyk chiralny, Sm: smektyk, I: izotropizacja, LC: niezidentyfikowana mezofaza, t.t.: temperatura topnienia, rekr: rekrystalizacja, dek: dekompozycja)

Lp. Lit.	Budowa chemiczna związku i przejścia fazowe [°C]
(a) [114]	 <p> $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ </p> <p> n = 2: Kr-N 221,2, N-I dek. n = 4: Kr-N 171,6, N-I dek. n = 6: Kr-Kr1 92,3; Kr1-N 153,9, N-I dek. n = 8: Kr-SmA 113,1; SmA-N 199,1; N-I 310 n = 10: Kr-SmA 105,9, SmA-N 231,3; N-I 293,7 </p>
(b) [115-119]	 <p>t.t. 107,1; rekr 105,5; N 118,5; I</p>  <p>t.t. 104,6; rekr 102,3; SmC 114; N 117; I</p>  <p>t.t. 108,1; rekr 104,8; SmC 114,1; I</p>  <p>t.t. 107,1; rekr 103,5; SmC 116,4; I</p>  <p>t.t. 109,7; rekr 106,1; SmC 114,4; I</p>
(c) [120]	 <p>Kr-N* 169,2; N*-LC 190; LC-I 250,5</p>

Dla azometin symetrycznych z jednym wiązaniem iminowym (tabela 1a-b) badano wpływ długości łańcucha alifatycznego na rodzaj mezofazy [114-119]. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego (n = 8, 10) obserwowano fazę smektyczną A (SmA) o teksturze konfokalnej. Natomiast azometiny z łańcuchami alifatycznymi n = 2, 6 wykazywały fazę nematyczną (N) o teksturze smugowej [114]. Godzwon i współprac. [115-119] badali także azometiny o różnej długości łańcuchów alifatycznych. Dla azometin przedstawionych w tabeli 1b, zawierających mezogen z dwoma pierścieniami benzenowymi połączonymi grupą HC=N- i dwa łańcuchy alkoksylowe, obserwowano fazę smektyczną C dla n = 9-10, 12, fazę nematyczną dla n = 6 lub fazę SmC i N dla n = 8. Azometina symetryczna z jednym wiązaniem iminowym przedstawiona w tabeli 1c

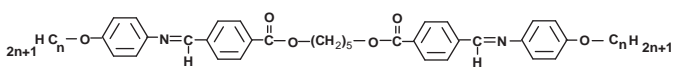
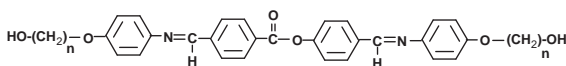
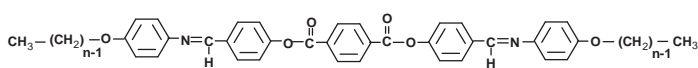
zawierała w swej budowie dodatkowo dwie grupy cholesterolowe i dwa wiązania estrowe i ze względu na obecność ugrupowań cholesterolowych wykazywała mezofazę nematyczną chiralną (N*) oraz dodatkowo mezofazę nieznanego rodzaju oznaczoną symbolem LC [120].

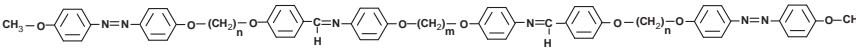
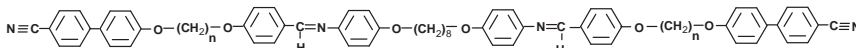
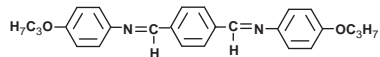
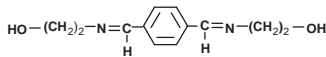
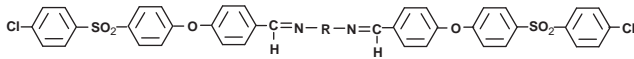
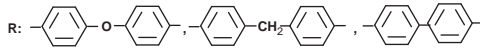
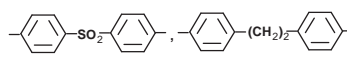
2.1.2. Termotropowe azometyny symetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi

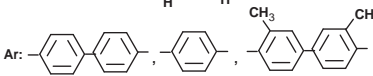
W odróżnieniu od azometin symetrycznych z jednym wiązaniem iminowym (tab. 1) liczba prac dotyczących azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi badanych pod kątem ich właściwości ciekłokrystalicznych jest znacznie większa [114, 121-137]. Analizując pod kątem właściwości ciekłokrystalicznych tę grupę azometin symetrycznych brano dodatkowo pod uwagę budowę łącznika występującego między mezogenami (tab. 2). Opisane w literaturze termotropowe azometyny symetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi (HC=N-) wykazywały następujące mezofazy: N, SmA, SmC, SmC*, SmX, SmG i SmH. Dla niektórych związków nie określono dokładnie rodzaju mezofazy, oznaczając ją symbolem LC, jako potwierdzenie, iż związek wykazuje właściwości mezomorficzne [114, 121-137].

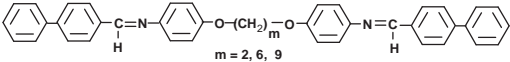
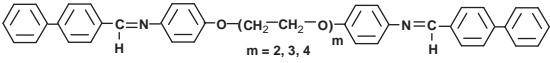
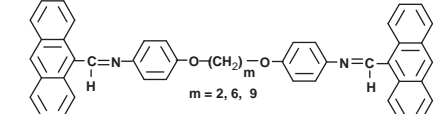
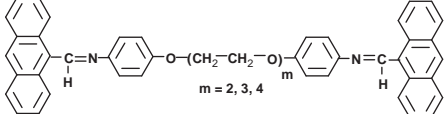
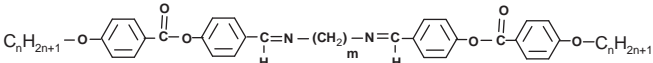
TABELA 2

Budowa chemiczna azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi wraz z ich przejściami fazowymi (Kr: krystalizacja, N: nematyk, N_x: niezdefiniowany nematyk, Sm*: smektyk chiralny, Sm: smektyk, SmC_A^b: smektyk C dwuwarstwowy antykliniczny, SmC_A^s: smektyk C jednowarstwowy antykliniczny, B: faza bananowa, I: izotropizacja, LC: niezidentyfikowana mezofaza, dek: dekompozycja, Tg: temperatura zeszklenia)

Lp. Lit.	Budowa chemiczna związku i przejścia fazowe [°C]
(a) [135]	 <p>n = 4: Kr 73, SmC_A^s 143, I n = 16: Kr 109, SmC_A^b 121, I</p>
(b) [122]	 <p>n = 2: Kr 228, N 310, I n = 4: Kr 222, N 300, I n = 6: Kr 202, N 269, I n = 8: Kr 190, N 235, I n = 10: Kr 180, N 230, I</p>
(c) [114]	 <p>n = 2: Kr-Kr1 205,9, Kr1-N 267,6; N-I dek. n = 4: Kr-Kr1 77,9, Kr1-Kr2 203,2; Kr2-N 255,9; N-I dek. n = 6: Kr-Kr1 111,6, Kr1-Kr2 195,3; Kr2-N 217,8; N-I dek. n = 8: Kr-Kr1 139,7, Kr1-Kr2 180,8; Kr2-N 210,6; N-I 376,5 n = 10: Kr-Kr1 150,2, Kr1-SmA 158,2; SmA-N 174,4; N-I 355,6</p>

ciąg dalszy tabeli 2	
	<p>n = 12: Kr-Kr1 155, Kr1-SmA 172; SmA-N 184,4; N-I 350,8 n = 14: Kr- SmA 155,3; SmA-N 170,6; N-I 334,9 n = 16: Kr-SmA 154,5; SmA- I 330,7</p>
(d) [123]	 <p>m = 6; n = 3: Kr 213, N 248, I m = 6; n = 4: Kr 251, N 291, I m = 6; n = 5: Kr 215, N 246, I m = 6; n = 6: Kr 240, N 274, I m = 6; n = 7: Kr 206, N 234, I m = 6; n = 8: Kr 229, N 253, I m = 6; n = 9: Kr 197, N 236, I m = 6; n = 10: Kr 222, N 243, I m = 6; n = 11: Kr 187, N 213, I m = 6; n = 12: Kr 216, N 231, I</p>
(e) [137]	 <p>n = 3: t.t. 192, N 246, I n = 4: t.t. 221, N 307, I n = 5: t.t. 161, N 250, I n = 6: t.t. 202, SmA 220, N 279, I n = 7: t.t. 179, SmA 174, N 241, I n = 8: t.t. 192, SmA 243, N 258, I n = 9: t.t. 152, SmA 217, N 235, I n = 10: t.t. 176, N 238, I n = 11: t.t. 150, SmA 190, N 210, I n = 12: t.t. 174, N 220, I</p>
(f) [125]	 <p>Kr 109, SmH 115, SmG 143, SmC 154, SmA 181, N255, I</p>
(g) [126]	 <p>Kr 125, SmC 140, I</p>
(h) [127]	 <p>R: </p> <p>Tg 108, N 148, I 240 Tg 106, Kr 119, N 146, I 186 Tg 182, Kr 163, N 195, I 240</p>  <p>Brak LC</p>

ciąg dalszy tabeli 2	
(i) [128]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{Ar}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">Ar: </p> <p>Kr 235, LC 242, I 277 Kr 181, LC 255, I Kr 133, N 140, I 262</p>
(j) [129]	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ <p>m = 6: Kr 208, N 224, I m = 8: Kr 201, N 209, I m = 12: Kr 188, I</p> $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ <p>m = 4: Kr 162, N 207, I m = 5: Kr 106, N 130, I m = 6: Kr 178, N 189, I m = 8: Kr 114, N 146, I m = 10: Kr 119, N 158, I m = 12: Kr 122, N 149, I</p> $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ <p>m = 4: Kr 164, N 167, I m = 6: Kr 99, N 138, I m = 8: Kr 93, N 119, I</p>
(k) [130]	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ <p>m = 3: Kr 142, I m = 4: Kr 162, N 207, I m = 5: Kr 106, N 130, I m = 6: Kr 178, N 189, I m = 8: Kr 114, N 164, I m = 10: Kr 119, N 158, I m = 12: Kr 122, N 149, I</p>
(l) [132]	$\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ <p>n = 2: Kr 190, N n = 4: Kr 162, Kr2 175, SmH 179, SmC 187, SmA 215, N 355, I n = 6: Kr 98, Kr2 163, SmH 169, SmC 184, SmA 229, N 292, I n = 8: Kr 111, Kr2 154, SmH 162, SmC 184, SmA 236, N 284, I n = 10: Kr 113, Kr2 153, SmH 159, SmC 181, SmA 234, N 272, I</p>
(m) [133]	$\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ <p style="text-align: center;">m = 6, 9</p>

	ciąg dalszy tabeli 2
	<p>m = 6: Kr, N 178,4; dek. 307 m = 9: Kr, N 130,3; I</p>  <p>m = 2: Kr, N 295,1; I m = 6: Kr, N 267,1; I m = 9: Kr, N 224,3; I</p>  <p>m = 2: Kr, N 248; I m = 3: Kr, N 212,8; I m = 4: Kr, N 183,2; I</p>   <p>Brak LC</p>
(n) [134]	 <p>m = 5, n = 4: Kr 114; B₆ 99,1; N 102; I m = 5, n = 6: Kr 123,5; B₆ 116,9; I m = 5, n = 8: Kr 94,2; B₆ 121; I m = 5, n = 10: Kr 88,5; B₆ 109,5; I m = 5, n = 12: Kr 96,2; B₆ 96,1; I m = 5, n = 14: Kr 101,2; I</p> <p>m = 6, n = 4: Kr 164,4; N 182; I m = 6, n = 6: Kr 141,4; N 164,2; I m = 6, n = 8: Kr 133,2; SmA* 133,2; N 154,3 I m = 6, n = 10: Kr 119,6; SmA* 116,2; N 144,6; I m = 6, n = 12: Kr 102,7; KrG 94,3; SmC 123,9; N 138,4; I m = 6, n = 14: Kr 113,8; KrG 94,4; SmC 135,1; I</p> <p>m = 7, n = 4: Kr 112,2; B₆ 84,4; N_x 96,9; N 115; I m = 7, n = 6: Kr 96,4; B₆ 114,7; I m = 7, n = 8: Kr 111,2; B₆ 119,5; I m = 7, n = 10: Kr 100,1; B₆ 93,7; B₆ 110,1; I m = 7, n = 12: Kr 90,9; B₆ 99,3; I m = 7, n = 14: Kr 73,3; I</p>

ciąg dalszy tabeli 2	
	m = 8, n = 4: Kr 128,4; N 164,7; I m = 8, n = 6: Kr 135,8; N 151,2; I m = 8, n = 8: Kr 128,3; SmA* 132,9; N 138,9; I m = 8, n = 10: Kr 117,2; SmA* 125,3; N 130,8; I m = 8, n = 12: Kr 111,4; SmB 96,1; SmA* 107,2; N 124,2; I m = 8, n = 14: Kr 98,5; KrG 94,4; SmC 114,9; N 118,9; I

Azometyny symetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi (HC=N-) o budowie przedstawionej w tabeli 2 badano ze względu na rodzaj i długość łańcucha alifatycznego występującego między mezogenami jak i rodzaj grup końcowych. Podobnie jak dla azometin symetrycznych z jednym wiązaniem iminowym obserwowano dla związków z krótkimi łańcuchami alifatycznymi końcowymi fazę nematyczną, natomiast dłuższe łańcuchy generowały fazy smektyczne różnego typu [114, 121-136]. Dla azometin symetrycznych badano wpływ parzystości i nieparzystości łańcuchów alifatycznych (z ang. *odd-even effect*) na zmiany we właściwościach ciekłokrystalicznych związków (temperatura topnienia, izotropizacji, zmiana entropii i entalpii). Obserwowano wzrost wartości parametrów termicznych dla azometin z parzystą liczbą grup metylenowych i spadek dla azometin z nieparzystą liczbą grup metylenowych [137]. Azometyny symetryczne zakończone grupą metoksylową, zawierające dodatkowo dwa wiązania azowe (tab. 2d) wykazywały fazę nematyczną, niezależnie od długości łącznika ($m = 5, 6$) i długości łańcuchów alifatycznych ($n = 3-12$) [123]. Natomiast dla azometin symetrycznych z łącznikiem alifatycznym $m = 8$ zakończonych grupą cyjanową (tab. 2e) obserwowano różnice w rodzaju mezofazy w zależności od długości łańcuchów alifatycznych ($n = 3-12$) [137]. Dla azometin z łańcuchem alifatycznym $n = 3-9$ i 11 stwierdzono występowanie fazy nematycznej, dla $n = 6-9$ i 11 oprócz nematyku obserwowano fazę smektyczną A (SmA), a dla $n = 10$ i 12 zaobserwowano tylko fazę smektyczną [137]. Dla azometin z krótkimi łańcuchami alifatycznymi ($n = 3-5$) zauważono brak wpływu grupy azowej i cyjanowej oraz długości łącznika ($m = 5, 6, 8$) na rodzaj mezofazy (tab. 2d-e) [123, 137].

Azometyny o budowie różniącej się łańcuchem końcowym (tab. 2f-g) wykazywały fazy smektyczne. Dla azometiny przedstawionej w tabeli 2f obserwowano bogactwo faz smektycznych (polimorfizm) typu SmH, SmG, SmC, SmA i fazę nematyczną [125]. Diol azometinowy prezentowany w tabeli 2g wykazywał fazę smektyczną C [126].

Azometyny zawierające, jako łącznik tlen lub grupę CH_2 między pierścieniami fenyłowymi lub bezpośrednio połączone dwa pierścienie fenyłowe (tab. 2h) wykazywały fazę nematyczną [127]. Natomiast azometyna z łącznikiem sulfonowym z uwagi na objętość grupy SO_2 , nie wykazywała właściwości ciekłokrystalicznych, podobnie jak azometyna z łącznikiem $(-\text{CH}_2)_2$ (tab. 2h).

Tworzenie faz smektycznych i nematycznych w azometinach z grupami epoksydowymi, posiadającymi ponadto, jako łącznik wiązanie eterowe i/lub estrowe opisano w [129-132]. Azometyny z grupami epoksydowymi i wiązaniem estrowym w łączniku w zależności od długości łącznika tworzyły mezofazę smektyczną C ($m = 3, 5, 7$) lub fazę smektyczną A ($m = 6$) lub fazy SmA i N ($m = 4, 8$) (tab. 2j, związek trzeci). Wiązanie eterowe (estrowe) obecne jako łącznik i dodatkowo łączące mezogen z grupami końcowymi promowało fazę nematyczną (tab. 2j, dwa pierwsze związki) [129]. Azometyny zawiera-

jące grupę azową i zakończone grupami epoksydowymi (tab. 2l) wykazywały bogaty polimorfizm [132]. W zależności od długości łańcucha alifatycznego obserwowano dla związku przedstawionego w tabeli 2l mezofazy smektyczne (SmH, SmC, SmA) i fazę nematyczną (dla $n = 4, 6, 8, 10$) natomiast dla $n = 0$ i 2 stwierdzono występowanie mezofazy nematycznej [132]. Z powyższych obserwacji wynika, iż na rodzaj i wielkość mezofazy azometin symetrycznych wpływa obecność i położenie ugrupowań końcowych oraz długość łańcuchów alifatycznych.

2.1.3. Termotropowe azometiny niesymetryczne

Przegląd literaturowy wykazał, iż właściwości ciekłokrystaliczne badano głównie dla azometin niesymetrycznych z jednym wiązaniem iminowym [115-119, 138-155]. Wśród azometin niesymetrycznych z jednym wiązaniem iminowym stwierdzono obecność fazy nematycznej, smektycznej, cholesterolowej lub tzw. fazy niebieskiej typu III-go (tab. 3).

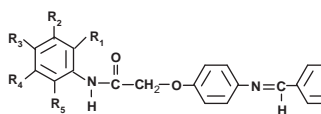
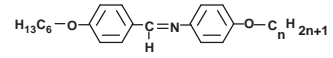
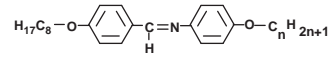
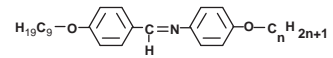
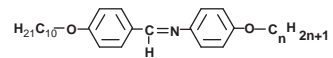
Azometiny niesymetryczne (tab. 3a) jednocześnie zawierające w pozycjach 1 i 3 grupę OCH_3 bądź atomy chloru wykazywały fazę nematyczną podczas chłodzenia w szerokim przedziale temperatur. Pozostałe 11 związków o identycznym rdzeniu i zróżnicowanych chemicznie podstawnikach (tab. 3a) nie posiadało właściwości ciekłokrystalicznych [138]. Dla azometin przedstawionych w tabeli 3b badano wpływ długości łańcucha końcowego alkoksylogowego pochodzącego od użytej aminy ($n = 1-12$) na właściwości ciekłokrystaliczne. Obserwowano fazę nematyczną i fazy smektyczne (SmA, SmB, SmC i SmI) [115-119].

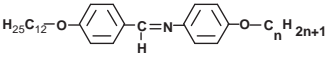
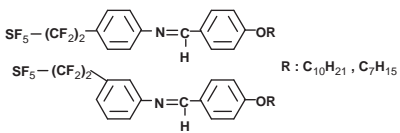
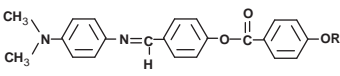
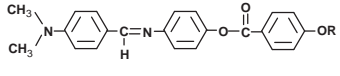
Dla azometin niesymetrycznych z polarną grupą SF_5 (tab. 3c) połączoną z rdzeniem przez fluorowany łańcuch węglowy otrzymano mezofazy typu SmA i N [139]. Analizowano wpływ podstawienia fluorowanego łańcucha węglowego w pozycjach *meta* i *para* w stosunku do wiązania azometinowego na właściwości ciekłokrystaliczne azometin (tab. 3c). Obecność łańcucha fluorowanego w pozycji *meta* powodowała duże histerezy w przejściach fazowych [139]. Badano także azometiny niesymetryczne, mające różną długość alkoksylogowych łańcuchów końcowych, różniące się miejscami atomów węgla i azotu w wiązaniu azometinowym (tab. 3d) [140]. Wszystkie azometiny niezależnie od położenia atomu azotu w wiązaniu iminowym wykazywały stabilne enantiotropowe fazy nematyczne. Obserwowano spadek temperatur topnienia i izotropizacji wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoksylogowego dla obu serii azometin (tab. 3d).

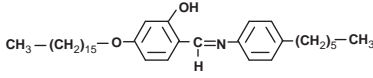
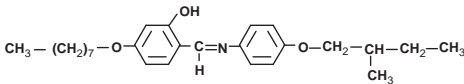
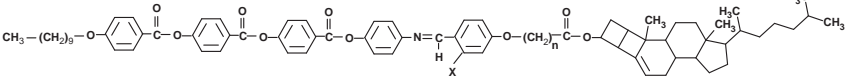
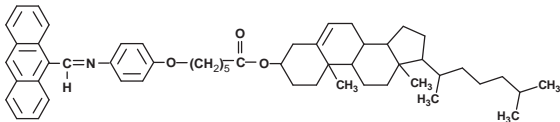
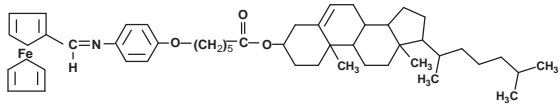
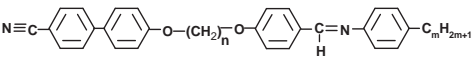
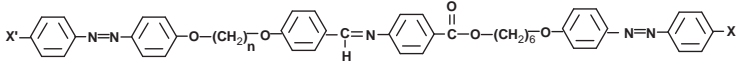
Dla azometiny przedstawionej w tabeli 3e zawierającej dodatkowo grupę hydroksylową w położeniu *orto* w stosunku do wiązania iminowego obserwowano fazę SmC w temperaturze $66\text{ }^\circ\text{C}$ [141]. Innym przykładem azometiny niesymetrycznej zawierającej grupę OH i chiralny atom węgla w łańcuchu alifatycznym jest związek przedstawiony w tabeli 3f [142]. Azometina tego typu wykazuje fazę chiralną smektyczną C. Badano także właściwości ciekłokrystaliczne chiralnych azometin niesymetrycznych typu bananowego zawierających ugrupowanie cholesterolowe (tab. 3g) [143]. Dla azometin z $n = 3$ obserwowano fazę niebieską BPIII i nematyk chiralny (N^*) oraz niezdefiniowaną fazę smektyczną (SmX1), dla $n = 4$ obserwowano fazę kolumnową prostokątną ($\text{Kol}_{\text{rect.}}$) zaś dla $n = 5$ fazę niebieską BPIII, N^* , dwa rodzaje fazy kolumnowej prostokątnej ($\text{Kol}_{\text{rect.1}}$ i $\text{Kol}_{\text{rect.2}}$) i SmX2. Natomiast dla $n = 7$ obserwowano fazę niebieską BPIII i N^* oraz fazę $\text{Kol}_{\text{rect.}}$ [143]. Nie stwierdzono dużego wpływu podstawienia pierścienia benzenowego grupą OH w pozycji *orto* w stosunku do wiązania iminowego (tab. 3g) na rodzaj

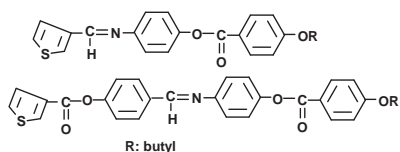
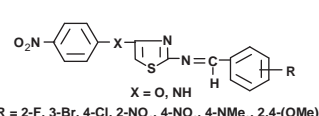
TABELA 3

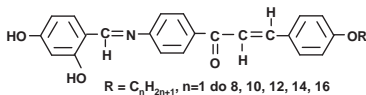
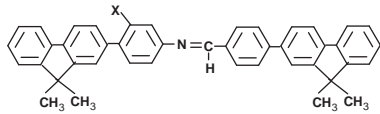
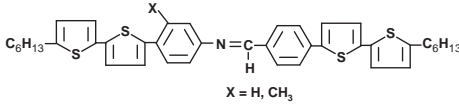
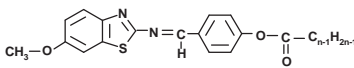
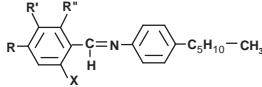
Budowa chemiczna azometyn niesymetrycznych wraz z przejściami międzyfazowymi (Kr: krystalizacja, Sm: smektyk, N: nematyk, N*: nematyk chiralny, B-faza bananowa, BP: faza niebieska, Kol_{rect.}: mezofaza kolumnowa o kształcie prostokąta, I: izotropizacja, Tg: temperatura zeszczenia, t.t.: temperatura topnienia, rekr: rekrystalizacja)

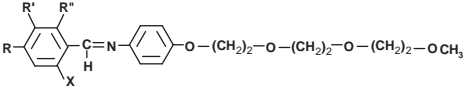
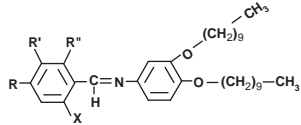
Lp. Lit.	Budowa związku i przejścia fazowe [°C]
(a) [138]	 <p style="text-align: right;"> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_1, R_3 = \text{OCH}_3$ $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$ $R_1, R_2, R_3 = \text{Cl}$ </p> <p> $R_1 = \text{CH}_3\text{O}, R_2, R_4, R_5 = \text{H}, R_3 = \text{CH}_3\text{O}$: Kr1 108,1; Kr2 112,4; N128,5; I $R_1, R_3 = \text{Cl}, R_2, R_4, R_5 = \text{H}$: Kr1125,6; Kr2 131,3; N 164,6; I </p>
(b) [115-119]	 <p> $n = 1$: t.t. 105,7, rekr. 93,7; N 105,2, I $n = 2$: t.t. 97,6, rekr. 88,4; N 124,3, I $n = 3$: t.t. 93,7, rekr. 91,2; N 115,4, I $n = 4$: t.t. 104,6, rekr. 101,4; N 121,2; I $n = 5$: t.t. 104,4, rekr. 103,4; N 114,7; I $n = 7$: t.t. 102,7, rekr. 100,8; SmC 103,1; N 115,7; I $n = 8$: t.t. 95,3, rekr. 95,1; SmC 104,6; N 116,6; I $n = 9$: t.t. 92, rekr. 89,3; SmC 104,8; N 112,8; I $n = 10$: t.t. 92,5, rekr. 88,2; SmI 88,9; SmC 107,3; N 114,1; I $n = 12$: t.t. 93,7, rekr. 86,3; SmI 86,7; SmC 106,8; SmA 107,7; N 111; I </p>  <p> $n = 1$: t.t. 105,5, rekr. 98,8; N 102,2, I $n = 2$: t.t. 100,8, rekr. 82,7; N 122,4, I $n = 3$: t.t. 101, rekr. 88,3; N 113,8, I $n = 4$: t.t. 107,6, rekr. 88,8; SmI 91,1; SmC 100,4; N 116,4; I $n = 5$: t.t. 91,8, rekr. 81,0; KrG 85,1; SmI 90,3; SmC 103,6; N 113,2; I $n = 6$: t.t. 96,4, rekr. 85,7; KrG 87,6; SmI 92,2; SmC 109,3; N 117,2; I $n = 7$: t.t. 97,2, rekr. 95,0; SmI 95; SmC 110,6; N 115,4; I $n = 9$: t.t. 101, rekr. 99,4; SmC 112,7; N 115,6; I $n = 10$: t.t. 92,4, rekr. 89,2; SmI 95; SmC 113,7; N 115,4; I $n = 12$: t.t. 96,7, rekr. 85,1; SmI 93,3; SmC 113,5; I </p>  <p> $n = 1$: t.t. 108,6, rekr. 85,1; N 99, I $n = 2$: t.t. 105,9, rekr. 78,5; SmB 80,4; SmC 85,6; SmA 87,6; N 118,8, I $n = 3$: t.t. 104,7, rekr. 80,7; SmB 85,2; SmC 93,5; SmA 94,6; N 111,5, I $n = 4$: t.t. 102,7, rekr. 86,2; SmI 92,3; SmC 105,7; SmA 106; N 115,6; I $n = 5$: t.t. 95,7, rekr. 77,7; KrG 78,3; SmI 90,6; SmC 105,9; N 111,4; I $n = 6$: t.t. 91,9, rekr. 80,9; KrG 82; SmI 93,5; SmC 110,3; N 115,3; I $n = 7$: t.t. 95,2, rekr. 84,5; SmI 94; SmC 111,7; N 113,5; I $n = 8$: t.t. 102,5; rekr. 97,5; SmI 99; SmC 113,8; N 115,2; I $n = 10$: t.t. 101,4, rekr. 98,8; SmC 114,7; I $n = 12$: t.t. 99,7, rekr. 87,7; SmI 96,3; SmC 113; I </p> 

ciąg dalszy tabeli 3	
	<p>n = 1: t.t. 110,6, rekr. 99; N 101,6,I n = 2: t.t. 103,1, rekr. 82,4; SmB 83,6; SmA 95,8; N 118,6; I n = 3: t.t. 102,3; rekr. 85; SmB 87,4; SmC 93,9; SmA 99,8; N 110,9; I n = 4: t.t. 105,4, rekr. 83,8; SmB 93,9; SmC 107,2; SmA 111; N 116,3; I n = 5: t.t. 95,5, rekr. 75,4; KrG 78,3; SmI 92; SmC 107,6; SmA 109,7; N 112,2; I n = 6: t.t. 95,5, rekr. 77,8; KrG 79,5; SmI 94,9; SmC 113; SmA 113,6; N 116; I n = 7: t.t. 93,2, rekr. 79,4; SmI 94,7; SmC 113,9; I n = 8: t.t. 94,8; rekr. 88,6; SmI 97,4; SmC 116,1; I n = 9: t.t. 101,1, rekr. 97,4; SmI 98,2; SmC 115,4; I n = 11: t.t. 97,7, rekr. 96,3; SmI 99,1; SmC 115,1; I</p>  <p>n = 1: t.t. 107,9, rekr. 95,99; N 99,8,I n = 2: t.t. 106,7, rekr. 85; SmB 86,9; SmA 102,7; N 115,4; I n = 3: t.t. 104,5; rekr. 89; SmB 90,1; SmA 103,7; N 107,5; I n = 4: t.t. 102,9, rekr. 82,7; SmB 96,6; SmC 104,4; SmA 112,8; N 113,9; I n = 5: t.t. 98,5, rekr. 82,8; SmB 94,1; SmC 107; SmA 110,3; I n = 6: t.t. 94,8, rekr. 75,7; SmB 97; SmC 112,8; SmA 114,1; I n = 7: t.t. 97,5, rekr. 78,3; SmI 97,1; SmC 113; I n = 8: t.t. 88,4, rekr. 80,1; SmI 98,7; SmC 113,6; I n = 9: t.t. 91,4, rekr. 85,9; SmI 99,5; SmC 113,7; I n = 10: t.t. 97,2, rekr. 94,2; SmI 102,5; SmC 115,7; I</p>
(c) [139]	 <p>R : C₁₀H₂₁, C₇H₁₅</p> <p>SmB 52, SmA 53, N 62, I 70 SmA 42, N 57, I 65</p>
(d) [140]	 <p>n = 2: Kr 197, N 283,3; I n = 4: Kr 167,7; N 275,7; I n = 6: Kr 138, N 252,7; I n = 8: Kr 140, N 235,3; I n = 10: Kr 133,3; N 221,7; I n = 12: Kr 146, SmA 107,1 (monotropowy), N 209,3; I</p>  <p>R = (CH₂)_nCH₃</p> <p>n = 4: Kr 189,3; N 270,3; I n = 6: Kr 153,7; N 250, I n = 8: Kr 150,7; N 223, I n = 10: Kr 145,7; N 210,7; I n = 12: Kr 135, SmA 93,7 (monotropowy), N 205,9; I</p>

ciąg dalszy tabeli 3	
(e) [141]	 <p>Kr 333,6; SmC 358; I</p>
(f) [142]	 <p>Kr1 288,6; Kr2 304,2; SmC* 357,2; I</p>
(g) [143]	 <p>n = 3, X = H: I 170,2; BPIII 148; N* 124,1; SmX1, Tg n = 3, X = OH: I 183,8; BPIII 164; N* 154,2; SmX1, Tg n = 4, X = H: I 135,5; Kol_{rect.} 75,1; Kr n = 4, X = OH: I 147,7; Kol_{rect.} 81; Kr n = 5, X = H: I 164; BPIII 148; N* 118,4; Kol_{rect.1} 112,6; Kol_{rect.2} 108,9; SmX2 93; Kr n = 5, X = OH: I 174,5; BPIII 152; N* 141,3; SmX3 352; Tg n = 7, X = H: I 151,3; BPIII 137; N* 114,7; Kol_{rect.} 77,7; Kr n = 7, X = OH: I 161,1; BPIII 144; N* 138,9; Kol_{rect.} 94,8; Kr</p>
(h) [120]	 <p>Kr-SmX-I, szeroki pik z maksimum w 119,5</p>
[120]	 <p>brak LC</p>
(i) [144-145]	 <p>m = 2, n = 3: Kr 145, N 130, I m = 2, n = 4: Kr 171, SmA 140, N 236, I m = 2, n = 5: Kr 107, SmA 83, N 165, I m = 2, n = 6: Kr 141, SmA 149, N 206, I m = 2, n = 7: Kr 143, SmA 110, N 165, I</p>
(j) [146]	 <p>X = OCH₃, X' = CN: n = 3: Kr 168, N 197, I n = 4: Kr 146, N 228, I n = 5: Kr 147, N 206, I n = 6: Kr 146, N 223, I</p>

ciąg dalszy tabeli 3	
	<p>n = 7: Kr 137, N 194, I n = 8: Kr 123, N 217, I n = 9: Kr 146, N 189, I n = 10: Kr 115, N 195, I n = 11: Kr 141, N 188, I n = 12: Kr 124, N 181, I</p> <p>X = CN, X' = OCH₃: n = 3: Kr 158, N 190, I n = 4: Kr 155, N 230, I n = 5: Kr 170, N 206, I n = 6: Kr 146, N 226, I n = 7: Kr 123, N 201, I n = 8: Kr 126, N 207, I n = 9: Kr 142, N 193, I n = 10: Kr 128, N 193, I n = 12: Kr 129, N 181, I</p> <p>X = X' = CN: n = 3: Kr 152, N 192, I n = 4: Kr 161, N 238, I n = 5: Kr 157, N 205, I n = 6: Kr 155, N 226, I n = 7: Kr 143, N 200, I n = 8: Kr 154, N 224, I n = 9: Kr 138, N 202, I n = 10: Kr 147, N 203, I n = 11: Kr 122, N 191, I n = 12: Kr 133, N 187, I</p>
(k) [147]	 <p>R: butyl</p> <p>Kr 124, N 153,8; I Kr 91,5; N 137,2; I</p>
(l) [148]	 <p>X = O, NH R = 2-F, 3-Br, 4-Cl, 2-NO₂, 4-NO₂, 4-NMe₂, 2,4-(OMe)₂</p> <p>X = O, R = 2-F: Kr, N 47, I 116 X = O, R = 3-Br: Kr, N 80, I 112 X = O, R = 4-Cl: Kr, N 62, I 152 X = O, R = 2-NO₂: Kr, N 49, I 146 X = O, R = 4-NO₂: Kr, N 70, I 158 X = O, R = 4-NMe₂: Kr, N 77, I 148 X = O, R = 2,4-(OMe)₂: Kr, N 85, I 132 X = NH, R = 2-F: Kr, N 100, I 133</p>

ciąg dalszy tabeli 3	
	<p>X = NH, R = 4-Cl: Kr, N 120, I 150 X = NH, R = 2-NO₂: Kr, N 43, I 124 X = NH, R = 4-NO₂: Kr, N 64, I 129 X = NH, R = 4-NMe₂: Kr, N 76, I 137 X = NH, R = 2,4-(OMe)₂: Kr, N 114, I 161</p>
(m) [149]	 <p>R = C_nH_{2n+1}, n=1 do 8, 10, 12, 14, 16</p> <p>n = 1, 2: brak LC, n = 12: Kr 81, Sm 99, N 123, I n = 14: Kr 85, Sm 94, N 121, I</p>
(n) [150]	 <p>X = H: Kr 325, N 370, I dek. X = CH₃: Kr 242, N 286, I</p>  <p>X = H, CH₃</p> <p>X = H: Kr 130, Sm 242, N 366, I X = CH₃: Kr 136, Sm 243, N 326, I</p>
(o) [151]	 <p>n = 2: Kr 136,6; I n = 3: Kr 112,2; I n = 4: Kr 104,3; N 152,1, I n = 5: Kr 80,5; N 121,7, I n = 6: Kr 71; Kr 2 82; N 116,8; I n = 7: Kr 90,6; N 119,9, I n = 8: Kr 74,5; N 120,5, I n = 10: Kr 46,6; SmC 56,3; N 112,9; I n = 12: Kr 52,4; SmC 69,1; N 110,6; I n = 14: Kr 59; SmC 79,7; N 107,9; I n = 16: Kr 65,7; SmC 85,9; N 105,2; I n = 18: Kr 76,1; SmC 98,6; N 111,2; I</p>
(p) [152]	 <p>R = F₄, R' = F₄, R'' = F₄, X = H: t.t.<0 R = F₆, R' = F₆, R'' = F₆, X = H: Kr 47; Kol_h 40; I R = H₁₀, R' = H₁₀, R'' = H, X = H: Kr 51; I R = F₄, R' = F₄, R'' = H, X = H: Kr 60; I R = F₆, R' = F₆, R'' = H, X = H: Kr 73; I</p>

ciąg dalszy tabeli 3	
	<p>R = H₁₀, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 42; SmC 96; I R = F₄, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 60; SmC 87; SmA 146; I R = F₆, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 71; SmC 114; SmA 168; I</p>  <p>R = F₄, R' = F₄, R'' = F₄, X = H: t.t.<0 R = F₆, R' = F₆, R'' = F₆, X = H: t.t.<0 R = H₁₀, R' = H₁₀, R'' = H, X = H: Kr 66; I R = F₄, R' = F₄, R'' = H, X = H: Kr 40; SmA 30; I R = F₆, R' = F₆, R'' = H, X = H: Kr 48; SmA 78; I R = H₁₀, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 59; SmC 58; I R = F₄, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 62; SmC 87; SmA 146; I R = F₆, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 71; SmC 75; SmA 119; I</p>  <p>R = F₄, R' = F₄, R'' = F₄, X = H: t.t.<0 R = F₆, R' = F₆, R'' = F₆, X = H: Kr 54; Kol_h 36; I R = H₁₀, R' = H₁₀, R'' = H, X = H: Kr 98; I R = F₄, R' = F₄, R'' = H, X = H: Kr 66; I R = F₆, R' = F₆, R'' = H, X = H: Kr 74; I R = H₁₀, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 86; I R = F₄, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 90; I R = F₆, R' = H, R'' = H, X = OH: Kr 96; SmA 79; I</p>

mezofazy [143]. Majumard i współprac. [120] badali także azometiny niesymetryczne z grupą cholesterolową (tab. 3h). Azometina z ugrupowaniem antraceniowym wykazywała fazę smektyczną nieznanego typu, podczas gdy azometina z ugrupowaniem ferroceniowym nie posiadała właściwości ciekłokrystalicznych (tab. 3h) [120]. Natomiast azometiny niesymetryczne z grupą cyjanową i różną długością łańcucha alifatycznego [144-145] przedstawione w tabeli 3i wykazywały fazę nematyczną [144-145] podobnie jak azometiny niesymetryczne zawierające w swej strukturze wiązania azowe i grupy estrowe (tab. 3j) [146], czy też azometiny niesymetryczne, z różną długością łańcucha alkoksylowego, zawierające w swej budowie tiofen i wiązania estrowe (tab. 3k) [147]. Fazę nematyczną obserwowano także dla azometin niesymetrycznych zawierających w swej budowie pierścieni tiofenowy i grupę nitrową (tab. 3l), wiązanie winylowe i grupę ketonową (tab. 3m), czy grupy tiazolowe i estrowe (tab. 3o). Przy czym wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego obserwowano dodatkowo fazę smektyczną (tab. 3m, o). Obecność czterech pierścieni tiofenowych (tab. 3n) wpłynęła na wygenerowanie mezofaz Sm i N. Dla azometin przedstawionych w tabeli 3p obserwowano w za-

leżności od długości łańcuchów alifatycznych fazy smektyczne SmC, SmA lub fazę kolumnową heksagonalną (Kol_h) [152].

2.2. Termotropowe azometyny symetryczne typu „bananowego”

Zaletą azometin o kształcie bananowym jest ich możliwość szerokiego zastosowania w wyświetlaczach optoelektronicznych, gdzie czas reakcji na bodźce elektryczne jest wyraźnie krótszy niż dla matryc nematycznych [86, 92]. Zdecydowana większość azometin o kształcie bananowym opisanych po 2000 roku ma budowę symetryczną [86, 92, 156-161]. Podziału azometin symetrycznych typu bananowego najczęściej dokonuje się ze względu na rodzaj fazy ciekłokrystalicznej i ze względu na element powodujący wygięcie rdzenia. Możliwa jest budowa chemiczna związków organicznych o kształcie bananowym typu U, T lub λ [162]. Opisane w literaturze azometyny symetryczne typu bananowego z dwoma wiązaniami iminowymi wykazywały w większości przypadków przejścia typu B (tab. 4).

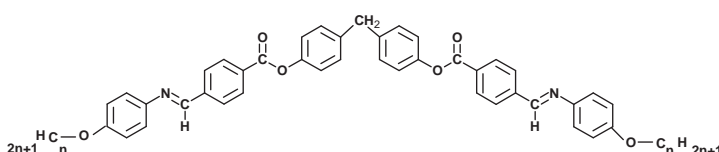
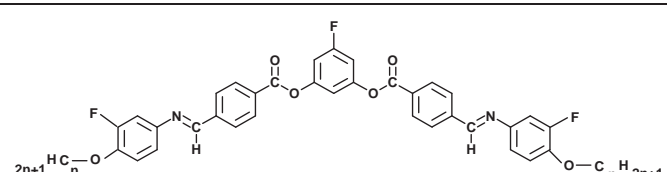
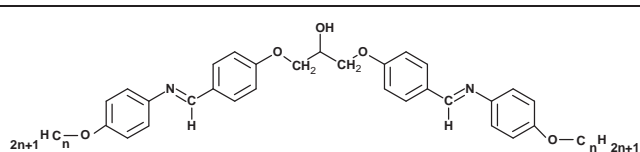
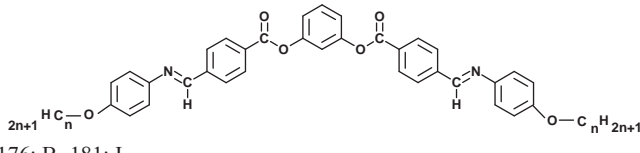
Dla azometin z łącznikiem metylowym między pierścieniami fenylowymi (tab. 4a) obserwowano wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkoksylowych spadek temperatury tworzenia mezofazy B₇ [156].

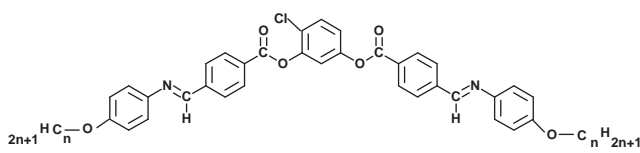
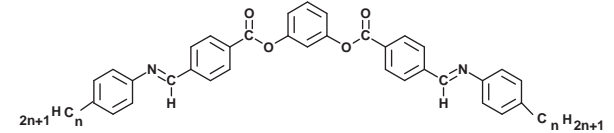
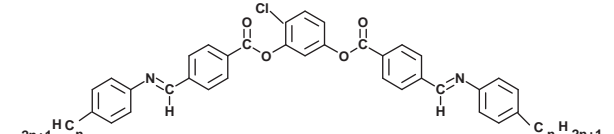
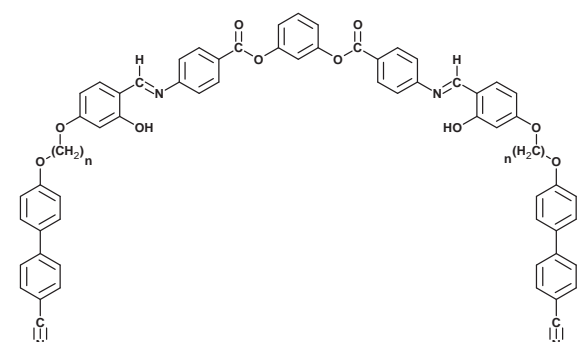
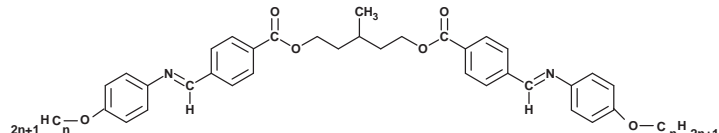
Azometyny przedstawione w tabeli 4b wykazywały mezofazy B₂ i B₅. Obie fazy były antyferroelektryczne i antyklinalne [157]. Faza bananowa B₂ wykazywała zbieżność wektora polaryzacji z kierunkiem zgięcia cząsteczki i zmienność tej sytuacji z każdą warstwą. Taki stan mógł być zmieniony na ferroelektryczny. Ponadto zgięcie i uporządkowanie polarne prowadziło do uzyskania chiralności warstw smektycznych. Obserwowano mezofazę B₅ nisko- i wysokotemperaturową oznaczaną symbolem B_{5A} i B_{5F} (indeksy dolne odnoszą się do ferroelektryczności (F) i antyferroelektryczności (A)). Termogram DSC pozwalał wykryć dla związków przedstawionych w tabeli 4b międzyfazy, pojawiające się w wąskim zakresie temperatur pomiędzy mezofazami B_{5A} i B_{5F}, które były niedostrzegalne za pomocą metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego jak również trudno widoczne pod polaryzacyjnym mikroskopem optycznym (POM) [157]. Badano również dla azometin symetrycznych o kształcie bananowym wpływ zamiany miejscami wiązań estrowych z iminowymi (tab. 4g) na rodzaj i wielkość mezofazy. Przesunięcie wiązań azometinowych w kierunku rdzenia powodowało całkowitą zmianę rodzaju mezofaz typu B z B₄, B₃ i B₁ na B₁ i B₆ dla n = 6 lub z B₄, B₃ i B₂ na B₁ dla n = 7, 8, 10 (tab. 4g) [92].

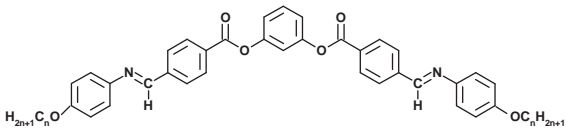
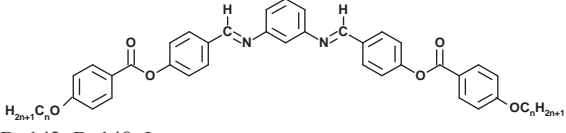
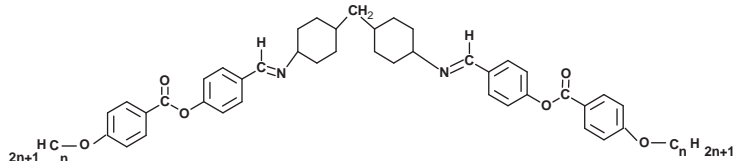
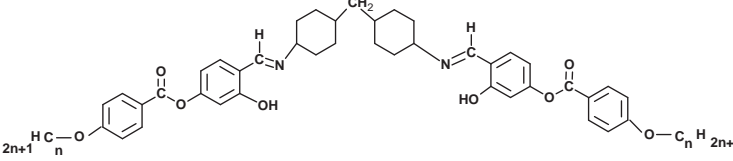
Wśród azometin symetrycznych o kształcie bananowym występowały także związki wykazujące fazy N lub Sm. Yelamagad i współprac. [160] badali azometyny typu bananowego zakończone grupami cyjanowymi zawierające w swej budowie, jako podstawniki boczne grupy hydroksylowe (tab. 4e). Otrzymane azometyny wykazywały fazę nematyczną niezależnie od długości łańcuchów alifatycznych (n = 6-8, 10) [160]. Dla azometin przedstawionych w tabeli 4c zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem długości łańcucha końcowego zachodził wzrost stabilności fazy smektycznej [158]. Azometyny tego typu z n = 6-9 wykazywały enancjotropowy smektyk A, podczas gdy dla n = 10, 12 stwierdzono występowanie smektyku A i C [158].

TABELA 4

Budowa chemiczna azometin symetrycznych typu bananowego z dwoma wiązaniami iminowymi wraz z ich przejściami fazowymi (Kr: krystalizacja, Sm: smektyk, Sm_{CA}^5 : jednowarstwowa faza smektyczna, B: fazy bananowe, N: nematyk, Kol: faza kolumnowa, I: izotropizacja, dek.: dekompozycja)

Lp. Lit.	Budowa chemiczna związku i przejścia fazowe [°C]
(a) [156]	 <p> $n = 4$: I 253,1; B₁ 208,9; Kr $n = 7$: I 241,5; B₇ 184; Kr $n = 10$: I 228,8; B₇ 175,8; Kr2 127,4; Kr1 $n = 13$: I 220,5; B₇ 168,6; Kr2 135,3; Kr1 $n = 16$: I 216,5; B₇ 164; Kr2 138,3; Kr1 </p>
(b) [157]	 <p> $n = 8$: Kr1 79; Kr2 113; B_{SF} 131; B_{SA}''' 135,5; B_{SA}''' 137; B_{SA}'' 138,9; B_{SA}' 139,8; B₂ 163,5; I $n = 12$: Kr1 78; Kr2 87; Kr3 112; B_{SF} 122,5; B_{SA} 128; B₂ 157; I </p>
(c) [158]	 <p> $n = 5$: Kr 182,2; I $n = 6$: Kr 178; SmA 189,4; I $n = 7$: Kr 166,8; SmA 180,4; I $n = 8$: Kr 166,1; SmA 193,7; I $n = 9$: Kr 157,8; SmA 185,9; I $n = 10$: Kr 157,5; SmC 182,1; SmA 193; I $n = 12$: Kr 153,8; SmC 183,7; SmA 190,7; I </p>
(d) [92]	 <p> $n = 5$: Kr 176; B₁ 181; I $n = 6$: B₄ 143,6; B₃ 159,1; B₁ 173,4; I $n = 7$: B₄ 141,3; B₃ 155,2; B₂ 171,7; I $n = 8$: B₄ 139,7; B₃ 151,9; B₂ 173,9; I $n = 10$: B₄ 138,4; B₃ 144,4; B₂ 172,9; I $n = 16$: B₄ 139,6; B₂ 163,7; I </p>

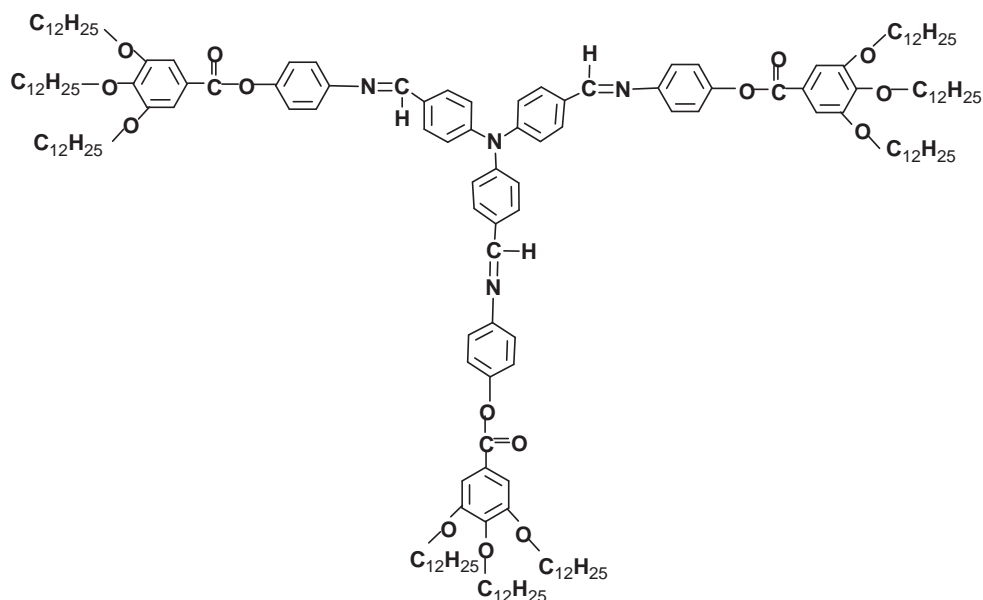
ciąg dalszy tabeli 4	
[92]	 <p> $n = 2$: Kr 138; I $n = 7$: Kr 130; B₁ 124; I $n = 8$: Kr 120; B₂ 133; I $n = 10$: Kr 118; B₂ 40; I </p>
[92]	 <p> $n = 5$: Kr 105,7; B₃ 143,2; B₂ 149,9; I $n = 6$: Kr 83,3; B₃ 148,8; B₂ 155,6; I $n = 8$: Kr 72,2; B₃ 139,9; B₂ 158,1; I $n = 10$: Kr 68,3; B₃ 136,3; B₂ 158,5; I </p>
[92]	 <p> $n = 8$: Kr 98; B₂ 119; I $n = 10$: Kr 74; B₂ 125; I $n = 12$: Kr 75; B₂ 127; I $n = 14$: Kr 68; B₂ 127; I </p>
(e) [160]	 <p> $n = 6$: Kr 135; Kr1 183,5; N 261,1; I $n = 7$: Kr 167,9; N 216,5; I $n = 8$: Kr 137,4; Kr1 164,8; N 234,1; I $n = 10$: Kr 91; Kr1 157; N 208,7; I </p>
(f) [121]	

	ciąg dalszy tabeli 4
	<p> $n = 4$: Kr 81,1; Sm_{CA}^S 139,7; I $n = 8$: Kr 81,9; Sm_{CA}^S 124,5; I $n = 12$: Kr 93,4; SmA 117,3; I $n = 16$: Kr 97,8; SmA 116,5; I $n = 20$: Kr 102,9; SmA 113,3; I </p>
(g) [92]	 <p> $n = 6$: B₄ 143,6; B₃ 159,1; B₁ 173,4; I $n = 7$: B₄ 141,3; B₃ 155,2; B₂ 171,7; I $n = 8$: B₄ 139,7; B₃ 151,9; B₂ 173,9; I $n = 10$: B₄ 138,4; B₃ 144,4; B₂ 172,9; I </p>  <p> $n = 6$: Kr 134; B₁ 142; B₆ 148; I $n = 7$: Kr 111; B₁ 136; I $n = 8$: Kr 113; B₁ 132; I $n = 10$: Kr 120; B₁ 117; I </p>
(h) [161]	 <p> $n = 8$: Kr 196; N_{kol} 201; N 218; I $n = 10$: Kr 182; Kol_L 176; N_{kol} 189; N 205; I $n = 12$: Kr 177; Kol_L 171; N_{kol} 179; N 192; I </p>  <p> $n = 8$: Kr 197; Kol_L 236; N_{kol} 242; N 259, dek. $n = 10$: Kr 189; Kol_L 233; N 243, dek. </p>

2.3. Termotropowe gwiaździste azometyny

Omawiając azometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych należy wspomnieć, iż brak jest systematycznych badań nad azometinami gwiaździstymi o właściwościach ciekłokrystalicznych. Znalaziono tylko jedną pracę [163] dotyczącą badania właściwości

ciekłokrystalicznych azometyn gwiazdzystych, do czasu rozpoczęcia badań nad tą grupą związków. Azometyna o budowie gwiazdzystej typu dysku przedstawiona na rysunku 4 wykazywała mezofazę kolumnową heksagonalną i przechodziła w ciecz izotropową w temperaturze około 83°C [163].



Rys. 4. Budowa chemiczna azometyny gwiazdzystej z rdzeniem trójfenyloaminowym

2.4. Termotropowe poliazometyny

Zaletą polimerów ciekłokrystalicznych w porównaniu do związków małowymiarowych o właściwościach ciekłokrystalicznych jest ich podwyższona odporność mechaniczna, co daje możliwość formowania z nich warstw, które nie zmieniają swojego kształtu po przejściu do stanu ciekłokrystalicznego. Wadą polimerów ciekłokrystalicznych jest fakt, iż nie wykazują one tak oczywistych i łatwych do określenia mezofaz, jakie możemy obserwować w przypadku związków małowymiarowych oraz zbyt długie czasy reakcji na zmiany pola elektrycznego [53, 81-82]. Polimery o właściwościach ciekłokrystalicznych znalazły zastosowanie, jako elementy piezoelektryczne, elementy wykorzystujące zasady optyki nieliniowej, membrany z przepuszczalnością sterowaną polem elektrycznym czy wskaźniki temperatury [38, 42-44, 53]. Podejmowane są również próby zastosowania ich w nanoelektronice. Wśród polimerów termotropowych wyróżnia się dwa główne ich rodzaje: (1) polimery zawierające ugrupowania mezogeniczne w łańcuchu głównym i (2) polimery grzebieniowe, w których grupy mezogeniczne

związane są z łańcuchem głównym, jako odgałęzienia boczne [53, 81-82, 164-166]. Pierwszym termotropowym polimerem o właściwościach ciekłokrystalicznych był poliester zawierający w swej budowie chemicznej ugrupowania azynowe otrzymany przez Roviello i Sirigu [167]. Do najbardziej znanych polimerów zawierających ugrupowania mezogeniczne w łańcuchu głównym zalicza się poliestry i poliamidy np. Kevlar [53, 81-82]. Wśród polimerów zawierających ugrupowania mezogeniczne w łańcuchu bocznym należy wyróżnić poliolefiny i polisiloksany [53, 81-82]. W dalszej części pracy omówione będą tylko termotropowe poliazometyny zawierające wiązania azometinowe w łańcuchu głównym. Budowę chemiczną polimerów zawierających wiązania iminowe w łańcuchu bocznym przedstawiono na rysunku 3b [168-171]. Struktury termotropowych polimerów o właściwościach ciekłokrystalicznych zawierających wiązanie azometinowe w łańcuchu głównym przedstawiono w tabeli 5.

W strukturze poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych oprócz grup iminowych występują także grupy eterowe, estrowe, sulfonowe, hydroksylowe, cykloheptanonowe, ketonowe, uretanowe, halogenowe, siloksanowe czy też łańcuchy alifatyczne [122, 126, 172-185]. Poliazometyny opisane w literaturze wykazują przeważnie fazę nematyczną. Dla kilku poliazometin typu bananowego (tab. 5e) otrzymano mezofazę SmA oraz fazy bananowe B₁ i B₂ [176]. Dla polimeru o kształcie bananowym zawierającym w rdzeniu ugrupowanie naftalenowe nie zidentyfikowano dokładnie rodzaju mezofazy, sugerując tylko, iż może to być mezofaza B₇ lub faza smektyczna C [180].

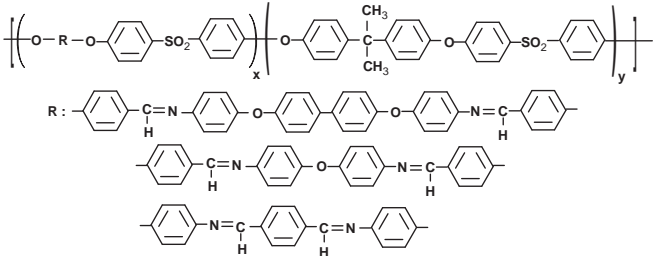
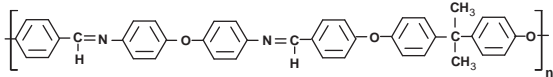
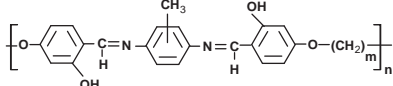
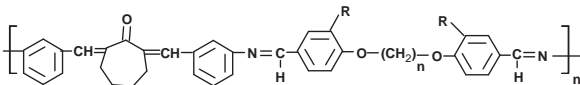
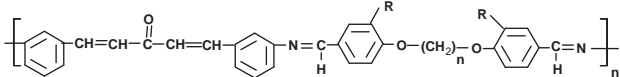
Poliazometyny o budowie chemicznej przedstawionej w tabeli 5d niezależnie od długości łańcucha alifatycznego i obecności bądź nie cykloheptanonu wykazywały fazę nematyczną. Temperatury topnienia i izotropizacji malały wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego [175].

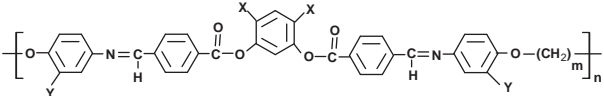
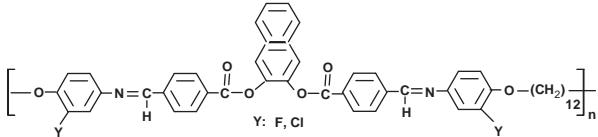
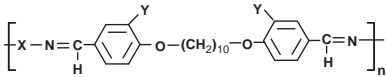
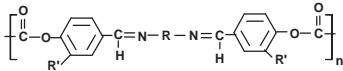
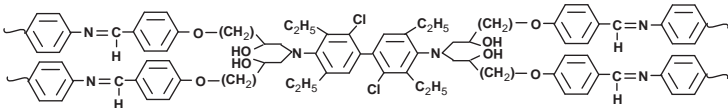
Wśród poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych należy wyróżnić polimery zawierające ugrupowania siloksanowe [182-185] wykazujące mezofazy smektyczne. Dla polimeru zawierającego grupy OCH₃ w pozycji orto w stosunku do wiązania HC=N- (tab. 5j) obserwowano fazy Sm i N [184-185]. Dla kopolimeru z ugrupowaniami siloksanowymi przedstawionego w tab. 5i obserwowano tylko mezofazę nematyczną [182].

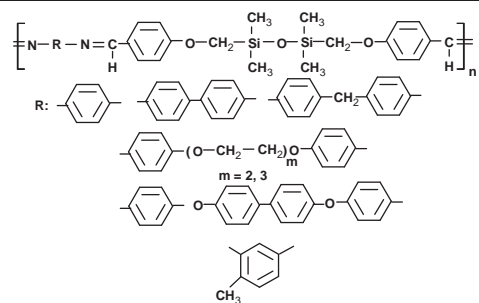
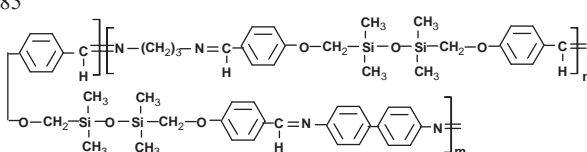
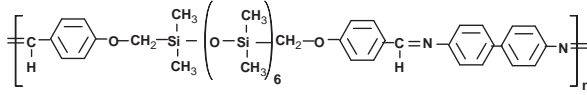
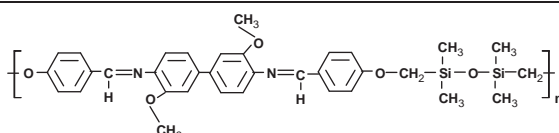
Wśród poliazometin o właściwościach LC można wyróżnić także termotropowe poliazometyny o kształcie bananowym. Dla poliazometin przedstawionych w tabeli 5e badano wpływ długości łańcucha alifatycznego ($m = 6, 12$) i podstawnika halogenowego (chloru, fluoru) na właściwości ciekłokrystaliczne polimerów. Wszystkie polimery (tab. 5e) były semikrystaliczne, faza nematyczna była obserwowana dla poliazometin z łańcuchem alifatycznym $m = 6$ [176]. Dla poliazometin z łańcuchem alifatycznym dwukrotnie dłuższym ($m = 12$) stwierdzono fazy SmA, B₂ i B₁ [176]. Natomiast dla poliazometiny niepodstawionej atomami halogenu z $m = 12$ obserwowano fazę B₂. Wprowadzenie fluoru do pierścieni aromatycznych w pozycji *meta* w stosunku do wiązania iminowego (tab. 5e) do poliazometiny z łańcuchem alifatycznym $m = 12$ powodowało pojawienie się fazy SmA. Fazę B₁ obserwowano dla poliazometin podstawionych atomem chloru tylko w pozycji *orto* w stosunku do wiązania estrowego lub dla poliazometin podstawionych atomem chloru w pozycji *orto* w stosunku do wiązania estrowego i atomem fluoru w pozycji *meta* w stosunku do wiązania iminowego (tab. 5e) [176]. Dla poliazometin podstawionych atomem Cl tylko w pozycji *meta* w stosunku do wiązania iminowego lub w położeniu *meta* w stosunku do wiązania iminowego i *orto* w stosunku do wiązania estrowego z łańcuchem alifatycznym $m = 12$ nie obserwowano żadnej mezofazy (tab. 5e) [176].

TABELA 5

Budowa chemiczna poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych wraz z przejściami fazowymi (Kr: krystalizacja, Sm: smektyk, N: nematyk, B: faza bananowa, LC: niezidentyfikowana mezofaza, I: izotropizacja, Tg: temperatura zeszklenia, t.t.: temperatura topnienia, dek.: dekompozycja)

Lp. Lit.	Budowa polimeru i przejścia fazowe [°C]
(a) [172]	 <p>Kr 214 LC 261 I Kr 153 LC 188 I t.t. > 350</p>
(b) [173]	 <p>Tg 35 Kr 95 LC 115 I</p>
(c) [186]	 <p>m = 6, CH₃ w pozycji para: Tg 65 Kr 229 N 259 dek. m = 10, CH₃ w położeniu para: Tg 54 N 175 I 331 m = 2, 6, 10, CH₃ w położeniu meta: brak LC m = 2, CH₃ w położeniu para: brak LC</p>
(d) [175]	 <p>n = 2, R = H, OCH₃: brak LC n = 4, R = H: Kr 248 N 297 I n = 6, R = H: Kr 235 N 285 I n = 8, R = H: Kr 225 N 282 I n = 4, R = OCH₃: Kr 205 N 276 I n = 6, R = OCH₃: Kr 170 N 269 I n = 8, R = OCH₃: Kr 146 N 263 I</p>  <p>n = 2, R = H, OCH₃: brak LC n = 4, R = H: Kr 248 N 310 I n = 6, R = H: Kr 243 N 294 I n = 8, R = H: Kr 239 N 286 I</p>

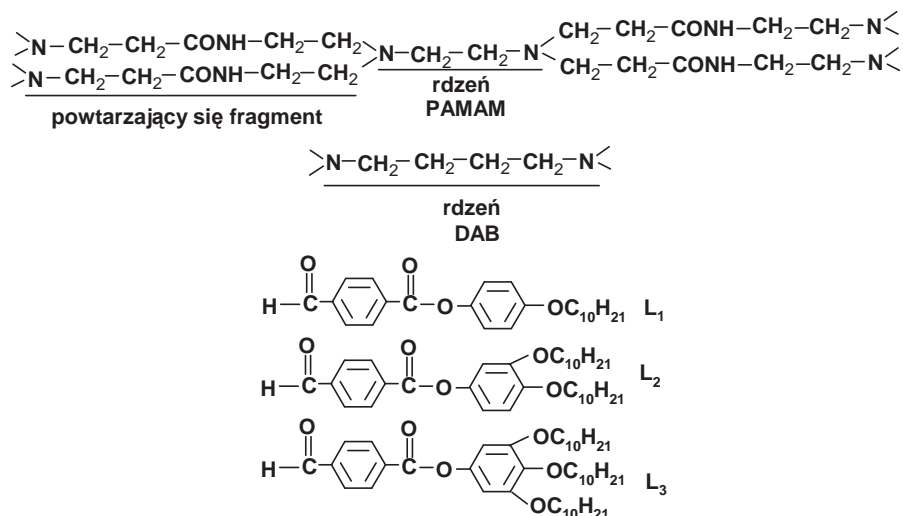
ciąg dalszy tabeli 5	
	<p>n = 4, R = OCH₃: Kr 237 N 281 I n = 6, R = OCH₃: Kr 229 N 277 I n = 8, R = OCH₃: Kr 223 N 274 I</p>
(e) [176]	 <p>m = 6, X, Y = H: Kr 215 I m = 6, X = H, Y = F: Kr 176 N 259 I m = 6, X = H, Y = Cl: Kr 215 I m = 6, X = Cl, Y = H: Kr 186 dek. m = 6, X = Cl, Y = F: Kr 163 dek. m = 6, X, Y = Cl: Kr 184 dek. m = 12, X, Y = H: Kr 200 B₂ 248 I m = 12, X = H, Y = F: Kr 166 SmA 231 I m = 12, X = H, Y = Cl: Kr 172 I m = 12, X = Cl, Y = H: Kr 224 dek. m = 12, X = Cl, Y = F: Kr 138 B₁ 179 I m = 12, X, Y = Cl: Kr 120 I</p>
[180]	 <p>Y: F, Cl</p>
(f) [177]	 <p>Y = H, OCH₃, X = (CH₂)₄: brak LC, Tg 52, t.t. 142 Y = H, X = (CH₂)₆: Tg 42 t.t. 130 N 175 I Y = OMe, X = (CH₂)₆: LC 95 I 120 Y = H, X = -C₆H₄-: Tg 55 t.t. 180 N 249 I Y = H, X = -C₆H₄-C₆H₄-: Tg 100 t.t. 225 N 288 I Y = OCH₃, X = -C₆H₄-: Tg 52 t.t. 140 N 185 I Y = OCH₃, -C₆H₄-C₆H₄-: Tg 55 t.t. 165 N 250 I</p>
(g) [179]	 <p>R' = H, R = -C₆H₄-: Kr 360 N R' = H, R = -C₆H₄-CH₂-C₆H₄-: Kr 270 N 280 I R' = H, R = -C₆H₄-C₆H₄-: brak LC, t.t. 321 R' = H, R = -C₆H₈-CH₂-C₆H₈-: Kr 170 N 212 I R' = OCH₃, R = -C₆H₄-: Kr 172 N 240 I</p>
(h) [181]	

ciąg dalszy tabeli 5	
	<p>180 °C: Sm, 50 i 100 Pa, 170 °C: I 200 Pa, 170 °C: N 400 Pa, 170 °C: Sm 600 Pa, 170 °C: Sm</p>
(i) [182]	 <p>Tg 60 Sm 140 I 195 Tg 80 Sm 140 I 200 Tg 40 Sm 63 I 115 m = 2: Tg 83 Sm 147 I 162 m = 3: Tg 66 Sm 113 I 135 Tg 95 Sm 245 I 270 brak LC, t.t. 85</p>
[182]	 <p>Tg < 30 N 110 I 250</p>
[182]	 <p>brak LC, Tg 50 t.t. 120</p>
(j) [184-185]	 <p>Kr Sm 141 N 165 I 200</p>

Dla poliazometin przedstawionych w tabeli 5a i b obserwowano przejścia fazowe, aczkolwiek niezidentyfikowano rodzaju mezofazy oznaczając ją tylko symbolem LC [172-173]. Właściwości ciekłokrystaliczne wykazywały również żywice epoksydowe zawierające w swej budowie wiązania iminowe (tab. 5h) [181]. W tabeli 5c przedstawiono poliazometinę, która była przedmiotem badań Lafuente i współpracowników [186] (dla $m = 10$). Otrzymano poprzez wykorzystanie polimerizacji *in situ* kompozycję poliazometyny z nanorurkami wykazującą fazę nematyczną i temperaturę izotropizacji powyżej 330°C [186].

2.5. Termotropowe dendrymery z wiązaniami azometinowymi

Dendrymery zaliczane do grupy związków o dużej regularności tworzą struktury fraktalopodobne, i znajdują szerokie zastosowania, np. w medycynie, jako kontrolery stężenia leków w organizmie czy też składniki testów diagnostycznych lub też mogą być stosowane w optoelektronice [187-194]. Modyfikowanie struktury dendrymerów poprzez wprowadzanie różnorodnych elementów strukturalnych, a także reakcja grup końcowych pozwalają na wielokierunkowe modyfikacje właściwości dla określonych zastosowań jako katalizatorów, materiałów elektrochemicznych, aktywnych związków kompleksujących oraz materiałów o właściwościach ciekłokrystalicznych [187-194]. Przegląd literaturowy dotyczący rozgałęzionych, dendrytowych związków ciekłokrystalicznych wykazał, iż szereg prac poświęconych jest badaniom dendrymerów poliamidoaminowych (PAMAM), polipropylenoiminowych z rdzeniem diaminobutanowym (DAB) i polipropylenoiminowych (PPI) [195-203]. Dendrymery typu PAMAM, PPI i DAB wykazują mezofazy kolumnowe różnego typu oraz fazy smektyczne i nematyczne w zależności od budowy dendrymeru [195-203]. Wśród dendrymerów typu PAMAM i DAB wyróżnia się także dendrymery z wiązaniami iminowymi [195]. Serrano i współpracownicy [195] badali dendrymery PAMAM (generacji G0-G4) i DAB (G1-G5) z wiązaniami iminowymi o budowie przedstawionej na rysunku 5.

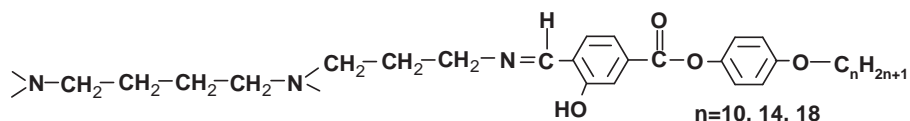


Rys. 5. Budowa chemiczna fragmentu dendrymerów typu PAMAM i DAB wraz z budową zastosowanych aldehydów

Dendrymery typu PAMAM i DAB z 4, 8, 16, 32 i 64 grupami iminowymi otrzymano w wyniku reakcji dendrymerów PAMAM i DAB zakończonych grupami aminowymi z 4-(mono-, di- lub tridecyloksybenzoyloksy)salicylaldehydem (rys. 5). Analizując

wpływ rdzenia (PAMAM, DAB) i fragmentu mezogenicznego ($\text{HOC-C}_6\text{H}_3\text{-OH-COO-C}_6\text{H}_4\text{-}$) zakończonego jednym, dwoma bądź trzema łańcuchami alifatycznymi ($\text{O-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{L}_1\text{-L}_3$) (rys. 5) na rodzaj mezofazy zaobserwowano, iż fazy nematyczna i smektyczna A występowały dla dendrymerów typu PAMAM i DAB zawierających jeden fragment mezogeniczny i zakończonych jednym łańcuchem alifatycznym. Z kolei mezofazy smektyczna C, kolumnowa prostokątna (Col_r) i sześciokątna (Col_h) występowały dla dendrymerów typu PAMAM i DAB z dwoma końcowymi łańcuchami alifatycznymi [195]. Faza kolumnowa Col_h występowała dla dendrymerów PAMAM i DAB z trzema łańcuchami alifatycznymi pochodzącymi od aldehydu.

Serrano i współpracownicy badali właściwości ciekłokrystaliczne pierwszej i drugiej generacji dendrymerów typu DAB zakończonych grupami aminowymi [196]. Jako mezogeniczny fragment użyto 4-(4-n-alkoksybenzoiloksyloxy) aldehyd salicylowy otrzymując dendrymery rozgałęzione z 4 i 8 gałęziami mezogenicznymi (rys. 6). Dla otrzymanych dendrymerów zaobserwowano fazy N, SmC, SmX i SmA.



Rys. 6. Budowa chemiczna fragmentu dendrymeru typu DAB z wiązaniami azometinowymi

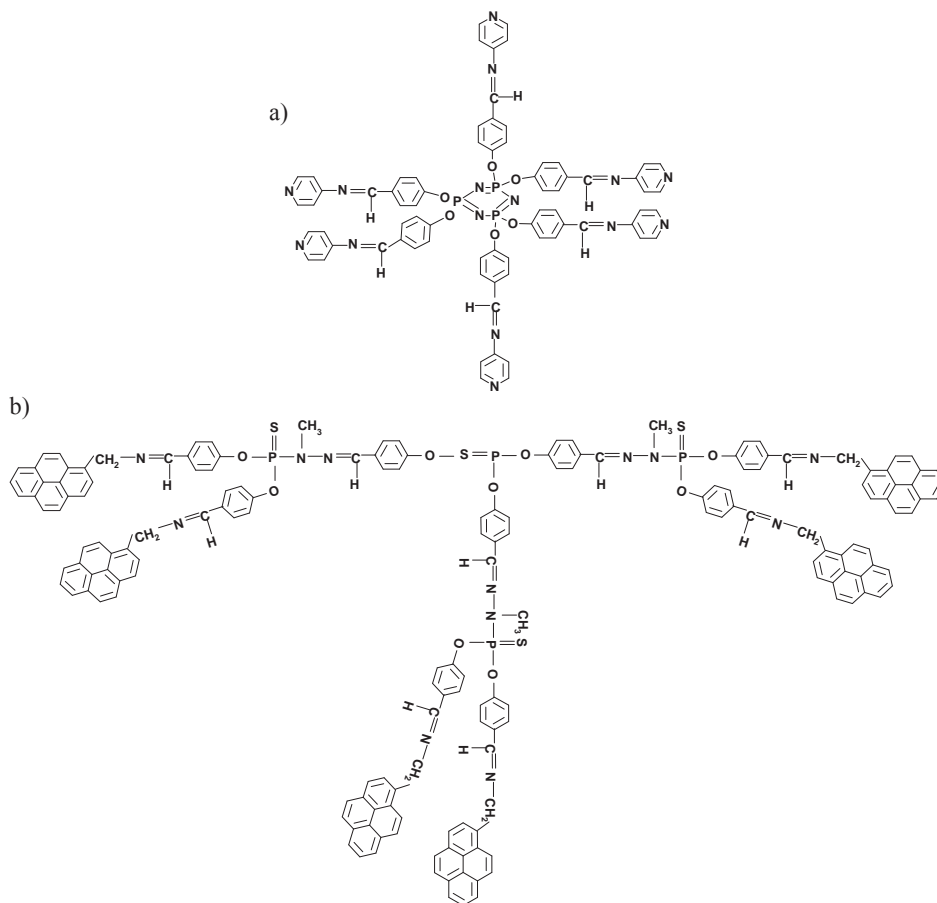
Wśród dendrymerów o właściwościach ciekłokrystalicznych należy wymienić dendrymery z rdzeniem cyklotrifosfazenowym i cyklotetrafosfazenowym [204-213] oraz pochodne organofosfazenowe (oligomery i polimery) [214-219]. Aczkolwiek znaleziono tylko jedną pracę, w której otrzymano dendrymer z rdzeniem cyklotrifosfazenowym i wiązaniami iminowymi (rys. 7a) [213].

Dla dendrymeru przedstawionego na rysunku 7a badano tylko właściwości ciekłokrystaliczne po utworzeniu kompleksu z kwasami karboksylowymi. Zdaniem autorów [213] kompleks dendrymer-kwas karboksylowy nie wykazywał właściwości ciekłokrystalicznych.

Wśród dendrymerów zawierających atomy fosforu bardzo obszernie badane są dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym przez Caminade i Majoral [220-239] pod kątem różnych ich zastosowań zarówno medycznych, biologicznych i optycznych. Dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym wykazują wysoką wartość momentu dipolowego [221], biokompatybilność [228] i wysoką termostabilność [227], co wpływa na ich możliwości szerokich zastosowań. Znaleziono tylko jedną pracę, w której otrzymano dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym o różnej generacji i wiązaniami iminowymi (rys. 7b), aczkolwiek nie badano właściwości ciekłokrystalicznych tych związków [233]. Nie znaleziono prac naukowych dotyczących badania właściwości ciekłokrystalicznych dendrymerów o różnej generacji z rdzeniem tiofosforylowym i cyklotrifosfazenowym zawierających wiązania iminowe. Autorka dysertacji opublikowała pierwszą pracę na ten temat [69].

Na podstawie analizy danych literaturowych stwierdzono, iż na właściwości ciekłokrystaliczne azometin i poliazometin duży wpływ wywiera rodzaj rdzenia i grup końcowych oraz kształt związku (bananowy, prętopodobny, rozgałęziony), a także liczba

wiązań azometinowych. Aczkolwiek przegląd literaturowy wykazał, iż brak jest jednoznacznych zależności dotyczących wpływu budowy związku na właściwości ciekłokrystaliczne i optoelektryczne azometin, poliazometin i dendrymerów z wiązaniami iminowymi.



Rys. 7. Budowa chemiczna dendrymeru z (a) rdzeniem cyklotryfosfazenowym i (b) rdzeniem tiofosforilowym

3. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH AZOMETIN, POLIAZOMETIN I DENDRYMERÓW

Jak wynika z analizy danych literaturowych modyfikacja budowy chemicznej związku w istotny sposób wpływa na właściwości ciekłokrystaliczne azometin i poliazometin. W związku z brakiem systematycznych badań dotyczących właściwości ciekło-

krystalicznych związków zawierających wiązania iminowe podjęto próbę usystematyzowania wiedzy dotyczącej tej grupy związków oraz przeprowadzenie wstępnych eksperymentów optycznych i elektrycznych w zależności od ich budowy chemicznej. W ramach pracy otrzymano sumarycznie 93 związki o różnej budowie w tym azometyny niesymetryczne z jednym wiązaniem azometinowym (16), azometyny niesymetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi (2), azometyny symetryczne (28) oraz azometyny gwiaździste (9). Otrzymano również dendrymery z wiązaniami iminowymi (9) oraz poliazometyny (9). W celu porównania wpływu wiązania azometinowego na właściwości ciekłokrystaliczne i optoelektryczne otrzymano azyny (3), bistiazole (4), diimidy (2) i poliimidy (6) zawierające te same ugrupowania chemiczne, co azometyny i poliazometyny.

W pracy zostaną omówione właściwości ciekłokrystaliczne azometin, poliazometin i dendrymerów z wiązaniami azometinowymi oraz będą wykazane zależności właściwości od struktury badanych związków. Pełne dane na temat syntezy i charakterystyki fizyko-chemicznej otrzymanych związków o budowie liniowej, gwiaździstej i rozgałęzionej można znaleźć w cytowanej literaturze [59-80].

3.1. Azometyny niesymetryczne z jednym wiązaniem iminowym

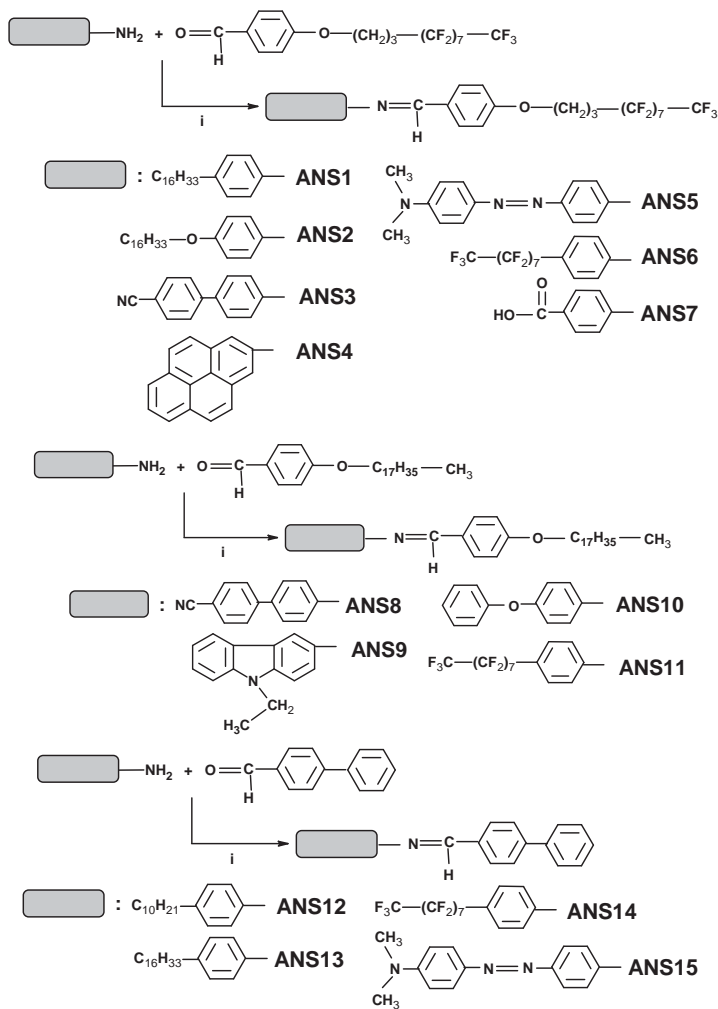
Przegląd literatury wykazał, iż azometyny niesymetryczne o właściwościach ciekłokrystalicznych zawierały w swej budowie ugrupowania amidowe, łańcuchy alifatyczne, pierścienie tiofenowe, grupy SF₃, ugrupowania azowe czy też cholesterolowe [115-119, 138-155]. Aczkolwiek w wielu przypadkach nie prowadzono systematycznych badań strukturalnych dotyczących wpływu budowy azometin niesymetrycznych na ich właściwości ciekłokrystaliczne. Brak jest pogłębionych badań dotyczących wpływu obecności łańcucha fluorowanego na właściwości ciekłokrystaliczne azometin niesymetrycznych.

W niniejszej pracy, azometyny niesymetryczne z jednym wiązaniem iminowym (ANS) otrzymano metodą kondensacji w roztworze, w obecności katalizatora (rys. 8) [62, 64, 66, 76-77]. Budowę chemiczną nowych 15 otrzymanych azometin niesymetrycznych z jednym wiązaniem iminowym przedstawiono na rysunku 8a. Dodatkowo otrzymano azometinę niesymetryczną (A) z jednym wiązaniem iminowym i grupą aldehydową o budowie przedstawionej na rysunku 8b w wyniku reakcji kondensacji 4-dodecyloaniliny z dialdehydem tereftalowym w tzw. stopie, bez użycia rozpuszczalnika i katalizatora. Azometyna niesymetryczna z grupą aldehydową (A) była zastosowana do syntezy azometin symetrycznych AS17 i AS22 oraz jako substrat do otrzymania azometyny AM1. Otrzymane nowe azometyny niesymetryczne z jednym wiązaniem iminowym zawierały, jako nowy element strukturalny takie ugrupowania jak cyjanowe, pyrenowe, karbazolowe, grupy karboksylowe i aldehydowe oraz łańcuchy fluorowane.

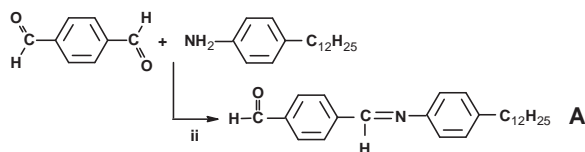
Otrzymane azometyny niesymetryczne (ANS) z jednym wiązaniem iminowym można podzielić ze względu na rodzaj zastosowanego aldehydu na: a) ANS z łańcuchem fluorowanym (ANS1-ANS7), b) ANS z łańcuchem alifatycznym (ANS8-ANS11) i c) ANS z pierścieniem bifenylowym (ANS12-ANS15). Otrzymane azometyny niesymetryczne analizowano zarówno ze względu na rodzaj użytego do syntezy aldehydu (aromatyczny, z łańcuchem alifatycznym i fluorowanym) jak i ze względu na rodzaj zastosowanej aminy (aromatyczne, z łańcuchem alifatycznym i fluorowanym) oraz obecność grup funkcyjnych (aldehydowej, karboksylowej, cyjanowej). Element sztywny imin niesymetrycznych tak zwany mezogen tworzą pierścienie fenyłowe połączone wiązaniem iminowym. Aromatyczny charakter jednostek mezogennych oraz obecność łańcuchów

alifatycznych lub fluorowanych sprzyjają tworzeniu się struktur ciekłokrystalicznych. Budowa związku oraz oddziaływania międzycząsteczkowe decydują o zakresie temperaturowym występowania mezofazy oraz temperaturach przemian fazowych.

a)



b)



Rys. 8. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna azometin niesymetrycznych

a) ANS1-ANS15, i: DMA, PTS, 160°C, 10 h, b) A, ii: 25°C, 5 h

Badania metodą DSC

Otrzymane wyniki badań DSC dla azometin niesymetrycznych przedstawiono w tabeli 6 [62, 64, 66, 76-77]. Przykładowe termogramy DSC dla azometyny ANS1 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania z szybkością 0,5°C/min. przedstawiono na rysunku 9.

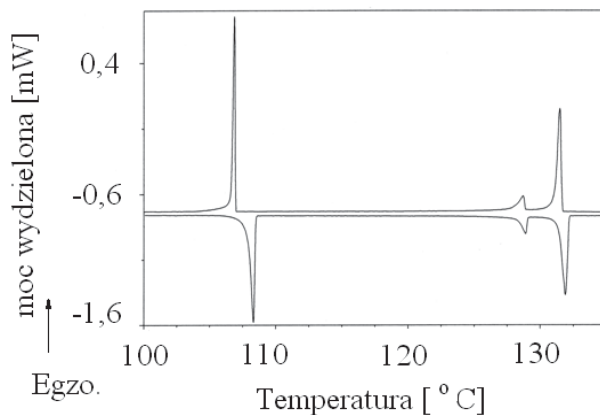
Kształt krzywej grzania przedstawionej na rysunku 9, dla azometyny niesymetrycznej ANS1, na której występują trzy piki endotermiczne wskazuje na przejścia fazowe charakterystyczne dla związków ciekłokrystalicznych [62]. Pierwszy pik endotermiczny odzwierciedla topnienie fazy krystalicznej z maksimum w temperaturze 108,3°C. Wartość entalpii w tym procesie wynosi 15,1 J/g. W temperaturach wyższych od temperatury topnienia kryształu występują dwie fazy ciekłokrystaliczne tzw. mezofazy. Potwierdzeniem tego są dwa piki endotermiczne występujące w temperaturach 128,9°C i 131,9°C związane z przejściem mezofazy 1 w mezofazę 2. Powyżej temperatury 131,9°C związek przechodzi w nieuporządkowaną fazę izotropową. Na krzywej chłodzenia w zakresie temperatur 105-135°C występują trzy piki egzotermiczne. Pierwsze przejście fazowe rozpoczyna się w temperaturze 131,5°C i jest związane z przejściem fazy izotropowej w fazę ciekłokrystaliczną 2. Przejście mezofazy 2 w mezofazę 1 następuje przy temperaturze 128,7°C. Proces przemiany fazy ciekłokrystalicznej 1 w fazę stałą odzwierciedla pik egzotermiczny występujący w temperaturze 106,9°C przy wartości entalpii 14,6 J/g [62].

TABELA 6

Temperatury przejść fazowych oraz wartość entalpii azometin niesymetrycznych

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g], DSC
ANS1	108,3 (15,1), 128,9 (2,7), 131,9 (13,0)
ANS2	109,0 (13,8), 111,3 (0,2), 113,9 (10,2), 142,1 (15,2)
ANS3	135,0 (33,6), 309,7 (11,5)
ANS4	106,1 (22,5), 250,3 (4,8)
ANS5	118,7 (11,2), 202,2 (4,8), 297,4 (8,6)
ANS6	129,7 (20,7), 133,10 (7,7),
ANS7	163,5 (4,5), 193,8 (1,4), 226,8 (0,3), 236,4 (0,7), 271,5 (4,1)
ANS8	40,9 (7,1), 90,7 (92,1), 216,4 (6,2)
ANS9	34,6 (24,9), 44,8 (3,2), 65,6, 74,4 (32,7), 90,9 (1,2), 166,6 (2,5)
ANS10	32,9 (4,8), 107,7 (134,7)
ANS11	46,8 (6,0), 61,8, (12,1), 87,3 (46,1)
A	78,2 (175,0), 112,2, 130,0 (16,4), 166,8 (29,3)
ANS12	78,1 (3,2), 95,0 (96,7), 120,6 (8,5), 125,7 (8,6)
ANS13	107,1 (113,3), 112,2 (2,8)
ANS14	100,1 (0,7), 132,9 (33,9), 192,3 (9,3), 199,8 (1,5)
ANS15	54,5 (8,4), 125,8 (4,9), 177,5 (13,5), 236,6 (3,7)
AM1	54,0 (0,1), 260,0 (4,8) 341,0 (3,3), 368 (0,1)
ANS16 ^{*)}	51,1 (7,4), 72,8 (38,4), 78,1 (17,8), 85,0 (0,9), 97,1 (1,4), 131,4 (1,1), 158,1 (1,8), 171,0 (2,2), 182,0 (0,3)
ANS17 ^{*)}	99,8 (19,5), 119,0 (4,4), 171,8 (9,8), 292,0 (5,2)

^{*)}azometyny ANS16 i ANS17 przedstawiono na rysunku 13 i omówiono w rozdziale 3.2.



Rys. 9. Termogramy DSC azometiny ANS1 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania z szybkością 0,5°C/min

Na podstawie przeprowadzonych badań DSC (tab. 6) można wstępnie stwierdzić, że właściwości ciekłokrystaliczne badanych azometin niesymetrycznych istotnie zależą od rodzaju grup końcowych (alifatyczne, aromatyczne), długości łańcuchów alifatycznych ($n = 10, 16$) oraz obecności grup funkcyjnych (cyjanowa, karboksylowa, aldehydowa). Przemiany fazowe dla wszystkich azometin niesymetrycznych można przedstawić według następujących schematów mających zastosowanie także do pozostałych omówionych w pracy związków organicznych o różnej budowie:

kryształ – mezofaza – faza izotropowa, lub

kryształ – mezofaza1 – mezofaza2 – faza izotropowa, lub

kryształ – mezofaza1 – mezofaza2 – mezofaza3 – faza izotropowa lub

kryształ – mezofaza1 – mezofaza2 – mezofaza3 – mezofaza4 – faza izotropowa.

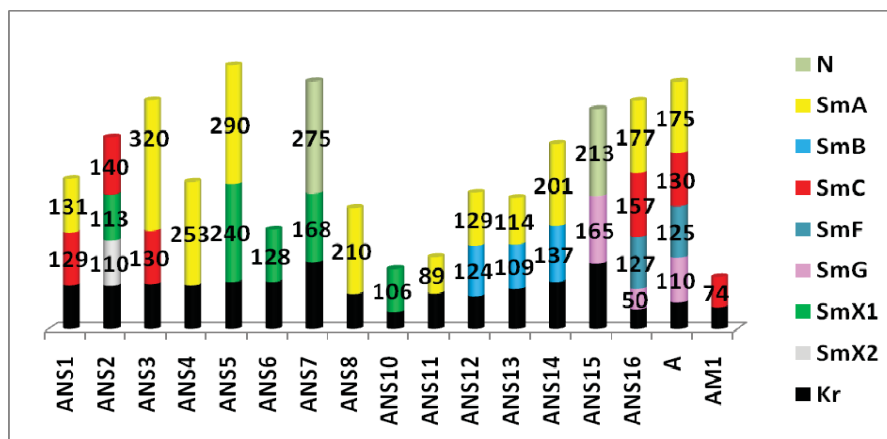
Opisane przejścia fazowe są dla przebadanych azometin niesymetrycznych przejściami odwracalnymi występującymi zarówno podczas ogrzewania jak i chłodzenia związku, czyli są to tzw. przemiany enancjotropowe.

Otrzymane azometiny niesymetryczne z jednym wiązaniem iminowym wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie 87,3 – 309,7°C w zależności od budowy chemicznej azometiny (tab. 6). Najniższą temperaturę izotropizacji wykazywał związek ANS11 otrzymany z 4-oktadecyloksybenzaldehydu i 4-(heptadekafluoroktylo)aniliny. Natomiast najwyższą wartość temperatury izotropizacji zaobserwowano dla azometiny ANS3 otrzymanej z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu i aminy z grupą cyjanową (tab. 6, rys. 8). Na uwagę zasługuje stosunkowo niska temperatura topnienia azometin ANS8-ANS14 otrzymanych z 4-oktadecyloksybenzaldehydu (rys. 8), obserwowana w zależności od budowy chemicznej związku w zakresie 32,9 – 46,8°C (tab. 6). Znacznie wyższe wartości temperatur topnienia obserwowano dla azometin ANS1-ANS7 otrzymanych z aldehydu z łańcuchem fluorowanym (rys. 8). Także dla azometin ANS12-ANS15 otrzymanych z 4-bifenylokarboksyaldehydu obserwowano wyższe wartości temperatur topnienia niż dla azometin otrzymanych z 4-oktadecyloksybenzaldehydu (ANS8-ANS11), lecz niższe niż dla azometin otrzymanych z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu

(ANS1-ANS7) (rys. 8). Stwierdzono że, wprowadzenie łańcucha fluorowanego (pochodzącego od użytego do syntezy aldehydu) wpływa na podwyższenie temperatury izotropizacji związku. Porównując pary azometin ANS1 z ANS13 i ANS5 z ANS15 (rys. 8), otrzymane z tej samej aminy i różnych aldehydów zauważono iż wprowadzenie łańcucha fluorowanego do cząsteczki ANS1 i ANS5 wpływa na podwyższenie temperatury izotropizacji w porównaniu z ANS13 i ANS15 pomimo iż dla azometin ANS13 i ANS15 łańcuch fluorowany został zastąpiony sztywną strukturą bifenyłu (rys. 8). Z kolei wprowadzenie łańcucha fluorowanego pochodzącego zarówno od aminy jak i od aldehydu (ANS6) nie wpływa w zasadniczy sposób na podwyższenie temperatury izotropizacji związku w porównaniu z ANS1 (rys. 8). Także wprowadzenie grup funkcyjnych takich jak karboksylowa (ANS7) i aldehydowa (A) wpływa na wzrost zarówno temperatury topnienia jak i izotropizacji imin. Zauważono także wzrost temperatury izotropizacji dla imin zawierających grupę cyjanową (ANS3, ANS8) lub grupę azową (ANS5, ANS15) (rys. 8) w porównaniu z pozostałymi azometinami niesymetrycznymi. Obserwowano także obniżenie się temperatury izotropizacji imin wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego (ANS12, ANS13) (rys. 8) [66].

Badania za pomocą POM

Za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (POM) badano teksturę otrzymanych imin niesymetrycznych oraz temperatury przejść fazowych^{*}. Badania wykonano w świetle spolaryzowanym. Otrzymane wyniki badań przedstawiono na rysunku 10. Identyfikacja rodzaju tekstury oparta była na wielokrotnych badaniach związków podczas ogrzewania i chłodzenia i weryfikowana na podstawie następujących pozycji literaturowych [113, 240].



Rys. 10. Schematyczne przedstawienie temperatur przejść fazowych [°C] wraz z rodzajem mezofazy obserwowanych dla azometin niesymetrycznych za pomocą mikroskopu POM. Na rysunku ze względu na przejrzystość nie zaznaczono izotropizacji (I), obserwowanej pod mikroskopem dla wszystkich związków oprócz AM1 (powyżej 350°C), ze względu na ograniczenia temperaturowe mikroskopu POM do 350°C

*Pomiary były wykonywane w Laboratorium Energii Atomowej CEA-CNRS w Grenoble we Francji.

Większość przebadanych związków wykazywała fazy smektyczne, przy czym w zależności od budowy chemicznej iminy były to mezofazy SmA i SmC lub SmA i SmB (rys. 10). Dla azometin ANS4, ANS6, ANS8-ANS11 i ANS15 (rys. 8) obserwowano tylko jeden rodzaj smektyka (rys. 10) [62, 64, 66, 77]. Tylko dla iminy ANS7 z grupą karboksylową [76] i ANS15 otrzymanej z 4-bifenylokarboksyaldehydu i aminy z wiązaniem azowym [64] (rys. 8) obserwowano oprócz fazy smektycznej także fazę nematyczną (rys. 10). Największą ilość mezofaz obserwowano dla azometiny z grupą aldehydową (A) (rys. 8). Analizując zakres mezofazy zaobserwowano dla azometin ANS1-ANS2, ANS6, ANS10, ANS11, ANS13-ANS15 stosunkowo wąski zakres mezofaz (rys. 10). Dla pozostałych azometin niesymetrycznych zakres mezofazy był powyżej 100°C. Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla wybranych imin niesymetrycznych na rysunku 11.



Rys. 11. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla:

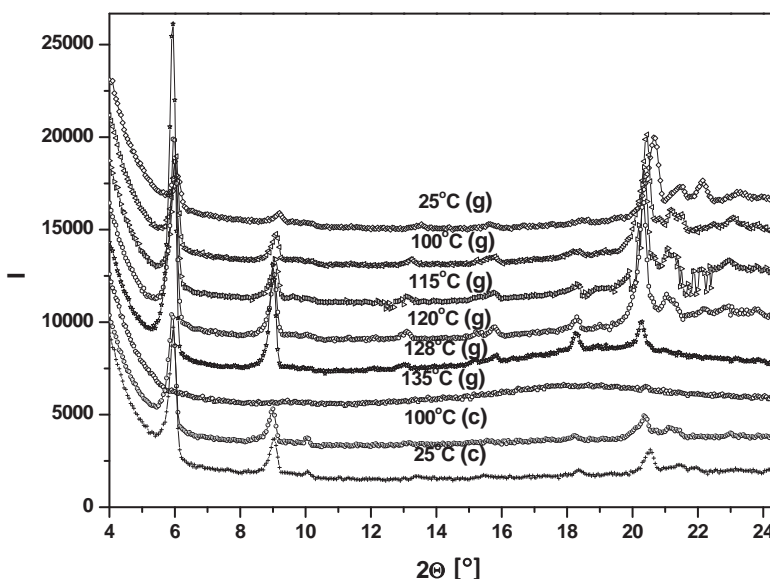
a) ANS1 (134°C), b) ANS4 (252°C), c) ANS5 (275°C), d) A (120°C), e) ANS12 (100°C), f) ANS13 (107°C), g, h) ANS14 (133°C, 160°C), i) ANS15 (190°C) (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

Dla otrzymanych imin obserwowano tekstury konfokalne, mozaikowe bądź smugowe. Przy czym dla nematyków charakterystyczna była tekstura włóknista i tekstury

węzłowe tzw. tekstury smugowe (z ang. *Schlieren texture*). W smektykach obserwowano tworzenie się przeważnie tekstury konfokalnej lub smugowej. Dla smektyków kryształopodobnych obserwowano teksturę mozaikową lub typu skóry rekina (z ang. *shark skin*).

Badania strukturalne

Właściwości ciekłokrystaliczne azometyny ANS6 z dwoma łańcuchami fluorowanymi dodatkowo potwierdzono w oparciu o szerokokątowe dyfraktogramy WAXS przedstawione na rysunku 12 [77]. Na dyfraktogramach widoczne są w temperaturze 25°C dwa główne piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 20,49^\circ$ i $2\theta = 6^\circ$, których położenie katowe zmienia się nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 12. Szerokokątowe dyfraktogramy WAXS związku ANS6 w zakresie temperatur 25-135°C (g: ogrzewanie, c: chłodzenie)

Pik dyfrakcyjny obserwowany przy $2\theta = 20,49^\circ$ w temperaturze 25°C zmienia położenie katowe w kierunku niższych wartości 2θ ($20,41^\circ$ w temperaturze 100°C i występuje w tym położeniu do 128°C (rys. 12). Dalsze ogrzewanie azometyny ANS6 od 128°C do 135°C spowodowało zanik tego piku dyfrakcyjnego, co może świadczyć o przejściu mezofazowym związku z fazy smektycznej do stanu izotropowego. Pik dyfrakcyjny przy $2\theta = 9^\circ$ wraz ze wzrostem temperatury do 128°C wykazywał wzrost intensywności, zaś pik dyfrakcyjny przy $2\theta = 24^\circ$ wykazywał przeciwne zachowanie (rys. 12). Dalsze ogrzewanie próbki powoduje zanik obu pików. Przemiany fazowe są przemianami odwracalnymi występującymi zarówno podczas ogrzewania jak i chłodzenia związku ANS6 [77].

Podsumowanie

Reasumując, na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że na wzrost temperatury izotropizacji azometin niesymetrycznych wpływa wprowadzenie do ich struktury łańcucha fluorowanego (azometiny ANS1 ÷ ANS5), jak też ugrupowania cyjanowego (ANS3, ANS8), azowego (ANS5, ANS15), lub grupy funkcyjnej karboksylowej (ANS7), czy też aldehydowej (A). W porównaniu z azometinami zawierającymi łańcuch fluorowany wprowadzenie sztywnej struktury bifenylu (ANS13 ÷ ANS14) wpływa na obniżenie temperatury izotropizacji. Zamiana łańcucha fluorowanego na łańcuch alifatyczny, wraz ze zwiększeniem jego długości (ANS8, ANS11), również obniża temperaturę izotropizacji. Jednocześnie można zauważyć, że wprowadzenie bardzo długiego łańcucha alifatycznego ($OC_{18}H_{38}$) do struktury ANS prowadzi do wygenerowania fazy smektycznej SmA (ASN8 ÷ AS11), a obecność grupy aldehydowej odwrotnie – wpływa na występowanie bogatego polimorfizmu w azometinie A. Z kolei wprowadzenie do struktury ANS z łańcuchem fluorowanym ugrupowania pyrenowego wpływa na redukcję liczby mezofaz (ANS4), podobnie jak wprowadzenie łańcuchów fluorowanych (ANS6). Wprowadzenie łańcucha alifatycznego do azometiny zawierającej ugrupowania bifenylowe wpływa na występowanie faz smektycznych SmA i SmB (ANS12, ANS13).

Azometiny niesymetryczne ANS wykazują szeroki bądź wąski zakres mezofazy w zależności od budowy chemicznej i w związku z tym mogą być stosowane potencjalnie w optoelektronice w różnego rodzaju urządzeniach pracujących samodzielnie lub jako dodatki do innych związków ciekłokrystalicznych.

3.2. Azometiny niesymetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi

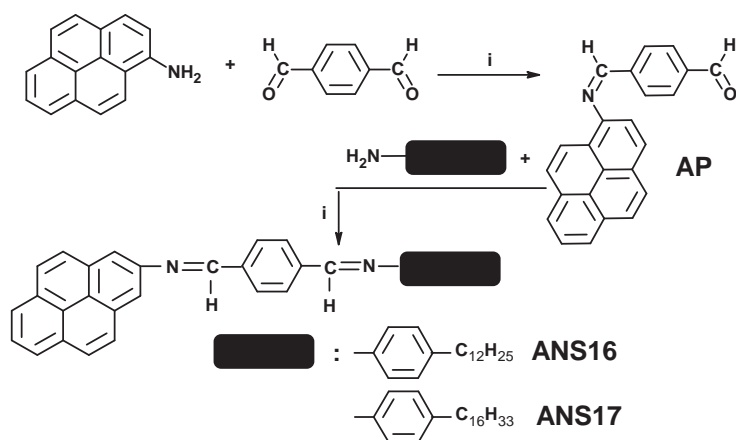
W niniejszej pracy azometiny niesymetryczne ANS16-ANS17 z dwoma wiązaniami iminowymi otrzymano metodą kondensacji w roztworze, w obecności katalizatora (rys. 13) [60]. Dodatkowo otrzymano azometinę niesymetryczną AM1 z dwoma wiązaniami iminowymi o budowie przedstawionej na rysunku 13b w wyniku reakcji kondensacji aldehydu (A) z diaminą bez użycia rozpuszczalnika i katalizatora. Budowę chemiczną azometin niesymetrycznych ANS16-ANS17 otrzymanych z aldehydu AP przedstawiono na rysunku 13a. Aldehyd z ugrupowaniem pyrenowym (AP) otrzymano poprzez wykorzystanie metody kondensacji w roztworze DMA w obecności kwasu p-toluenosulfonowego (PTS) [60]. Schematycznie reakcję otrzymywania aldehydu AP przedstawiono na rysunku 13a. Azometinę AM1 z grupą aminową zastosowano, jako substrat do syntezy azometiny gwiaździstej AG9 i dendrymeru D1a.

Badania metodą DSC i POM

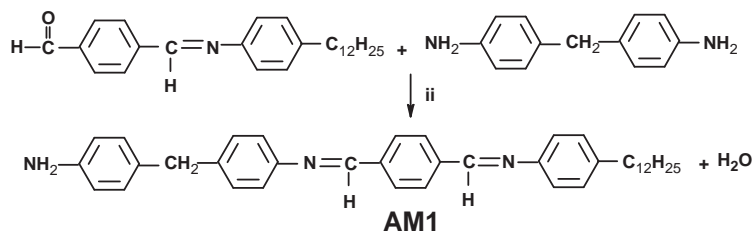
Aby ocenić wpływ zarówno długości łańcucha alifatycznego jak i budowy aldehydu na właściwości ciekłokrystaliczne azometin niesymetrycznych przeprowadzono badania za pomocą metody DSC i POM [60]. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 6 i na rysunku 10 i 14. Otrzymane azometiny niesymetryczne AM1 i ANS16-ANS17 wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie 182 – 368°C w zależności od budowy chemicznej azometiny [60]. Na uwagę zasługuje stosunkowo niska temperatura topnienia azometin obserwowana w zależności od budowy chemicznej związku w zakresie około 51 – 100°C (tab. 6), ze względu na możliwość ich zastosowań aplikacyjnych w urzą-

dzeniach pracujących w zakresie niskich temperatur. Analizując wpływ grupy aminowej i obecności dodatkowego wiązania iminowego na właściwości ciekłokrystaliczne azometin niesymetrycznych zauważono, iż azometina AM1 (rys. 13b) wykazywała temperaturę izotropizacji przy wartości temperatury znacznie wyższej niż azometina A (rys. 8). Odwrotną zależność obserwowano dla temperatury topnienia imin A i AM1. Analizując wpływ długości łańcucha alifatycznego w azometinach ANS16-ANS17 obserwowano anomalne zachowanie związków. Azometina ANS17 z dłuższym łańcuchem alifatycznym (heksadecylowym) wykazywała znacznie wyższą wartość temperatury topnienia o około 50°C i temperatury izotropizacji o około 110°C niż azometina ANS16 z łańcuchem alifatycznym dodecylowym (tab. 6). Odmienne zachowanie związku ANS17 może być prawdopodobnie wytłumaczone różnym ułożeniem łańcuchów alifatycznych, które wraz ze wzrostem długości wykazują tendencję do skłębienia się podobnie jak polimery o dużej masie molowej. Innym wytłumaczeniem tego anomalnego zachowania związku ANS17 może być tendencja długich łańcuchów alifatycznych do krystalizacji.

a)



b)

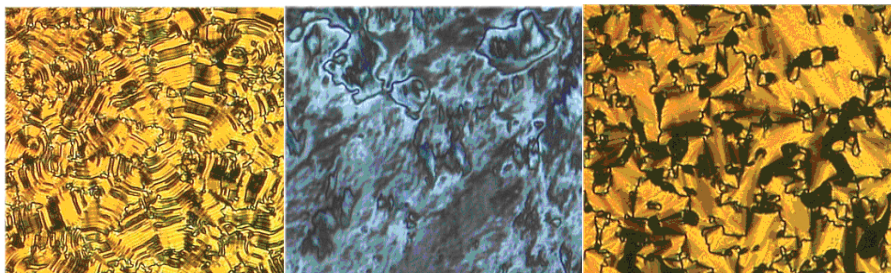


Rys. 13. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna:

a) aldehydu AP i azometin niesymetrycznych ANS16-ANS17, i: DMA, kwas p-toluenosulfonowy, 160°C, 20 h, b) AM1, ii: 25°C, 6 h

Otrzymane azometiny niesymetryczne wykazywały fazy smektyczne. Azometina AM1 wykazywała w porównaniu z iminą A (dla której obserwowano bogaty poli-

morfizm) tylko fazę SmC (rys. 10). Z kolei imina ANS16 wykazywała bogactwo faz smektycznych (SmG (lub J), SmF (lub I), SmC i SmA). Dla ANS16 obserwowano tekstury konfokalne, bądź też smugowe. Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla ANS16 na rysunku 14.



Rys. 14. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla ANS16 (120°C, 157°C i 170°C) (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

3.3. Azometiny symetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi

W odróżnieniu od azometin niesymetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi liczba prac dotyczących ciekłokrystalicznych azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi jest znacznie większa [86, 92, 114, 121-137, 156-161]. Analizując pod kątem właściwości ciekłokrystalicznych tę grupę azometin symetrycznych brano pod uwagę budowę łącznika występującego między mezogenami. Termotropowe azometiny symetryczne z dwoma wiązaniami HC=N- opisane w literaturze wykazywały mezofazy N, SmA, SmC, SmC*, SmX, SmG i SmH i były analizowane głównie ze względu na długość łańcucha alifatycznego [86, 92, 114, 121-137, 156-161].

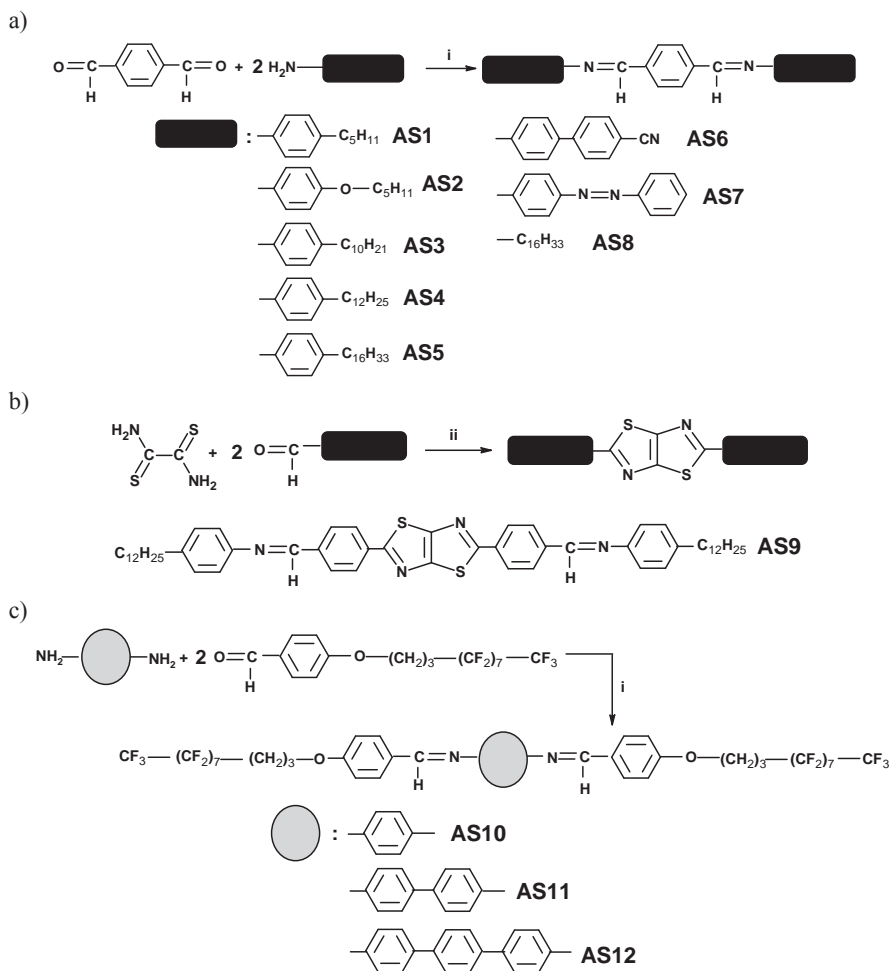
Celem otrzymania imin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi (AS) w odróżnieniu od opisanych w literaturze było zbadania wpływu rodzaju (alifatyczny, aromatyczny) i długości łącznika, oraz długości i charakteru (pierścienie fenylowe, tiofenowe, łańcuchy fluorowane) grup końcowych na właściwości ciekłokrystaliczne azometin [59-61, 63, 68, 70, 78]. Dodatkowo badano azometiny symetryczne typu bananowego (ASB) [60, 70].

Otrzymane azometiny symetryczne z dwoma wiązaniami HC=N- można podzielić ze względu na charakter rdzenia na: a) AS z rdzeniem aromatycznym oraz b) AS z rdzeniem alifatycznym. Dla otrzymanych azometin symetrycznych analizowano wpływ:

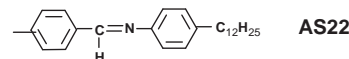
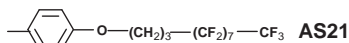
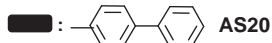
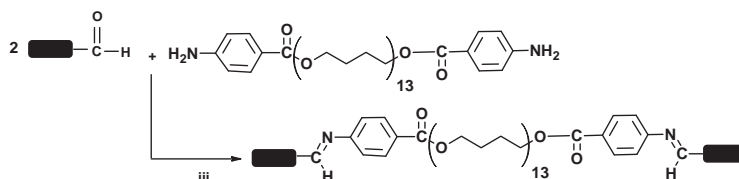
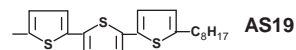
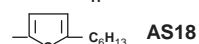
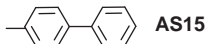
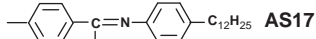
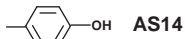
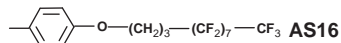
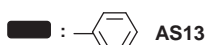
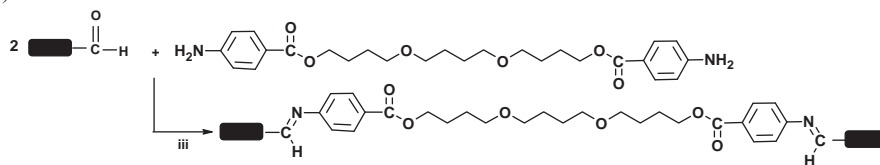
- a) liczby pierścieni fenylowych zarówno w rdzeniu jak i w łańcuchach końcowych,
- b) długości łańcucha alifatycznego zarówno w rdzeniu jak i w łańcuchach końcowych,
- c) obecności łańcucha fluorowanego,
- d) obecności tiofenu, naftaleno-diimidu, bistiazoli, wiązania azowego i cyjanowego na właściwości ciekłokrystaliczne.

Do otrzymania imin o kształcie tzw. sztywnego pręta (AS) i bananowym (ASB) zastosowano jako rdzeń dialdehyd lub diaminę. Budowę chemiczną otrzymanych azometin (AS) i (ASB) przedstawiono na rysunku 15. Do syntezy azometin symetrycznych zastosowano handlowe aldehydy (dialdehydy) i aminy (diaminy). Tylko do syntezy azometin AS9, AS17, AS19, AS22 i AS23-AS24 użyto nowo otrzymany aldehyd lub

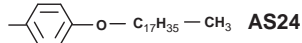
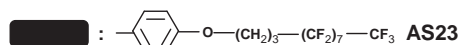
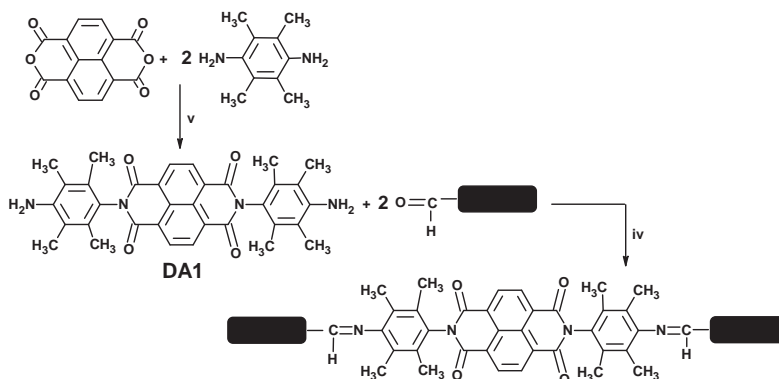
diaminę [68, 80]. Do otrzymania azometyny symetrycznej AS19 zastosowano nowo otrzymany aldehyd z trzema pierścieniami tiofenowymi (AT). Aldehyd z trzema pierścieniami tiofenowymi i łańcuchem alifatycznym (AT) otrzymano poprzez zastosowanie procedury otrzymywania produktu przejściowego 1 opisanej w [241], a następnie przeprowadzono reakcję formylowania Vilsmeiera-Haacka w dichloroetanie w obecności DMF/ POCl_3 . Schematycznie reakcję otrzymywania aldehydu AT przedstawiono na rysunku 15g. Aldehyd AT wykorzystano dodatkowo do syntezy azyny AZ2 [67]. Z kolei do otrzymania azometin AS23 i AS24 użyto nowo otrzymaną diaminę z dwoma wiązaniami imidowymi (DA1) otrzymaną w wyniku reakcji kondensacji dibenzodnia 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksyowego z 2,3,5,6-tetrametylo-1,4-fenylendiaminą w roztworze pirydyny w oparciu o przepis preparatywny przedstawiony w pracy [242]. Schemat reakcji otrzymywania diaminy DA1 przedstawiono na rysunku 15e. Azometyny symetryczne AS17 i AS22 zostały otrzymane przy użyciu nowo syntezowanego aldehydu A (rys. 8b).

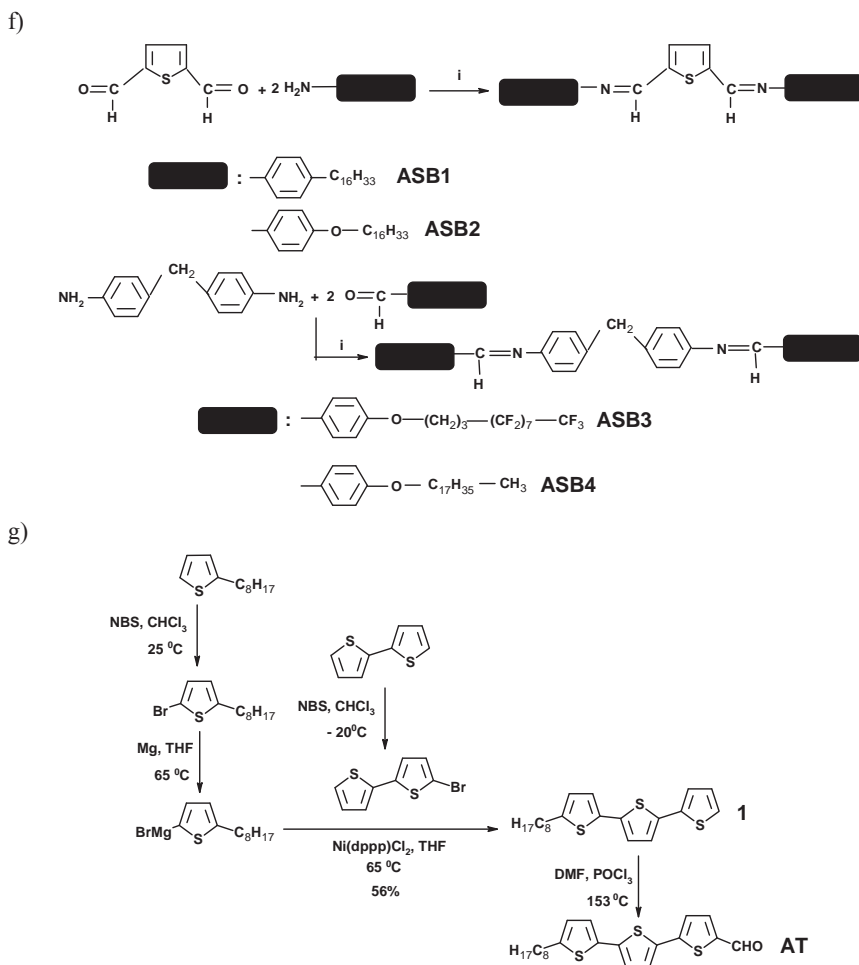


d)



e)





Rys. 15. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna azometin symetrycznych, diaminy DA1 i aldehydu AT: a) AS1-AS8, i: DMA, PTS, 160°C, 10 h, b) AS9, ii: 1,2-dichlorobenzen, 178°C, 72 h, c) AS10-AS12, i: DMA, PTS, 160°C, 10 h, d) AS13-AS22, iii: 24 h, 170°C, e) diaminy DA1, v: pirydyna, Ar, 6h, 115°C, i AS23-AS24, iv: DMA, Ar, PTS, 5h, 160°C, f) ASB1-ASB4, i: DMA, PTS, 160°C, 10 h, i g) aldehydu AT

Azometyny symetryczne w zależności od budowy chemicznej i reaktywności związków wyjściowych były otrzymywane metodą wysokotemperaturowej kondensacji w roztworze w obecności katalizatora bądź poprzez zastosowanie tzw. metody kondensacji w stopie to jest bez użycia rozpuszczalnika i katalizatora [59-61, 63, 68, 70, 78]. Azometyny AS i ASB oprócz AS1 i AS5 [113] zostały po raz pierwszy otrzymane przez autorkę dysertacji [59-61, 63, 68, 70, 78]^{*)}.

^{*)} Azometyny AS13-AS22 były przedmiotem pracy magisterskiej M. Węgrzyna na Politechnice Śląskiej (2009) pt.: „Badania nad syntezą i właściwościami ciekłokrystalicznymi oligomerów zawierających wiązania azometinowe” wykonywanej pod opieką autorki dysertacji.

Identyfikację faz ciekłokrystalicznych azometin symetrycznych przeprowadzono metodą POM, a następnie potwierdzono metodą WAXS/SAXS. Natomiast wyniki badań metodą DSC dały jedynie informacje na temat temperatur przejść fazowych i zmian entalpii w tych przejściach, a nie obecności czy rodzaju powstających faz ciekłokrystalicznych. Zwłaszcza, że dla związków nie wykazujących właściwości ciekłokrystalicznych zarejestrowano za pomocą metody DSC więcej niż jedno przejście fazowe (np. AS13 - dwa, AS18 - trzy, AS20 - cztery).

Badania metodą DSC

Właściwości termiczne imin symetrycznych określone za pomocą metody DSC zebrano w tabeli 7.

TABELA 7

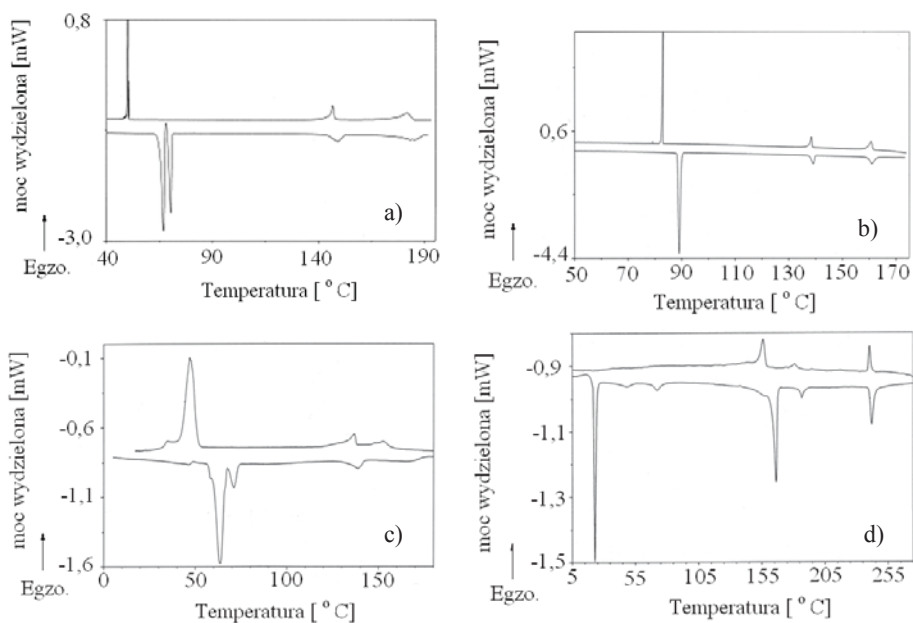
Temperatury przejść fazowych oraz wartość entalpii azometin symetrycznych

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g], DSC
AS1	69,0 (42,0), 147,2 (8,7), 210,0 (1,9), 230,8 (3,4)
AS2	87,9 (20,3), 171,1 (61,6), 174,7 (7,8), 224,4 (0,6), 231,0 (3,5), 268,0 (2,9)
AS3	66,9 (53,0), 70,3 (30,0), 149 (8,5), 183,4 (13,0)
AS4	73, 77 (57,6), 103 (0,7), 139 (7,2), 154 (0,8)
AS5	88,4 (129,1), 139,0 (14,5), 160,9 (18,7)
AS6	282
AS7	248
AS8	64 (106,1)
AS9	69,2 (14,6), 77,8 (58,2), 147,9 (7,2), 181,3 (7,9)
AS10	79 (2,6), 165 (1,4), 198 (0,8)
AS11	160 (5,2), 193 (1,9), 255 (0,5), 302 (0,7)
AS12	183, 198 (3,6), 238 (2,2), 283 (5,5), 328 (1,9)
AS13	24,7 (8,54), 66,4 (1,27)
AS14	198,4 (6,13)
AS15	89,9 (51,8), 126,1 (56,5), 149,7 (8,7)
AS16	73,9 (6,9), 91,6 (0,1), 103,8 (0,1), 110,5 (0,1), 114,2 (0,1), 117,3 (0,1), 174,4 (3,1)
AS17	53,2 (28,0), 76,8 (1,3), 122,3 (5,2), 161,9 (4,2)
AS18	32,8 (0,9), 51,9 (0,4), 101,0 (0,1)
AS19	98,2 (2,7), 113, 6 (13,9), 138, 7 (7,4), 176,9 (2,2)
AS20	24,6 (5,2), 33,1 (0,2), 44,7 (0,5), 63,8 (0,1)
AS21	44,4 (2,1), 49,0, 60, 6 (0,1), 89,9 (0,3), 109,4 (0,2)
AS22	46,1 (1,7), 63,5 (40,5), 70,8 (4,3), 138,8 (3,9), 166,6 (3,5)
AS23	22,8 (3,0), 47,7 (0,5), 72,1 (0,6), 166,4 (4,3), 186,6 (0,3), 241,9 (1,6)
AS24	106,7 (10,3), 124,9 (20,8), 231,6 (2,8)
ASB1	133,3 (9,4), 134,4 (40,8), 135,5 (3,4)
ASB2	99,5 (11,8), 129,8 (5,8), 153,5 (83,5) 154,6 (10,3)
ASB3	106 (0,8), 168 (16,2), 196 (4,1)
ASB4	42, 53 (11,8), 124 (64)

Z spośród otrzymanych 28 azometin symetrycznych, 21 wykazywało właściwości ciekłokrystaliczne. Brak przejść mezofazowych zanotowano dla AS6-AS8, AS13, AS18

i AS20 (rys. 15), co spowodowane było niewłaściwym stosunkiem długości cząsteczki do jej średnicy (l/d). Także dla AS14 nie obserwowano właściwości ciekłokrystalicznych, co prawdopodobnie związane jest z możliwością tworzenia się wiązań wodorowych międzycząsteczkowych w AS14 [60, 78]. Azometyna AS14 w odróżnieniu od pozostałych azometin symetrycznych (rys. 15) była nierozpuszczalna w chloroformie, THF, DMA i NMP, co spowodowane jest możliwością tworzenia się wiązań wodorowych międzycząsteczkowych. Obecność wiązań wodorowych międzycząsteczkowych w AS14 obserwowano za pomocą metody IR. Porównując widma absorpcji w zakresie podczerwieni IR próbek związków AS13 i AS14 zauważono znaczne poszerzenie wszystkich pasm w widmie IR związku AS14. Dla azometyny AS14 obserwowano maksimum pasma absorpcji wiązania azometinowego przesunięte w kierunku niższych wartości liczb falowych o około 7 cm^{-1} w porównaniu z maksimum pasma absorpcji wiązania iminowego związku AS13 (1620 i 1627 cm^{-1}). Także pasmo z maksimum przy 1704 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-O było przesunięte w kierunku wyższych wartości liczb falowych około 5 cm^{-1} w stosunku do AS13 (1699 cm^{-1}). Dodatkowo dla związku AS14 w zakresie liczb falowych $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się szerokie pasmo z dwoma maksimami przy 3350 i 3226 cm^{-1} świadczące o obecności swobodnych i związanych grup OH.

Na podstawie przeprowadzonych badań DSC można stwierdzić, że właściwości ciekłokrystaliczne badanych azometin symetrycznych zależą zarówno od rodzaju rdzenia i grup końcowych, liczby pierścieni fenylowych, długości łańcuchów alifatycznych oraz obecności grup funkcyjnych. Przykładowe termogramy DSC dla AS3, AS5, AS22 i AS23 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania związku przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Termogramy DSC azometin symetrycznych

a) AS3, b) AS5, c) AS22 i d) AS23 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania związku z szybkością $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (AS3, AS5 i AS22) i $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (AS23)

Otrzymane azometiny symetryczne wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie 120–350°C w zależności od budowy chemicznej związku. Najniższą wartość temperatury izotropizacji zaobserwowano dla azometiny AS21 otrzymanej z diaminy z długim łańcuchem alifatycznym ($n = 13$) i aldehydu z łańcuchami fluorowanymi (rys. 15) [78]. Natomiast najwyższą wartość temperatury izotropizacji (powyżej 350°C) wykazywała azometina symetryczna AS12 otrzymana z 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu i 4,4''-diamino-p-terfenylu (rys. 15) [70].

Analizowano także wpływ długości łańcucha alifatycznego końcowego na zakres temperaturowy i rodzaj przejść międzyfazowych. Wraz ze zwiększeniem długości łańcucha alifatycznego z pentyłowego (AS2) do heksadecylowego (AS5) obserwowano obniżenie temperatury izotropizacji i krystalizacji oraz zmianę rodzaju mezofazy (rys. 17, tab. 8) [59-61]. Z kolei wprowadzenie atomu tlenu w łańcuchu alifatycznym (AS2) powoduje wzrost temperatur przejść międzyfazowych w porównaniu z iminą nie zawierającą atomu tlenu (AS1) (rys. 17, tab. 7) [59].

Badano również wpływ ugrupowania naftaleno-diimidowego na właściwości ciekłokrystaliczne azometin symetrycznych. Otrzymane azometiny AS23-AS24 wykazywały wartość temperatury izotropizacji powyżej 232°C [80]. Obecność wiązania naftaleno-diimidowego w AS23 wpłynęła na obniżenie temperatury izotropizacji w porównaniu ze związkami AS11 i AS12 otrzymanymi z tego samego aldehydu co azometino-diimid AS23 (rys. 15, tab. 7). To anomalne zachowanie związku AS23 z ugrupowaniami naftaleno-diimidowymi jest prawdopodobnie spowodowane różnym sposobem ułożenia molekuł ze względu na odmienny charakter mezogenów porównywanych związków oraz różne ich przestrzenne ułożenie.

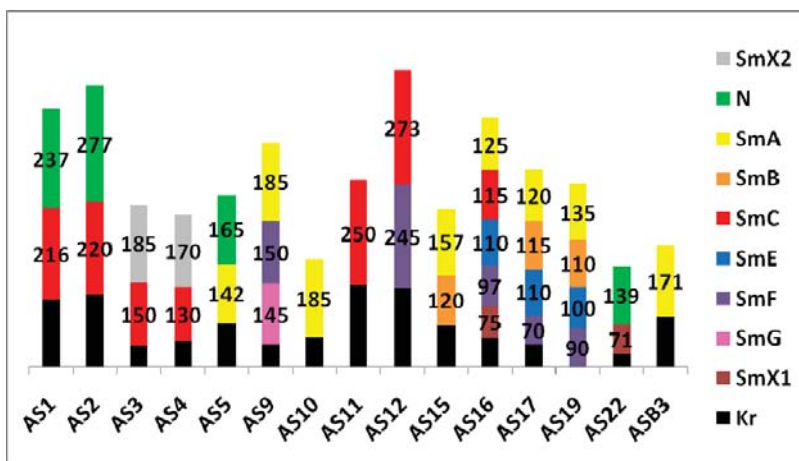
Analizowano również wpływ wygięcia cząsteczki, spowodowany obecnością grupy CH_2 między pierścieniami fenyłowymi lub obecnością tiofenu jako rdzenia związku, na właściwości ciekłokrystaliczne azometin symetrycznych typu bananowego [60, 70]. Porównując azometinę ASB1 o kształcie bananowym z AS5 (rys. 15) zauważono wpływ obecności pierścienia tiofenowego w rdzeniu na obniżenie temperatury izotropizacji i podwyższenie temperatury topnienia związku. Aczkolwiek należy podkreślić, iż dokonane porównanie związków AS5 i ASB1 ma tylko charakter informacyjny. Dokładniejsze porównanie mogłoby być przeprowadzone dla związku ASB1 w porównaniu z związkiem AS5, ale otrzymanym nie z dialdehydu tereftalowego, lecz z dialdehydu izoftalowego. Z kolei porównując azometinę ASB3 z AS11 otrzymane z aldehydu z łańcuchem fluorowanym (rys. 15) zauważono wpływ wygięcia cząsteczki (obecności grupy CH_2 między pierścieniami benzenowymi) na obniżenie zarówno temperatury topnienia jak i izotropizacji związku (tab. 7).

Badania za pomocą POM

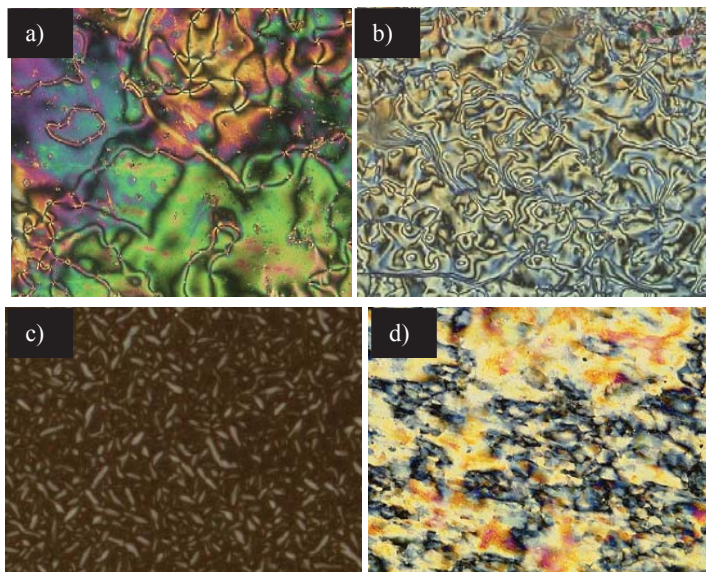
Otrzymane azometiny symetryczne wykazywały dla większości przebadanych związków fazy Sm lub Sm i N, przy czym zaobserwowano wpływ budowy iminy na rodzaj i zakres temperaturowy mezofazy. Otrzymane wyniki badań POM dla otrzymanych imin symetrycznych przedstawiono na rysunku 17.

Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla wybranych imin symetrycznych na rysunkach 18-20. Azometiny AS1, AS2, AS5 i AS22 wykazywały fazy smektyczne i nematyczną. Dla pozostałych azometin symetrycznych stwierdzono występowanie tylko mezofaz smektycznych. Azometiny AS10, AS11, AS21 i ASB3 (rys. 15) wykazywały tylko jeden rodzaj smektyka. Bogaty polimorfizm obser-

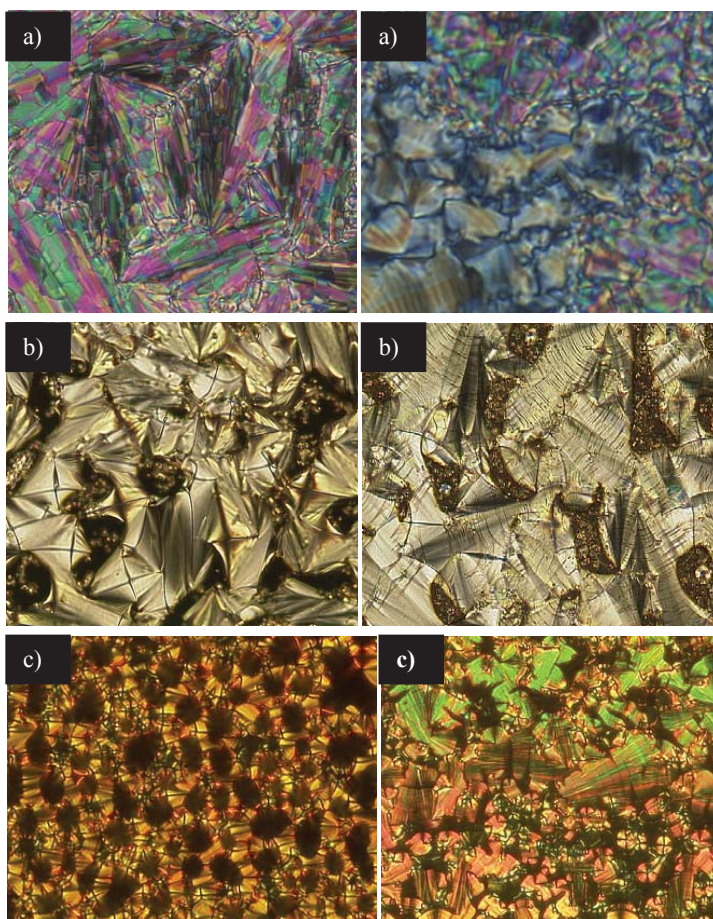
wowano dla imin AS9, AS16, AS17 i AS19 (rys. 17). Dla pozostałych azometin symetrycznych obserwowano dwa rodzaje smektyków (rys. 17).



Rys. 17. Schematyczne przedstawienie temperatur przejść fazowych [°C] wraz z rodzajem mezofazy obserwowanych dla azometin symetrycznych za pomocą mikroskopu POM. Na rysunku ze względu na przejrzystość nie zaznaczono izotropizacji (I), obserwowanej pod mikroskopem dla wszystkich związków oprócz AS12 (I powyżej 350°C), ze względu na ograniczenia temperaturowe mikroskopu do 350°C

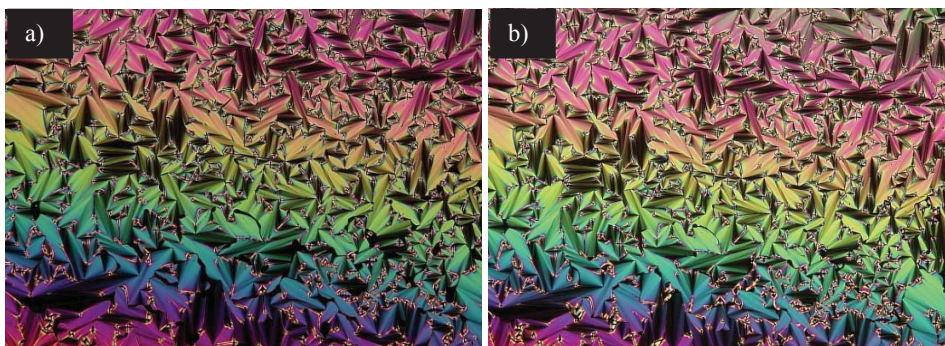


Rys. 18. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla a) AS1 (236°C), b) AS5 (155°C), c) AS10 (83°C), i d) AS12 (240°C) (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)



Rys. 19. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla:
 a) AS16 (120°C, 114°C), b) AS17 (150°C, 118°C) i c) AS19 (150°C, 95°C)
 (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

Dla azometiny AS15 obserwowano fazy smektyczne SmA i SmB z teksturą typu konfokalnego, przy czym dla fazy smektycznej SmB zauważono paramorficzną teksturę konfokalną to jest teksturę zależną od powstającej tekstury konfokalnej SmA [63]. Obserwacje POM wykazywały tylko niewielką różnicę w zdjęciach wykonanych dla fazy SmA i SmB. Różnica polegała tylko na istnieniu niewielkich zmian kolorystycznych w lewym dolnym rogu zdjęcia dla SmB. Zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla AS15 na rysunku 20. Obserwacje POM i DSC wykonane dla azometiny AS15 w pełni potwierdziły badania rentgenograficzne [63].



Rys. 20. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla AS15

a) SmA (135°C) i b) SmB (105°C) (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

Dla azometin symetrycznych z rdzeniem alifatycznym (AS13-AS22) ze względu na różnorodność zastosowanych do syntezy aldehydów (7) rozpatrywany był zarówno wpływ liczby pierścieni benzenowych (AS13 i AS15) jak i liczby pierścieni tiofenowych (AS18 i AS19) oraz obecności łańcucha fluorowanego i alifatycznego (AS16 i AS17). Azometyny AS13, AS18 i AS20 nie wykazywały właściwości ciekłokrystalicznych a jedynie przejście fazowe Kr-I [78]. Obecność pierścienia tiofenowego zakończonego łańcuchem alifatycznym w AS18 nie wpływa na wygenerowanie mezofaz. Z kolei dla azometyny AS19 zawierającej trzy pierścienie tiofenowe obserwowano bogaty polimorfizm objawiający się obecnością czterech mezofaz smektycznych SmA, SmB, SmE oraz SmF [68]. Podobną zależność zaobserwowano dla azometyny AS15, różniącej się tylko jednym pierścieniem aromatycznym, w porównaniu do azometyny AS13, a wykazującej fazy SmA i SmB [78]. Podobnie jak dla pary azometin AS18 i AS19 także dla pary AS13 i AS15 usztywnienie i zwiększenie długości jednego z bloków powoduje wyraźną zmianę właściwości mezomorficznych związku [78].

Analizując wpływ rodzaju łańcuchów końcowych w azometinach AS17 i AS16 na właściwości ciekłokrystaliczne związków zauważono, iż obecność łańcuchów fluorowanych (AS16) wpływa na powstanie dodatkowej mezofazy w porównaniu ze związkiem AS17 zawierającym łańcuchy alifatyczne i dwa dodatkowe wiązania iminowe (rys. 15) [68]. Azometina AS17 wykazuje jedną fazę smektyczną mniej (SmE, SmF, SmB i SmA) w porównaniu z AS16 (rys. 17). Dodatkowo dla AS17 obserwowano dwa przejścia krystaliczne (Kr1 i Kr2).

Dla otrzymanych azometin symetrycznych badano również wpływ długości łańcucha alifatycznego w rdzeniu na rodzaj mezofazy oraz ich zakres temperaturowy. Otrzymane azometyny AS20-AS22 (rys. 15) stanowiły grupę związków pośrednich między azometinami małowcząsteczkowymi a polimerami. Azometina AS20 nie wykazywała właściwości ciekłokrystalicznych [78]. Natomiast odpowiadająca jej azometina AS15 wykazuje fazy smektyczne SmA i SmB. Porównując azometyny AS16 oraz AS21 zanotować można podobne obserwacje. Azometina symetryczna AS16 (rys. 15) zawierająca krótszy łącznik alifatyczno-eterowy wykazuje bogactwo mezofaz smektycznych takich jak SmX, SmE, SmF, SmC i SmA [68]. Z kolei dla AS21 (rys. 15) obserwuje się tylko fazę smektyczną SmC [78]. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego

w rdzeniu obserwowano redukcję liczby mezofaz (AS16 i AS21) lub zanik właściwości ciekłokrystalicznych (AS17 i AS22) (rys. 17).

Właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanych azometin symetrycznych w dużym stopniu zależą od budowy rdzenia. Wraz ze zwiększaniem liczby pierścieni fenylowych w rdzeniu dla azometin AS10-AS12 (rys. 15) obserwowano wzrost temperatury izotropizacji związku i zmianę rodzaju mezofaz [70]. Dla azometiny AS10 zawierającej jeden pierścień fenyłowy w rdzeniu obserwowano fazę SmA. Z kolei dla AS11 z dwoma pierścieniami fenyłowymi w rdzeniu zaobserwowano fazę SmC. Wprowadzenie do rdzenia cząsteczki AS12 trzech pierścieni fenylowych wpłynęło na pojawienie się faz SmF oraz SmC (rys. 17) [70]. Z kolei wprowadzenie ugrupowania tiazolotiazolowego pomiędzy dwa pierścienie benzenowe tak jak w przypadku AS9 spowodowało podwyższenie temperatury izotropizacji oraz obniżenie temperatury krystalizacji w porównaniu z iminą AS4 otrzymaną z tej samej aminy (rys. 15). Dla azometiny AS9 obserwowano trzy fazy smektyczne SmC, SmF i SmG, podczas gdy dla iminy AS4 obserwowano dwa przejścia smektyczne (rys. 17).

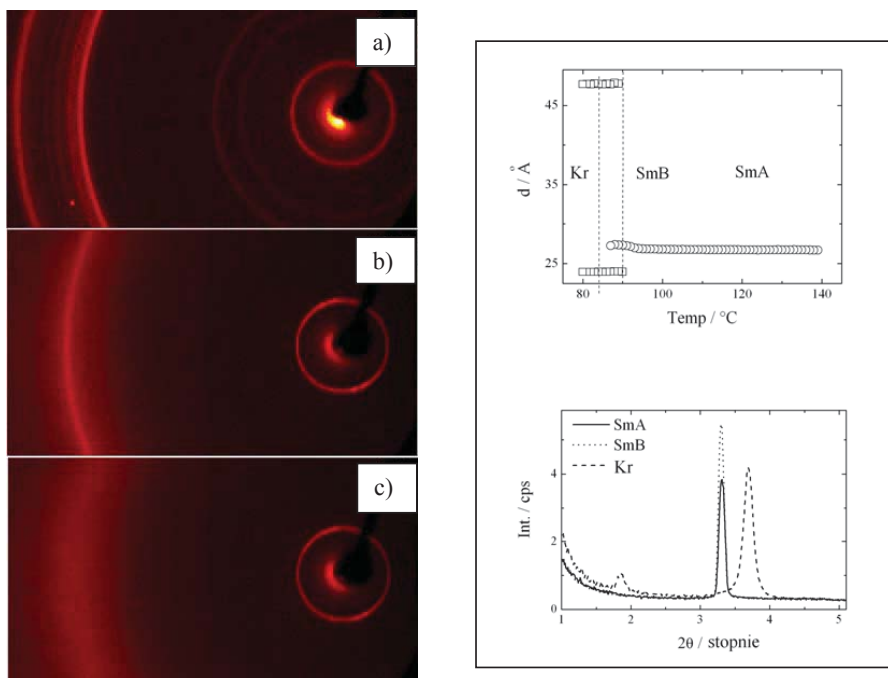
Badania strukturalne

Właściwości ciekłokrystaliczne wybranych azometin symetrycznych potwierdzono także za pomocą badań SAXS i WAXS^{*)}. Szczegółowa charakterystyka WAXS/SAXS otrzymanych związków została opublikowana w następujących pracach [61, 63, 70, 78]. W niniejszej pracy przedstawione zostaną na rysunkach 21-23 tylko dla poglądu dyfraktogramy 2-D WAXS wraz z zależnością grubości warstwy (smektycznej) od temperatury podczas chłodzenia dla związków AS15, AS21, AS12 i ASB3 potwierdzające obserwowane za pomocą DSC i POM właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanych związków.

Badania SAXS/WAXS wykazały, iż azometina symetryczna AS15 wykazuje dwie fazy smektyczne SmA i SmB odpowiednio w temperaturach 100°C i 135°C (rys. 21) [63]. Z przeprowadzonych badań SAXS wynika, iż związek AS15 wykazuje jeden pik dyfrakcyjny w mezofazie SmA i SmB.

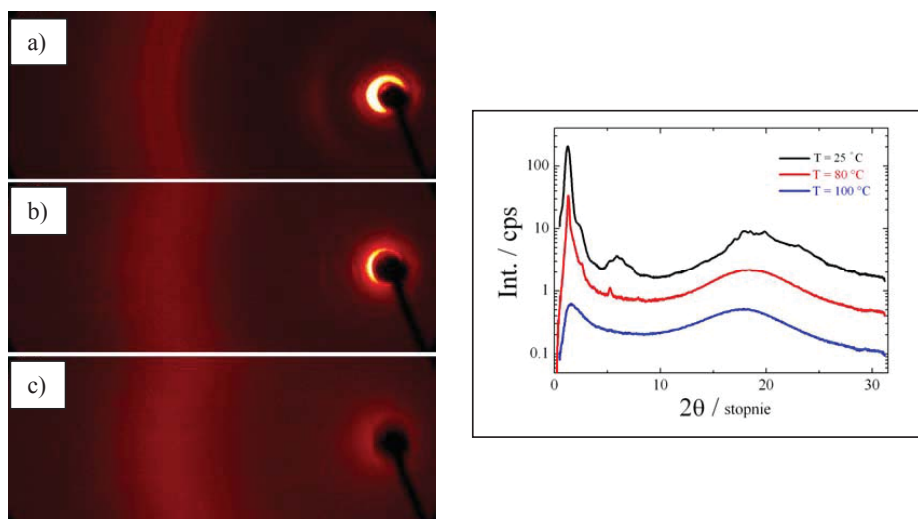
Grubość warstwy smektycznej zmienia się w funkcji temperatury i widać to szczególnie przy przejściach z SmA do smektyków skośnych. Mimo, iż obserwowane przejście jest przejściem SmA do SmB również obserwuje się zmianę grubości warstwy smektycznej. Można stąd wywnioskować, iż SmA może przyjmować strukturę np. SmA_d, gdzie grubość warstwy smektycznej d przybiera wartość pomiędzy jedną a dwiema długościami molekuł ($l < d < 2l$). Wtedy również obserwuje się zmianę grubości warstwy smektycznej z temperaturą, mimo braku zmiany kąta pochylenia molekuł w warstwie. Wzrost grubości warstwy smektycznej w fazie SmA ze spadkiem temperatury można również wytłumaczyć wzrostem parametru porządku oraz, w przypadku azometin, zmianą konformacji molekularnej – w niższych temperaturach bardziej prawdopodobne jest przyjęcie konformacji *trans*.

^{*)} Badania SAXS i WAXS były wykonane na Uniwersytecie Warszawskim w zespole prof. Ewy Góreckiej przez Pana dr Damiana Pocięchę.



Rys. 21. Dyfraktogramy 2-D WAXS dla AS15:

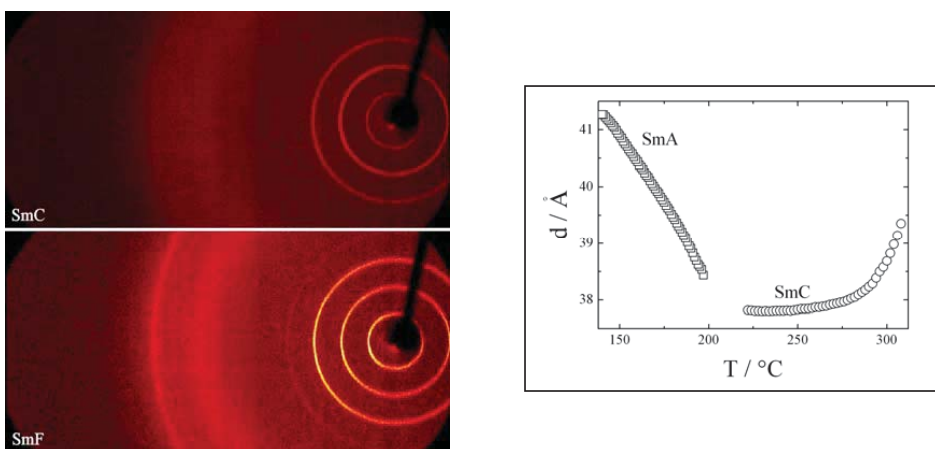
a) 80°C, Kr; b) 100°C, SmB i c) 135°C, SmA oraz wąskokątowe dyfraktogramy SAXS dla wartości $2\theta = 1-5^\circ$ przedstawiające zależność grubości warstwy smektycznej od temperatury (podczas chłodzenia)



Rys. 22. Dyfraktogramy 2-D WAXS dla AS21:

a) 25°C, Kr; b) 80°C, SmC i c) 100°C, I wraz z dyfraktogramami SAXS/WAXS dla wartości $2\theta = 1-30^\circ$

Z kolei dla związku AS21 badania SAXS/WAXS wykazały, iż tworzy on w temperaturze 80°C fazę SmC (rys. 22) [78]. Dyfraktogramy SAXS/WAXS tego związku w temperaturze 80°C przedstawiają serię ostrych współmiernych sygnałów w zakresie niskich kątów, wykazujących średnią międzycząsteczkową odległość wewnątrz warstw równą około 4,5 Å.



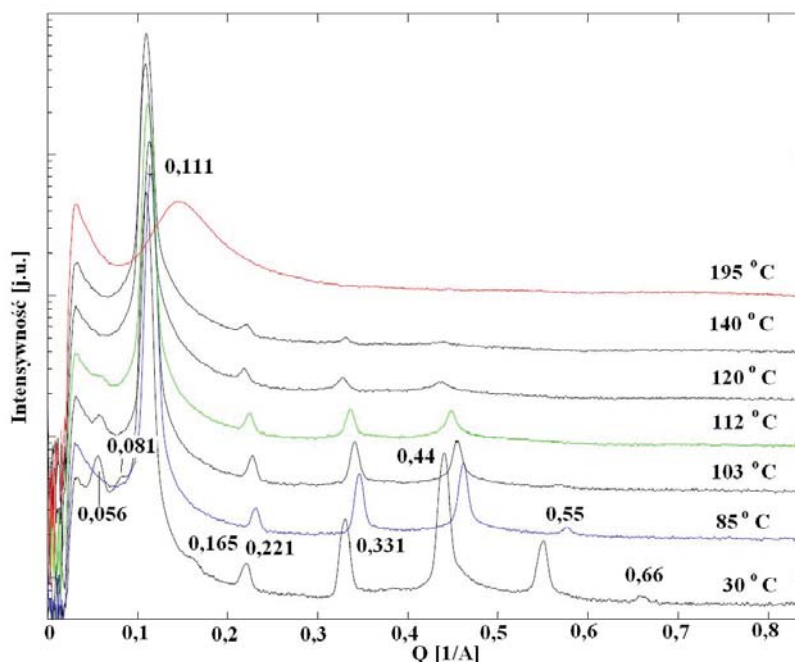
Rys. 23. Dyfraktogramy 2-D WAXS związku AS12 wraz z zależnością grubości warstwy (smektycznej) od temperatury podczas chłodzenia związku ASB3 (mezofaza SmA) i związku AS11 (faza SmC)

Dla azometiny AS12 potwierdzono, za pomocą badań SAXS/WAXS, występowanie mezofaz SmF i SmC (rys. 23) [70]. W mezofazie SmF związku AS12 występuje długi zakres orientacyjny lokalnych osi krystalograficznych. Dyfraktogram 2D WAXS dla azometiny AS12 w mezofazie SmF występuje w postaci zwięzającego się sygnału najwyższego kąta (rys. 23).

Za pomocą badań SAXS/WAXS potwierdzono także istnienie właściwości ciekłokrystalicznych w azometinach AS11, ASB3, AS5, AS16, AS17 i AS19 [61, 70]. Dla azometiny AS11 potwierdzono występowanie mezofazy SmC, dla azometiny ASB3 obserwowano tylko mezofazę SmA, zaś dla AS5 zidentyfikowano dwie mezofazy: SmA i N [70].

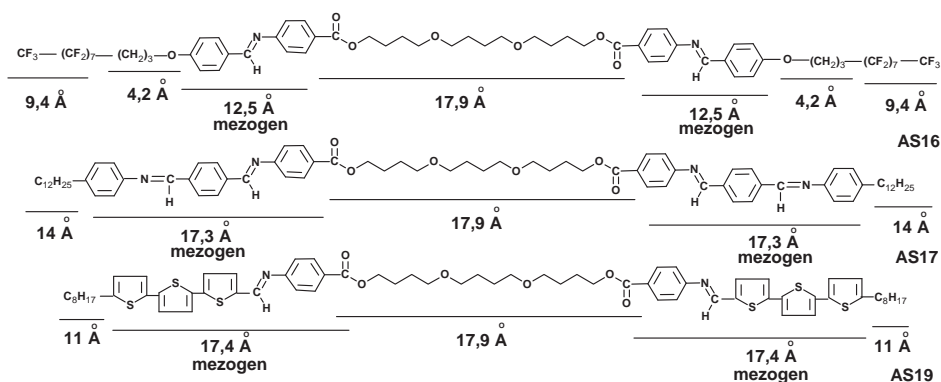
Zmniejszanie się grubości warstwy podczas chłodzenia związku AS11 w fazie SmC pochodzi od wzrastającego kąta pochylenia cząsteczek w warstwie, zaś wzrost grubości warstwy w azometinie ASB3 (kształtu bananowego) w fazie SmA może być wyjaśniony poprzez fakt wzrostu porządku orientacyjnego cząsteczek oraz zmiany ich konformacji.

Wyniki badań SAXS dla azometiny AS16 przedstawiono na rysunku 24. Dla azometiny symetrycznej AS16 w temperaturze izotropizacji obserwowano jedno szerokie maksimum dyfrakcyjne. Wraz z zmniejszeniem temperatury od 140 do 30°C obserwowano jedno główne maksimum dyfrakcyjne przy 0,111 1/Å (rys. 24). Dodatkowo wraz z zmniejszeniem temperatury obserwowano pojawienie się dodatkowych pików dyfrakcyjnych oraz wzrost ich intensywności (rys. 24). W temperaturze 30°C obserwowano pięć głównych pików dyfrakcyjnych (rys. 24). Podobne wyniki badań SAXS obserwowano dla azometin AS17 i AS19.



Rys. 24. Wąskokątowe dyfraktogramy SAXS azometiny AS16 dla wartości $2\Theta = 0-1^\circ$ podczas chłodzenia związku od temperatury izotropizacji

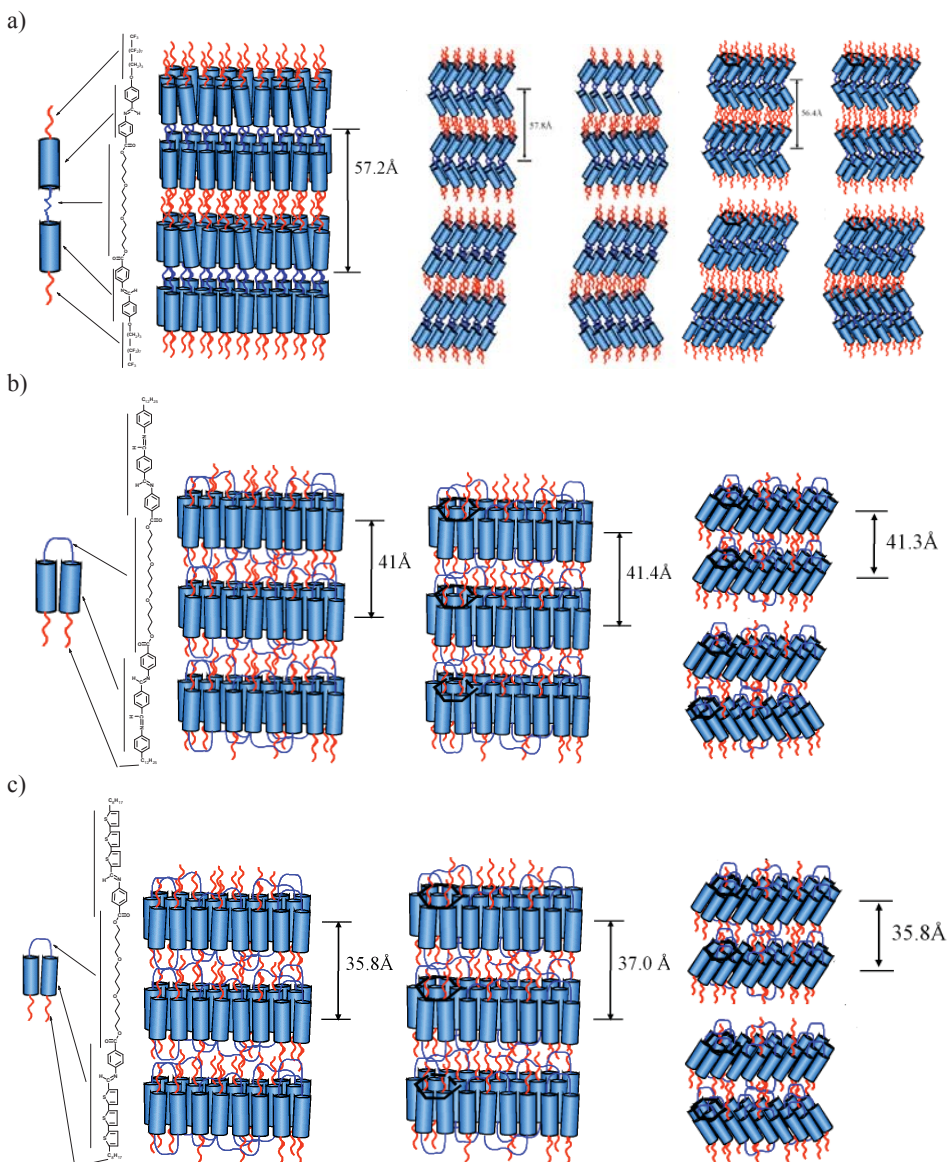
Dodatkowo dla azometin symetrycznych AS16, AS17 i AS19 wykazujących bogaty polimorfizm obliczono długość mezogenów i łańcuchów (rys. 25).



Rys. 25. Długości [Å] poszczególnych fragmentów cząsteczki w azometinach AS16, AS17 i AS19

Na podstawie przeprowadzonych badań SAXS stwierdzono, iż azometina AS17 zawierająca w swojej budowie cztery wiązania iminowe jest najdłuższa (80,5 Å) zaś azometina z łańcuchami fluorowanymi (AS16) wykazywała najmniejszą długość (70,1 Å)

(rys. 25). Azometina z pierścieniami tiofenowymi (AS19) zajmowała miejsce pośrednie pomiędzy AS16 i AS17 (74,7 Å) i była dłuższa od AS16 o 4,6 Å, oraz krótsza od AS17 o 5,8 Å. Schematycznie propozycję ułożenia łańcuchów w azometinach AS16, AS17 i AS19 w poszczególnych mezofazach przedstawiono na rysunku 26.



Rys. 26. Schematyczna propozycja ułożenia azometin w mezofazach:

a) AS16 (SmA w 140°C, SmC w 120°C SmF w 112°C), b) AS17 (SmA w 140°C, SmB w 117°C, SmF w 113°C) i c) AS19 (SmA w 150°C, SmB w 122°C, SmE w 105°C). Opracowana na podstawie wykonanych badań strukturalnych SAXS

Analizując odległości międzywarstwowe zaobserwowano iż dla związku AS16 w mezofazie SmA odległości te wynoszą 57,2 Å, w SmC 57,8 Å zaś w SmF 56,4 Å (rys. 26a). Z kolei porównując odległości międzywarstwowe trzech różnych azometin (AS16, AS17 i AS19) w fazie SmA zauważono, iż najdłuższą odległość wykazuje AS16 (57,2 Å) zaś najkrótszą AS19 (35,8 Å). Podobne zależności obserwowano w fazach SmB i SmF badanych azometin (rys. 26).

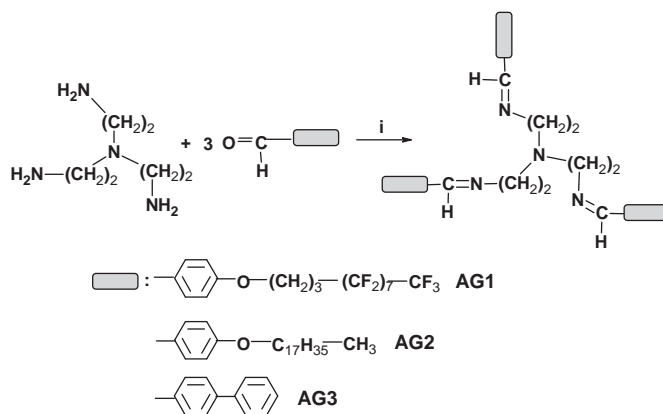
Podsumowanie

Reasumując badania właściwości ciekłokrystalicznych azometin symetrycznych można stwierdzić, co następuje: (1) wzrost temperatury izotropizacji badanych azometin uwarunkowany jest zwiększeniem liczby pierścieni fenyłowych w rdzeniu AS od 1 do 3 (AS10 ÷ AS12) jak i w łańcuchach końcowych (AS13, AS15), (2) analogicznie jak dla azometin niesymetrycznych obecność łańcucha fluorowanego prowadzi do wzrostu temperatury izotropizacji (AS10 ÷ AS12, AS16), (3) równocześnie można zaobserwować, że dla azometin AS10 ÷ AS12 zwiększa się liczba mezofaz wraz ze zwiększeniem liczby pierścieni fenyłowych do trzech jak też zmianę rodzaju mezofazy z SmA na SmC (AS10 i AS11), (4) fazy smektyczne (SmA i SmB) obserwowano też dla azometiny AS15 zawierającej dwa pierścienie fenyłowe w łańcuchach końcowych, (5) należy odnotować wzrost temperatury izotropizacji i wygenerowanie faz smektycznych wraz ze wzrostem liczby pierścieni tiofenowych w badanych azometinach (AS18, AS19), (6) obecność ugrupowania bistiazolowego w rdzeniu AS9 również wpływa na zwiększenie liczby faz smektycznych, (7) analogicznie jak w przypadku azometin niesymetrycznych zwiększenie długości łańcucha alifatycznego w rdzeniu AS jak i w łańcuchach końcowych prowadzi do zmniejszenia wartości temperatury izotropizacji (AS1 ÷ AS5, AS20 ÷ AS22), (8) dla azometin AS20 ÷ AS22 dodatkowo należy odnotować redukcję liczby mezofaz, (9) wprowadzenie grupy CH₂, jako łącznika między pierścieniami fenyłowymi, obniża wartość temperatury izotropizacji i powoduje zmianę rodzaju fazy z SmA na SmC (ASB3, AS11).

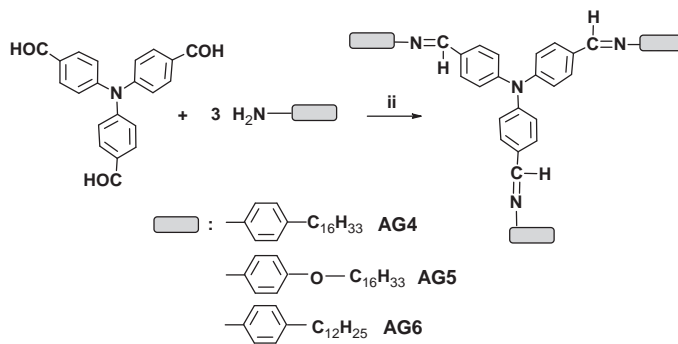
3.4. Azometiny o budowie gwiaździstej

Azometiny o budowie gwiaździstej (AG) otrzymano stosując rozgałęzione aldehydy lub aminy. Do syntezy azometin gwiaździstych zastosowano metodę jednostopniowej kondensacji w roztworze (rys. 27) [65, 69, 75]. Otrzymano cztery grupy imin gwiaździstych: 1) azometiny z rdzeniem z tris(2-aminoetylo)aminy, 2) azometiny z rdzeniem z trójfenoaminy, 3) azometiny z rdzeniem cyklotrifosfazenowym i 4) azometiny z rdzeniem tiofosforylowym [65, 69, 75]. Celem otrzymania azometin gwiaździstych było zbadanie wpływu budowy zarówno rdzenia jak i grup końcowych na ich właściwości ciekłokrystaliczne. Budowę chemiczną otrzymanych azometin gwiaździstych przedstawiono na rysunku 27.

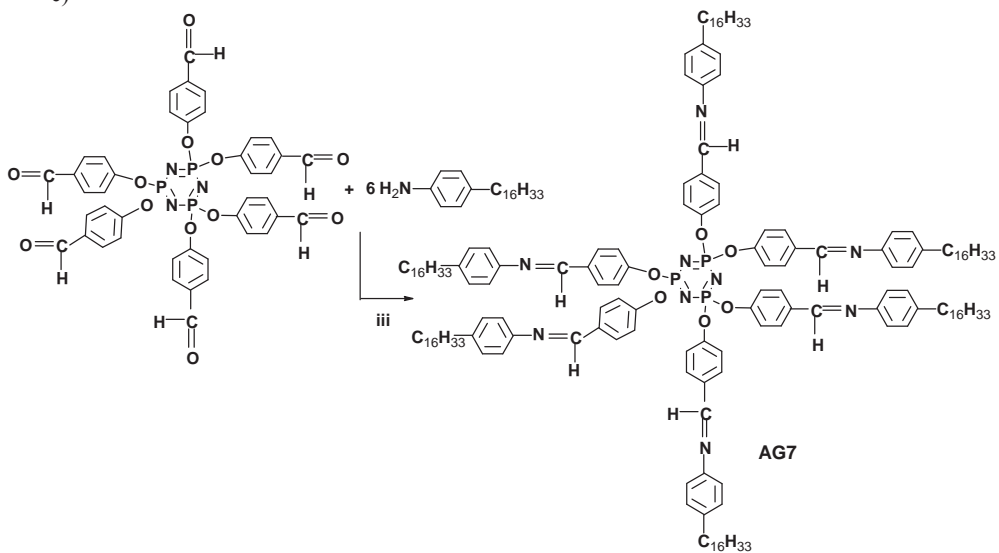
a)

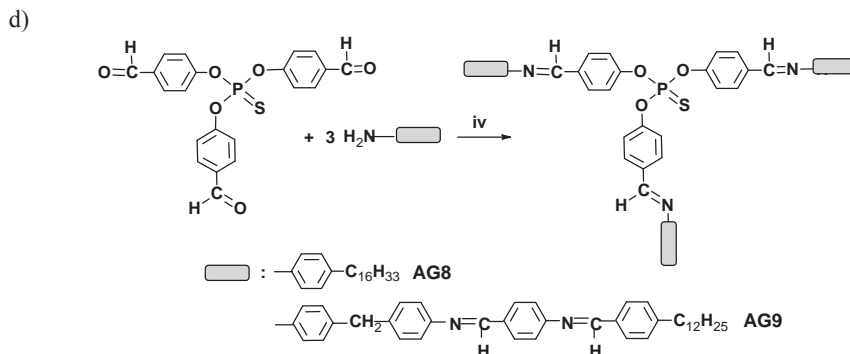


b)



c)





Rys. 27. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna azometin gwiazdzystych:

a) AG1-AG3, i: NMP, 25°C, 5 dni, b) AG4-AG6, ii: dichloroetan, PTS, 80°C, 8h, c) AG7, iii: CHCl_3 , PTS, 60°C, 312 h, N_2 , d) AG8-AG9, iv: CHCl_3 , PTS, 60°C, 60 h (lub 72 h dla AG9), N_2

W celu oceny wpływu zarówno rdzenia jak i łańcuchów końcowych zbadano cztery serie azometin gwiazdzystych. Dodatkowo badano wpływ obecności dodatkowych wiązań iminowych ($\text{HC}=\text{N}$ -) na właściwości ciekłokrystaliczne azometin gwiazdzystych.

Badania metodą DSC

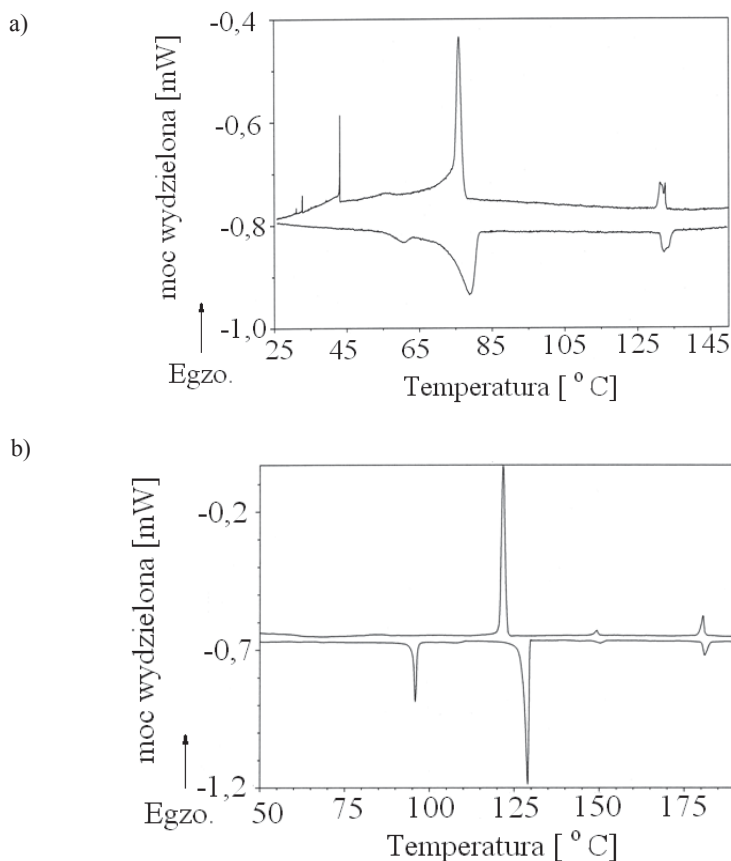
Otrzymane wyniki badań DSC dla azometin gwiazdzystych przedstawiono w tabeli 8. Właściwości ciekłokrystaliczne wykazywały azometiny gwiazdziste AG1, AG3, AG7-AG9 (rys. 27) [65, 69]. Dla imin AG2 i AG4-AG6 (rys. 27) nie obserwowano przejść międzyfazowych [65, 75]. Przejścia fazowe są dla wszystkich przebadanych azometin gwiazdzystych przejściami odwracalnymi występującymi zarówno podczas ogrzewania jak i chłodzenia.

TABELA 8

Temperatury przejść fazowych oraz wartość entalpii azometin gwiazdzystych

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g], DSC
AG1	60,5 (0,7), 79,3 (10,3), 132,9 (1,6)
AG2	63,5 (21,3), 77,3 (138,1)
AG3	101,9 (13,1), 109,5 (6,3)
AG4	44,9 (13,1), 48,2 (11,9), 70,2 (29,5)
AG5	26,5 (43,2), 44,4 (22,1), 56,8, 63,2 (27,1)
AG6	36,5 (3,0), 78,1 (2,6), 83,5 (2,6), 93,7 (10,3)
AG7	95,8 (3,8), 128,9 (13,6), 150,7 (0,3), 181,0 (1,13)
AG8	35,7 (37,0), 39,7 (28,9), 61,8 (29,5)
AG9	79,3 (38,8), 147,7 (3,5), 172,5 (2,0)

Przykładowe termogramy DSC dla azometin gwiaździstych AG1 i AG7 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania przedstawiono na rysunku 28.



Rys. 28. Termogramy DSC azometin:

a) AG1 i b) AG7 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania związku z szybkością $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Otrzymane azometiny typu AG wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie $62 - 181^{\circ}\text{C}$ w zależności od budowy chemicznej. Na uwagę zasługuje stosunkowo niska temperatura topnienia azometin gwiaździstych (oprócz AG3 i AG7) obserwowana w zależności od budowy chemicznej związku w zakresie $27 - 79^{\circ}\text{C}$. Najniższą wartość temperatury topnienia obserwowano dla azometiny AG5 z rdzeniem trójfenoiloaminowym i końcowymi łańcuchami $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ (rys. 27). Natomiast najwyższą wartość temperatury topnienia wykazywała azometyna AG7 zawierająca w swojej budowie rdzeń cyklotrifosfazenowy (rys. 27). Dla azometiny AG7 na krzywej grzania i chłodzenia w zakresie temperatur $50-190^{\circ}\text{C}$ występują cztery piki egzotermiczne (rys. 28b), aczkolwiek pewnego rodzaju anomalie obserwowano dla piku w zakresie temperatur $80-96^{\circ}\text{C}$. Dla azo-

metyny AG7 obserwowano podczas ogrzewania w temperaturze 95,8°C wyraźny pik endotermiczny (rys. 28b) związany z przejściem kryształu w mezofazę 1. Wartość entalpii w tym procesie wynosi 3,8 J/g. Na krzywej chłodzenia pik egzotermiczny obserwowano przy temperaturze 84,1°C, aczkolwiek jest on bardzo słabo widoczny. Wartość entalpii w tym procesie wynosi 0,5 J/g.

Analizując wpływ łańcucha fluorowanego na właściwości termiczne azometin gwiaździstych (AG1-AG3) otrzymanych z różnych aldehydów i tej samej aminy stwierdzono, że wprowadzenie łańcucha fluorowanego (pochodzącego od użytego do syntezy aldehydu) wpływa na podwyższenie temperatury izotropizacji. Z kolei wprowadzenie łańcucha alifatycznego powoduje, iż związek AG2 prawdopodobnie ze względu na nieodpowiedni stosunek długości do średnicy cząsteczki nie wykazuje właściwości ciekłokrystalicznych, a jedynie krystalizuje w postaci sferulitów przedstawionych na rysunku 29b [65]. Z kolei wprowadzenie pierścieni fenyłowych, jako grup końcowych do cząsteczki iminy AG3 wpływa na obniżenie zarówno temperatury topnienia jak i izotropizacji w porównaniu z iminą AG1. To anomalne zachowanie może być spowodowane różnym sposobem ułożenia molekuł przestrzennie [65].

Analizując wpływ rodzaju rdzenia na właściwości termiczne azometin gwiaździstych zaobserwowano, iż obecność rdzenia cyklotrifosfazenowego w AG7 (rys. 27) wpływa na wzrost temperatury izotropizacji i liczbę przejść międzyfazowych w porównaniu z iminą AG8 posiadającą, jako rdzeń ugrupowanie tiofosforylowe (rys. 27). Obserwowano także podwyższenie się temperatury izotropizacji oraz wzrost liczby przejść międzyfazowych imin wraz ze wzrostem długości łańcucha końcowego oraz wraz ze zwiększeniem liczby wiązań iminowych w cząsteczce iminy gwiaździstej AG9 w porównaniu do azometyny AG8 (rys. 27). Azometyny gwiaździste AG4-AG6 z rdzeniem trójfenyloaminowym nie wykazywały właściwości ciekłokrystalicznych [75].

Badania za pomocą POM

Temperatury przejść fazowych wraz z rodzajem fazy obserwowane dla azometin gwiaździstych za pomocą mikroskopu POM przedstawiono w tabeli 9.

TABELA 9

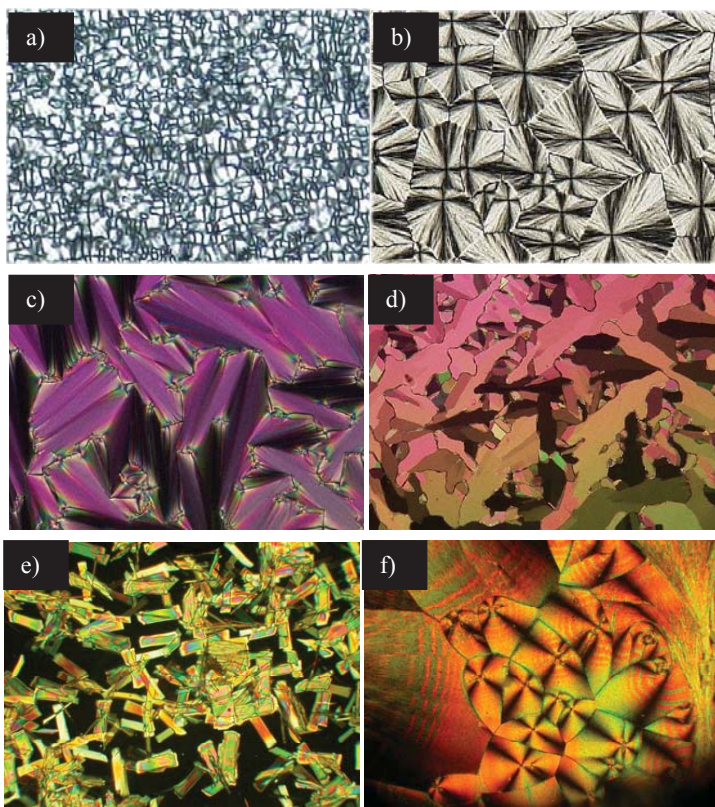
Temperatury przejść fazowych wraz z rodzajem fazy obserwowane dla azometin gwiaździstych za pomocą mikroskopu POM

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] wraz z rodzajem fazy, POM
AG1	I 140, Sm A 139, Kr < 78
AG3	I 115, SmX 104, Kr < 100
AG7	I 181, SmA 150, Kol _{pr} 122, Kr < 122
AG8	I 62, SmC 32, Kr < 31,
AG9	I 173, SmC 148, SmF (J) 72 Kr < 72

Otrzymane azometyny gwiaździste wykazywały fazy smektyczne (AG1, AG3, AG8 i AG9) lub fazę smektyczną i kolumnową (AG7). W zależności od budowy chemicznej iminy były to fazy SmA, SmC, SmF (lub J) lub SmX. Dla azometin AG1 i AG3

otrzymanych z tris(2-aminoetylo)aminy oraz AG8 otrzymanej z tris(4-formylofenoksy) tiofosforu i 4-heksadecyloaniliny (rys. 27) obserwowano tylko jeden rodzaj smektyka. Tylko dla iminy AG7 z rdzeniem cyklotrifosfazenowym obserwowano oprócz fazy SmA także fazę kolumnową (KoI_{pr}). Azometiny gwiaździste z rdzeniem trójfenyloaminowym (AG4-AG6) nie wykazywały właściwości ciekłokrystalicznych. Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla wybranych azometin gwiaździstych na rysunku 29.

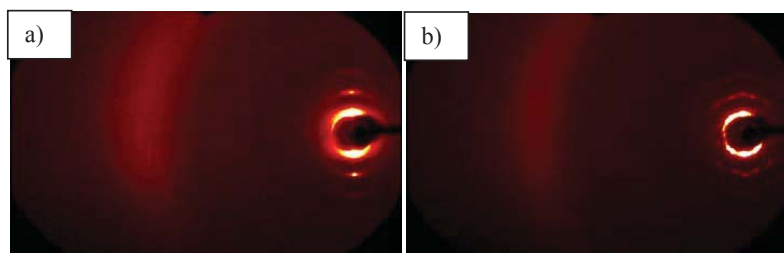
Dla otrzymanych imin gwiaździstych obserwowano tekstury konfokalne bądź smugowe. Dla smektyków kryształopodobnych SmF (lub J) obserwowano teksturę mozaikową. Dla związku AG7 na rysunku 29c-d obserwuje się istnienie fazy SmA z teksturą wachlarzową (z ang. *smooth fans*) i fazy kolumnowej prostokątnej. Dla azometiny AG2 oraz azometin AG4-AG6 (rys. 29) jak wykazały badania DSC i POM obserwowano przejścia typu ciecz-kryształ. Obserwacje potwierdzono wykonując badania rentgenograficzne WAXS i SAXS [75].



Rys. 29. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla: a) AG1 (110°C), b) AG2 (60°C), c) AG7, (170°C), d) AG7 (135°C), e) AG4 (42°C) i f) AG6 (83°C) (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

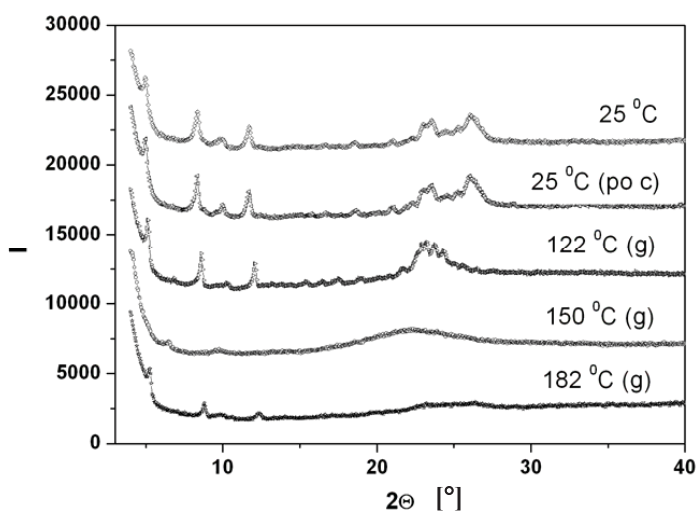
Badania strukturalne

Dla iminy gwiazdziej AG7 wykonane pomiary rentgenograficzne potwierdziły obserwowaną za pomocą DSC i POM sekwencję przejść fazowych: I–SmA–Kol_{pr}–kryształ. Diagramy 2-D WAXS dla azometyny gwiazdziej AG7 przedstawiono na rysunku 30.



Rys. 30. Diagramy 2-D WAXS dla związku AG7
a) SmA (170°C) i b) faza kolumnowa (140°C)

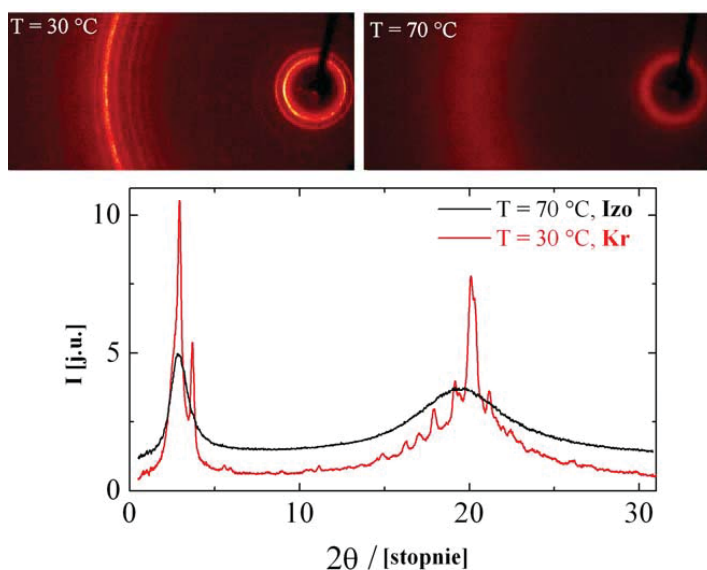
Dodatkowo na rysunku 31 przedstawiono szerokokątowe dyfraktogramy WAXS azometyny AG7 w zakresie $2\theta = 2 - 40^\circ$. Widoczne jest sześć głównych pików dyfrakcyjnych przy $2\theta = 4,92; 8,29; 11,72; 22,97$ i $23,46$ oraz $2,24^\circ$ których położenie katowe zmienia się wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 31. Szerokokątowe dyfraktogramy WAXS azometyny gwiazdziej AG7 w zakresie temperatur 25-182°C
(g: ogrzewanie, c: chłodzenie)

Pik dyfrakcyjny obserwowany przy $2\theta = 4,92^\circ$ w temperaturze 25°C zmienia położenie katowe w kierunku wyższych wartości 2θ ($5,09^\circ$) w temperaturze 122°C . Dalsze ogrzewanie azometyny AG7 od 122°C do 182°C spowodowało zanik tego pik dyfrakcyjnego. Piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 8,29$ i $11,72^\circ$ wraz ze wzrostem temperatury do 122°C zmieniały położenie katowe w kierunku wyższych wartości 2θ ($8,62$ i $12,06^\circ$). Dalsze ogrzewanie próbki powoduje zanik obu pików dyfrakcyjnych. Piki dyfrakcyjne obserwowane przy $2\theta = 22,97$ i $23,46^\circ$ w temperaturze 25°C zmieniają położenie katowe w kierunku wyższych wartości 2θ ($23,13$ i $23,63^\circ$) w temperaturze 122°C . Natomiast pik dyfrakcyjny obserwowany w temperaturze 25°C przy $2\theta = 26,24^\circ$ ulega podczas ogrzewania związku do 122°C przesunięciu w kierunku niższych wartości 2θ ($24,39^\circ$). Dalsze ogrzewanie azometyny AG7 od 122°C do 182°C spowodowało zanik pików dyfrakcyjnych. Przemiany fazowe są przemianami odwracalnymi występującymi zarówno podczas ogrzewania jak i chłodzenia związku AG7.

Badania rentgenograficzne WAXS/SAXS azometin gwiaździstych AG4-AG6 zawierających, jako rdzeń trójfenyloaminę wykazały wbrew oczekiwaniom brak właściwości ciekłokrystalicznych, a jedynie przejścia typu kryształ-ciecz [75]. Dyfraktogramy WAXS/SAXS azometyny gwiaździstej AG4 przedstawiono na rysunku 32.



Rys. 32. Dyfraktogramy 2-D SAXS/WAXS azometyny AG4

Podsumowanie

Azometyny gwiaździste omówione w tej części pracy wykazują zróżnicowane właściwości ciekłokrystaliczne zależnie od ich budowy. Azometyny zawierające ugrupowanie trójfenyloaminowe w charakterze rdzenia w ogóle nie wykazują właściwości ciekłokrystalicznych (AG4 ÷ AG6), jak i azometyna z rdzeniem tris(2-aminoetylo)aminowym i końcowym łańcuchem alifatycznym (AG2). Wprowadzenie do azometyny z rdzeniem tiofosforylowym (AG8) ugrupowania z dodatkowym wiązaniem iminowym (AG9)

wpływa na wzrost temperatury izotropizacji i zwiększenie liczby mezofaz. Natomiast wprowadzenie ugrupowania cyklotrifosfazenowego (AG7), jako rdzenia, prowadzi do zwiększenia temperatury izotropizacji i liczby mezofaz w porównaniu z azometinami z rdzeniem tiofosforylowym (AG8). Podczas gdy azometyna gwiaździsta z rdzeniem tris (2-aminoetylowym) zakończona łańcuchami alifatycznymi ($-\text{OC}_{18}\text{H}_{38}$) nie wykazuje właściwości ciekłokrystalicznych to wprowadzenie w jej skład łańcucha fluorowanego (AG1) lub bifenyłu (AG3) prowadzi do wygenerowania właściwości ciekłokrystalicznych. Analogicznie jak dla azometin niesymetrycznych i symetrycznych obecność łańcucha fluorowanego (AG1) powoduje wzrost temperatury izotropizacji, która jest wyższa w porównaniu z azometiną zakończoną grupą bifenyłową (AG3).

3.5. Dendrymery z wiązaniami azometinowymi

Dendrymery z wiązaniami iminowymi otrzymano stosując dendrymery zakończone grupami aldehydowymi o generacji 1-5 i aminy o budowie liniowej [69]. Zazwyczaj dendrymery są otrzymywane metodą zbieżną lub rozbieżną [190-192]. Do syntezy dendrymerów D i CD zastosowano metodę rozbieżną (rys. 33). Otrzymano dwie grupy dendrymerów: 1) dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym (D) i 2) dendrymery z rdzeniem cyklotrifosfazenowym (CD). Budowę chemiczną otrzymanych dendrymerów generacji pierwszej przedstawiono na rysunku 33.

Otrzymane dendrymery oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako eluent mieszaninę octanu etylu i heksanu w stosunku objętościowym 1/9 [69]. Sumarycznie otrzymano sześć dendrymerów z rdzeniem tiofosforylowym o generacji 1-5 (D1-D5 i D1a) oraz trzy dendrymery z rdzeniem cyklotrifosfazenowym o generacji 1-3 (CD1-CD3). Dendrymery typu D i CD zawierały w swojej budowie chemicznej wiązania iminowe, azynowe oraz grupy tiofosforylowe (P=S) lub ugrupowania cyklotrifosfazenowe (-N=P-). Otrzymane dendrymery w zależności od generacji zawierały różną liczbę wiązań azometinowych. Dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym (D) zawierały od 6 do 96 grup azometinowych. Dendrymer D1a zawierał 18 grup iminowych zaś dendrymer D1 sześć wiązań azometinowych (rys. 33a). Dendrymer generacji drugiej (D2) zawierał 12 grup azometinowych, a dendrymery D3, D4 i D5 posiadały odpowiednio 24, 48 i 96 grup iminowych. Z kolei dendrymery z rdzeniem cyklotrifosfazenowym (CD) zawierały w swej budowie chemicznej od 12 do 48 grup HC=N- (CD1: 12, CD2: 24 i CD3: 48).

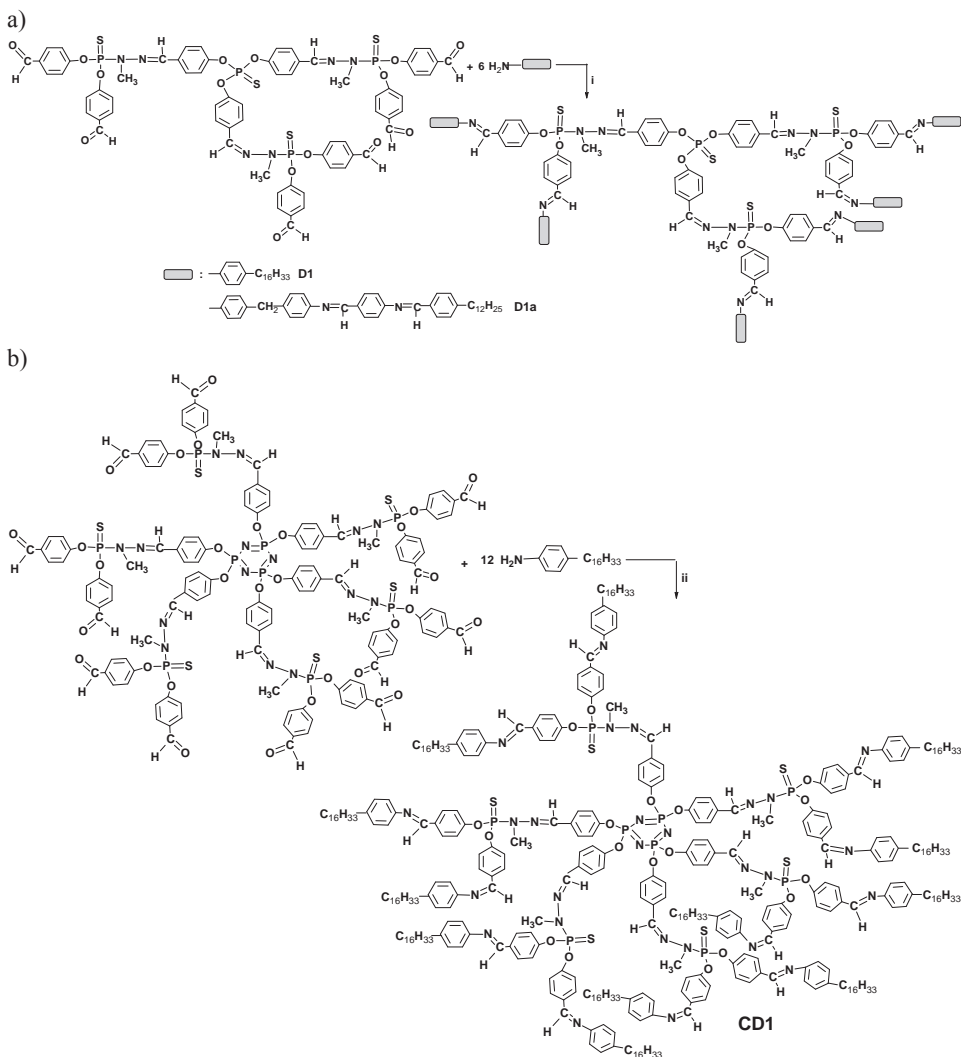
Liczbę generacji dendrymeru określa się symbolem G_n . W tabeli 10 przedstawiono wyliczone wartości liczby grup peryferyjnych (z ang. *number of peripheral groups per volume unit* ($Z=N_c \times N_b^{G_n}$)), i liczbę rozgałęzień (z ang. *number of junctions* ($J=N_c \times [(N_b^{G_n}-1)/(N_b-1)]$)), N_c : wielokrotność rdzenia (z ang. *multiplicity of the core*), N_b : stopień rozgałęzienia (z ang. *degree of branching*) dla dendrymerów z rdzeniem tiofosforylowym [69].

TABELA 10

Wybrane parametry strukturalne dendrymerów z rdzeniem tiofosforylowym

Oznaczenie	Masa molowa (obliczona) [g/mol]	G_n	Z	J
AG8	1324,99	G_0	3	0
D1	3220,54	G_1	6	3
D2	7011,62	G_2	12	9
D3	14593,73	G_3	24	21
D4	29758,21	G_4	48	45
D5	60086,99	G_5	96	93

G_n : generacja dendrymeru, Z: liczba grup peryferyjnych, J: liczba rozgałęzień



Rys. 33. Schemat reakcji otrzymania i budowa chemiczna dendrymerów generacji pierwszej:

a) D1, D1a, i: CHCl_3 , PTS, 60°C , 90 h, (dla D1a 120 h), b) CD1, ii: CHCl_3 , PTS, 60°C , 384 h

Badania metodą DSC i POM

Wyniki badań przeprowadzonych metodą DSC dla dendrymerów z wiązaniami azometinowymi przedstawiono w tabeli 11. Otrzymane dendryмеры typu D wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie $50,6 - 69,8^\circ\text{C}$ w zależności od generacji dendrymeru [69]. Wraz ze wzrostem generacji od 1 do 3 następował spadek temperatury izotropizacji dendrymeru (tab. 11). Dla D4 i D5 obserwowano nieznaczny wzrost temperatury izotropizacji. Obserwowano anomalną wartość entalpii dla dendrymerów D3-D5 (tab. 11) powyżej 100 J/g . Wytlumaczeniem tego faktu jest prawdopodobnie występujący rodzaj mezofazy kryształopodobnej. Dodatkowo dendryмеры D3-D5 wykazują dużą masę

molową (tab. 10), czyli pomimo swojej regularności strukturalnej mogą zachowywać się jak skłębione łańcuchy polimerowe, których samoorganizacja (uporządkowanie) prawdopodobnie zachodzi dłużej niż w dendrymerach generacji pierwszej i drugiej.

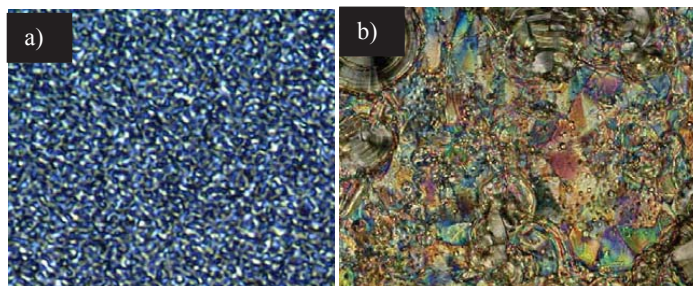
TABELA 11

Temperatury przejść fazowych oraz wartość entalpii dla dendrymerów

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g], DSC
D1*	42,4 (55,1), 47,9 (16,2), 69,8 (3,5)
D1a [#]	78,8 (12,9), 132,0, 147,6 (1,9), 166,9 (0,1)
D2*	38,4 (1,1), 40,4 (1,9), 44,8 (3,8), 50,7 (49,8)
D3**	39,1 (0,7), 48,5, 50,6 (106,5)
D4***	36,8 (4,9), 49,8, 51,0 (121,4)
D5****	45,7 (8,0), 51,1, 51,4 (124,2)
* 0,25°C/min., ** 0,50°C/min., *** 0,05°C/min., **** 0,01°C/min., [#] 0,40°C/min.	
CD1 ^a	54,8, 64,5 (12,7), 75,7 (0,6), 135,4 (0,2), 155,4 (0,1)
CD2 ^a	47,8 (16,6), 58,2 (0,4), 73,3 (2,6), 109,9 (0,5)
CD3 ^b	30,7, 36,9, 41,9 (12,2), 70,4 (2,8), 104,9 (1,2)
^a 4°C/min., ^b 2,5°C/min.	

Dla wszystkich dendrymerów wraz ze wzrostem generacji wymagany był coraz dłuższy czas wygrzewania w temperaturze przejścia fazowego w celu wygenerowania mezofazy. Dla dendrymerów typu CD obserwowano znacznie wyższe temperatury izotropizacji oraz obniżanie się ich wartości wraz ze wzrostem generacji dendrymeru (tab. 11) [69].

Wprowadzenie dodatkowych wiązań iminowych (pochodzących od użytej do syntezy aminy AM1, rys. 13) wpływa na podwyższenie temperatury izotropizacji dendrymeru D1a w porównaniu z dendrymerem D1. Analizując wpływ rodzaju rdzenia na właściwości termiczne dendrymerów zaobserwowano, iż obecność rdzenia cyklotrifosfazanowego wpływa na wzrost temperatury izotropizacji i liczbę mezofaz w porównaniu z dendrymerami posiadającymi, jako rdzeń ugrupowanie tiofosforylowe (tab. 11). Dendrymery typu D i CD wykazywały fazę smektyczną, przy czym wraz ze wzrostem generacji dendrymeru zaobserwowanie charakterystycznej tekstury powiązane było



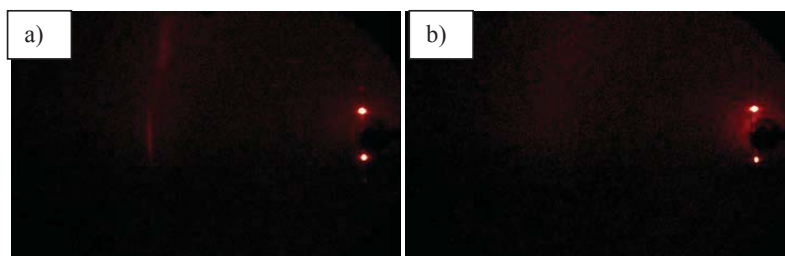
Rys. 34. Zdjęcia wykonane za pomocą POM dla dendrymerów:

a) D1 (43°C) i b) D1a (120°C) (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

z coraz dłuższym czasem wygrzewania dendrymeru w temperaturze przejścia fazowego [69]. Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla wybranych dendrymerów na rysunku 34.

Badania strukturalne

Dla dendrymeru D1a za pomocą pomiarów WAXS/SAXS potwierdzono obserwowaną za pomocą DSC i POM sekwencję przejść fazowych (rys. 35). Rysunek 35a przedstawia dyfraktogram 2-D WAXS dendrymeru D1a otrzymany w temperaturze 140°C. Punktowe sygnały niskokątowe wskazują na zorientowaną fazę smektyczną, zaś układ sygnałów wysokokątowych świadczy o obecności fazy SmJ. Wraz ze wzrostem temperatury do 155°C zaobserwowano dla dendrymeru D1a mezofazę SmC.



Rys. 35. Dyfraktogramy 2-D WAXS dendrymeru D1a:
a) SmJ i b) SmC

Podsumowanie

Analiza właściwości ciekłokrystalicznych dendrymerów prowadzi do następujących wniosków: (i) obecność rdzenia cyklotrifosfazenowego (CD1 ÷ CD3) wpływa na wzrost temperatury izotropizacji i liczby mezofaz w porównaniu z dendrymerami zawierającymi, jako rdzeń ugrupowanie tiofosforylowe (D1 ÷ D3), (ii) wprowadzenie ugrupowania z dodatkowymi wiązaniami iminowymi i trzema pierścieniami fenyłowymi powoduje wzrost temperatury izotropizacji i zwiększenie liczby mezofaz (D1 ÷ D1a), (iii) dla dendrymerów generacji pierwszej (G_1) zarówno z rdzeniem cyklotrifosfazenowym jak i tiofosforylowym (D1, CD1) obserwowano najwyższą wartość temperatury izotropizacji w porównaniu z dendrymerami wyższej generacji, (iv) wraz ze wzrostem generacji zaczynając od G_2 nie obserwowano znaczących różnic w wartościach temperatury izotropizacji.

3.6. Poliazometyny

Poliazometyny (PAZ) otrzymano metodą polikondensacji w tzw. stopie, bez użycia katalizatora i rozpuszczalnika [73-74]. Budowę chemiczną otrzymanych poliazometin przedstawiono na rysunku 36.

wierające grupy estrowe (PAZ1-PAZ5) charakteryzowały się wartością polidispersyjności poniżej 2 i wartością M_w w zakresie 12-42 kDa (tab. 12).

Badania metodą DSC i POM

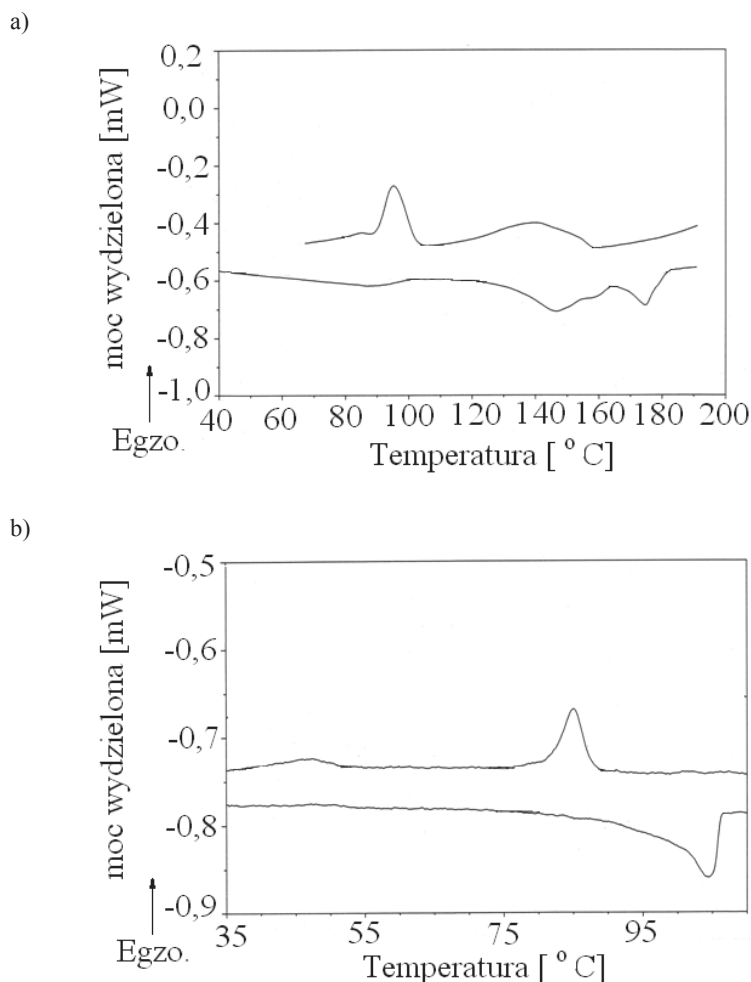
W celu oceny wpływu budowy poliazometyny na właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanych polimerów zbadano 9 poliazometin zawierających grupy winylowe (PAZ3, PAZ6), tiofenowe (PAZ1, PAZ8), fenyłowe (PAZ4, PAZ5), trójfenyloaminowe (PAZ9) bądź karbazolowe (PAZ2) w łańcuchu głównym (rys. 36). Otrzymane wyniki badań DSC dla poliazometin przedstawiono w tabeli 13.

TABELA 13

Temperatury przemian fazowych oraz wartość entalpii polimerów wraz z wartością temperatury zeszklenia (T_g)

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g], DSC	T_g [°C], DSC
PAZ1*	86,9 (6,2), 146,3 (18,8), 175,0 (7,8)	25
PAZ2	Brak LC	5
PAZ3**	53,8 (0,5), 104,5 (16,8)	14
PAZ4***	47,2 (2,7), 91,0 (6,2), 193,3 (3,1)	-13
PAZ5****	20,3 (1,7), 31,4 (1,0), 69,8 (0,7)	-5
*1°C/min, ** 0,25°C/min, *** 1,2°C/min, **** 2°C/min		
PAZ6*	35,4 (0,3), 51,2, 54,9 (10,1), 164,6 (2,8)	-118
PAZ7	15,8 (0,7), 82,2 (1,1)	-109
PAZ8	19,9 (0,3), 125,7 (0,8)	-108
PAZ9	4,8 (0,2), 85,9 (3,3)	-112
*3°C/min		

Przykładowe termogramy DSC dla PAZ1 i PAZ3 rejestrowane podczas ogrzewania i chłodzenia przedstawiono na rys. 37. Spośród otrzymanych polimerów tylko polimer PAZ2 zawierający w swej budowie ugrupowanie karbazolowe (rys. 36) nie wykazywał właściwości ciekłokrystalicznych, prawdopodobnie ze względu na nieodpowiedni stosunek długości do średnicy polimeru [73]. Otrzymane poliazometiny wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie 69,8 – 193,3°C w zależności od budowy chemicznej polimeru. Najniższą wartość temperatury izotropizacji wykazywał polimer PAZ5 zawierający boczne łańcuchy alkoksylowe, a najwyższą polimer PAZ4 otrzymany z dialdehydu tereftalowego (rys. 36) [73]. Na uwagę zasługują stosunkowo niskie wartości temperatury zeszklenia (T_g) polimerów obserwowane w zależności od budowy chemicznej związku w zakresie -118°C (PAZ6) – +25°C (PAZ1) [73]. Wprowadzenie łańcuchów alifatycznych, jako podstawników bocznych w PAZ5 wpłynęło na obniżenie temperatury izotropizacji w porównaniu z PAZ4. Także polimer PAZ1 zawierający ugrupowania tiofenowe oraz polimer PAZ3 posiadający w swej budowie ugrupowania winylowe (rys. 36) wykazywał niższe wartości temperatury izotropizacji w porównaniu z polimerem PAZ4 (tab. 13) [73].



Rys. 37. Termogramy DSC poliazometin

- a) PAZ1 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania związku z szybkością $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$
i b) PAZ3 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania związku z szybkością $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Poliazometyny z wiązaniami siloksanowymi PAZ6-PAZ9 (rys. 36) zostały otrzymane w celu polepszenia ich właściwości przetwórczych (rozpuszczalności) [74]. Aczkolwiek nie udało się zrealizować tego zamierzenia. Polimery z ugrupowaniami siloksanowymi (PAZ6-PAZ9) były w odróżnieniu od poliazometin PAZ1-PAZ5 nierozpuszczalne w THF, ale wykazywały rozpuszczalność w chloroformie. Analizując wpływ ugrupowań siloksanowych obecnych w poliazometinach PAZ6-PAZ9 na ich właściwości termiczne zaobserwowano, iż wartość temperatury zeszklenia (T_g) polimerów z wiązaniem siloksanowym jest znacznie niższa w porównaniu z wartością temperatury zeszklenia poliazometin nie zawierających tych ugrupowań (PAZ1-PAZ5) (tab. 13) [76]. Aczkolwiek, należy zaznaczyć, iż na wartość temperatury zeszklenia otrzymanych poli-

merów duży wpływ ma masa molowa związku. Można tylko przypuszczać, iż polimery PAZ6-PAZ9 posiadają wyższą masę molową, lub też ze względu na oddziaływania międzyłańcuchowe nie wykazywały rozpuszczalności w THF. Dodatkowo obserwowano wpływ wiązań siloksanowych na wartość temperatury topnienia i izotropizacji polimerów. Zaobserwowano niejednoznaczny wpływ obecności wiązania siloksanowego na wartość temperatury izotropizacji. Tylko dla poliazometiny PAZ6 (rys. 36) obserwowano wzrost wartości temperatury izotropizacji w porównaniu z polimerem PAZ3. Dodatkowo obecność wiązania siloksanowego wpłynęła na wygenerowanie właściwości ciekłokrystalicznych poliazometiny PAZ7 w porównaniu z PAZ2 (rys. 36) niewykazującej przejść międzyfazowych. Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla wybranych polimerów na rysunku 38. Dla otrzymanych poliazometin obserwowano stosunkowo wąski zakres mezofazy.



Rys. 38. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla poliazometin:

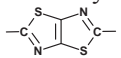
a) PAZ3 (55°C), b) PAZ4 (140°C) i c) PAZ5 (30°C)
(związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)


Poliazometiny PAZ3 i PAZ5 otrzymane z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) oraz PAZ6-PAZ9 otrzymane z diaminy z ugrupowaniami siloksanowymi wykazywały fazę nematyczną [73-74]. Tylko dla polimeru PAZ4 otrzymanego z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) i dialdehydu tereftalowego obserwowano fazę SmA z teksturą konfokalną (rys. 38) [73]. Polimer PAZ6 z ugrupowaniami siloksanowymi i wiązaniami winylowymi wykazywał fazę nematyczną podobnie jak poliazometina PAZ3 otrzymana z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) i dialdehydu z wiązaniami winylowymi [73-74].

Podsumowanie

Krótkie podsumowanie właściwości ciekłokrystalicznych badanych poliazometin można przedstawić następująco: (i) wprowadzenie pierścienia tiofenowego do PAZ z łańcuchem alifatycznym wpływa na obniżenie temperatury izotropizacji i zmianę rodzaju mezofazy w porównaniu z PAZ zawierającą pierścień fenyłowy (PAZ1 i PAZ4, odpowiednio), (ii) obecność bocznych łańcuchów alifatycznych również wpływa na obniżenie temperatury izotropizacji, przy równoczesnej redukcji zakresu mezofazy (PAZ5), (iii) wzrost temperatury izotropizacji przy wprowadzeniu ugrupowania siloksanowego w łańcuchu głównym obserwowano wyłącznie dla PAZ6, (iv) natomiast dla PAZ7 ÷ PAZ9 nie miało to wpływu na temperaturę izotropizacji, ale wpłynęło na obniżenie temperatury zeszklenia.

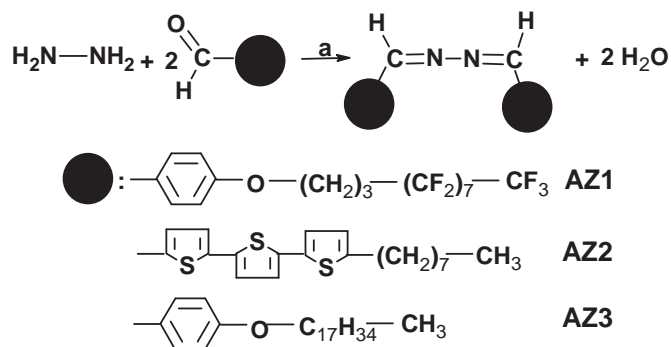
4. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH AZYN, BISTIAZOLI, DIIMIDÓW I POLIIMIDÓW

W tej części pracy omówiono związki organiczne o właściwościach ciekłokrystalicznych zawierające wiązania azynowe ($-C=N-N=C-$), tiazolotiazolowe () lub

imidowe (). Właściwości ciekłokrystaliczne azometin i poliazometin porównano z właściwościami azyn, bistiazoli, diimidów i poliimidów. Celem tego porównania było wykazanie celowości wbudowywania określonych ugrupowań chemicznych dla konkretnych zastosowań praktycznych.

4.1. Azyny

Azyny o właściwościach ciekłokrystalicznych były badane ze względu na możliwość ich wykorzystania w wyświetlaczach LCD typu TN (ang. *twisted-nematic*) [243-251]. Wei [250] otrzymał azyny z grupami estrowymi i końcowymi łańcuchami alifatycznymi ($n = 3-7$) i alkoksylowymi ($n = 2-6$). Otrzymane związki wykazywały mezofazy SmA i N. Budowę chemiczną azyn otrzymanych w niniejszej pracy metodą kondensacji w roztworze przedstawiono na rysunku 39 [67].



Rys. 39. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna azyn, a: 1,2-dichloroetan, 25°C, 24 h

Badania metodą DSC

Właściwości ciekłokrystaliczne azyn określone za pomocą metody DSC zebrano w tabeli 14.

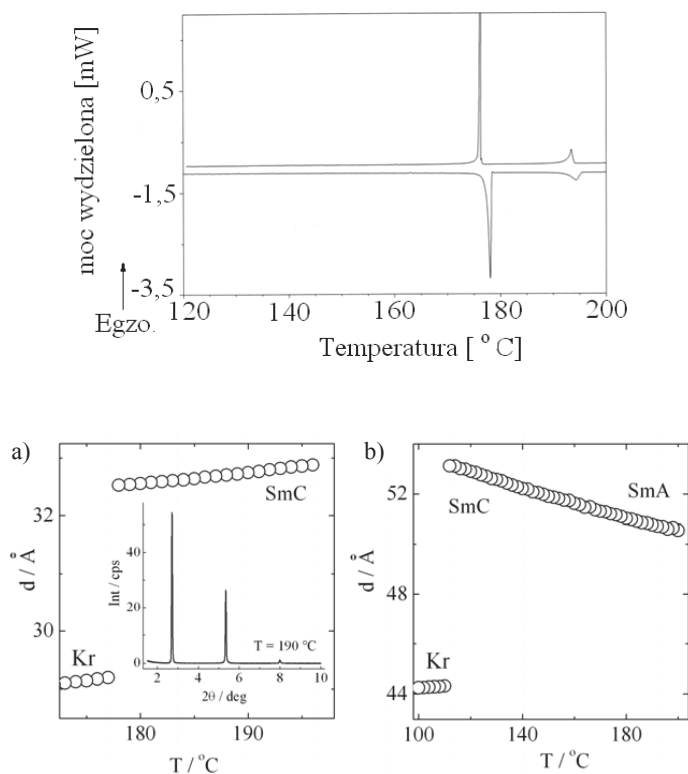
TABELA 14

Temperatury przejść fazowych oraz wartość entalpii azyn

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g], DSC	
	ogrzewanie	chłodzenie
AZ1*	178,1 (45,3), 194,3 (9,3)	176,3 (45,9), 193,4 (8,2)
AZ2**	166,7 (1,4), 180,5 (2,9), 216,2 (58,4), 225,1 (0,9)	166,5 (12,6), 212,5, 213,4 (43,1), 215,7 (1,0), 227,7 (1,0)
AZ3**	79,2 (3,7), 132,4 (30,4), 261,1 (2,8), 314,0 (0,1)	103,6 (24,8), 303,4 (5,6)

*ogrzewanie i chłodzenie 0,6°C/min., ** ogrzewanie i chłodzenie 1°C/min.

Przykładowe termogramy DSC dla AZ1 rejestrowane podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 0,6°C/min. przedstawiono na rysunku 40.



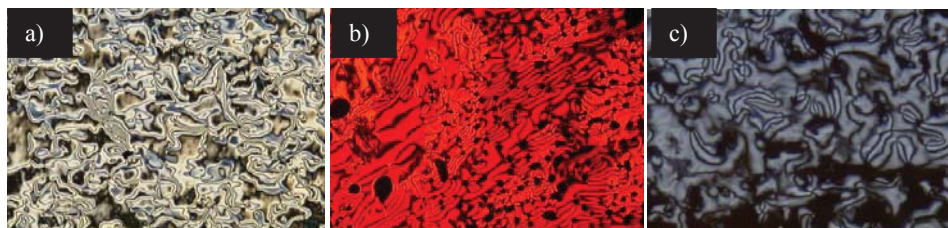
Rys. 40. Termogramy DSC azyny AZ1 rejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania związku z szybkością 0,6°C/min. wraz z zależnością grubości warstwy (smektycznej) od temperatury podczas chłodzenia związku AZ1 (a) i związku AZ3 (b) wraz z dyfraktogramem SAXS/WAXS dla AZ1 dla wartości $2\theta = 1-10^\circ$

Otrzymane azyny wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie 194 – 314°C w zależności od budowy chemicznej związku [67]. Najwyższą wartość temperatury izotropizacji zaobserwowano dla azyny AZ3 otrzymanej z 4-oktadecyloksybenzaldehydu. Natomiast najniższą wartość temperatury izotropizacji wykazywała azyna AZ1 zawierająca w swej budowie chemicznej łańcuchy fluorowane (rys. 39) [67]. Anomalne zachowanie azyn AZ1 i AZ3 może być spowodowane różnym sposobem przestrzennego ułożenia molekuł.

Dodatkowo badano wpływ grupy iminowej ($\text{HC}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{CH}$) i azynowej ($\text{HC}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}$) na właściwości ciekłokrystaliczne związków otrzymanych z tych samych aldehydów. Porównano następujące pary związków: AZ1 z AS10 i AS16, AZ2 z AS19 oraz AZ3 z ASB4 (rys. 15 i 39). Porównując azynę AZ1 z azometiną AS10 nie obserwowano różnic w wartości temperatury izotropizacji. Z kolei azometyna AS16 zawierająca łańcuch alkoksylowy oraz wiązania estrowe wykazywała o około 20°C niższą wartość temperatury izotropizacji w porównaniu z azyną AZ1. Podobną zależność obserwowano dla pary AZ2 i AS19 (rys. 15 i 39), aczkolwiek w tym wypadku różnica temperatur wynosiła około 50°C. Dla pary związków AZ3 i ASB4 różnica temperatur izotropizacji wzrosła do 189°C.

Badania za pomocą POM

Otrzymane azyny wykazywały fazy Sm lub N, przy czym zaobserwowano wpływ budowy azyny na rodzaj i zakres temperaturowy mezofazy [67]. Azyny AZ1 i AZ3 wykazywały mezofazę smektyczną (AZ1: SmC, AZ3: SmC i SmA), zaś azyna AZ2 wykazywała mezofazę nematyczną. Porównując wpływ wiązania azometinowego na rodzaj przejść międzyfazowych zauważono, iż obecność wiązania azynowego powoduje redukcję liczby lub zmianę rodzaju mezofazy. AZ1 wykazuje fazę SmC zaś azometyna symetryczna AS10 fazę SmA. Podobne zachowanie obserwowano dla pary AZ3 i ASB4. Z kolei azyna AZ1 w porównaniu z azometiną AS16, dla której obserwowano bogaty polimorfizm (SmA, SmC, SmF, SmE, SmX) wykazywała tylko mezofazę SmC. Podobne zachowanie obserwowano dla pary związków AZ2 i AS19 (rys. 15 i 39). Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego POM przedstawiono dla AZ1-AZ3 na rysunku 41.



Rys. 41. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla azyn:

a) AZ1 (185°C), b) AZ2 (216°C) i c) AZ3 (118°C)

(związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

Dla AZ1 obserwowano trzy rodzaje tekstury SmC: (1) tekstura smugowa, (2) tzw. "naturalna" tekstura smugowa i (3) tzw. "naturalna" tekstura smugowa wraz z teksturą konfokalną [67]. Dodatkowo azyna AZ1 wykazuje teksturę homeotropową podczas umieszczenia jej między dwoma szkiełkami mikroskopowymi [67]. Azyna AZ2 wykazywała cztery rodzaje tekstury nematycznej takie jak: (i) tzw. tekstura "nematyczne krople" występująca bardzo blisko temperatury izotropizacji związku, (ii) tekstura smugowa, (iii) tekstura marmurkowa i (iv) tekstura nitkowata [67]. Obecność przejść międzyfazowych w azynach potwierdzono w oparciu o przeprowadzone badania WAXS i SAXS (rys. 40) [67]. Dla obu azyn AZ1 i AZ3 obserwowano tylko współmierne sygnały w zakresie niskich kątów pochodzące od struktury lamelarnej. Jak przedstawiono na rysunku 40 grubość warstwy jest w niewielkim stopniu zależna od zmiany temperatury. Nieoczekiwanie, podczas chłodzenia związku AZ1, grubość warstwy zmniejsza się, zaś dla AZ3 zwiększa. Nie obserwowano w związku AZ3 widocznych zmian grubości warstwy podczas przemiany fazowej SmA-SmC.

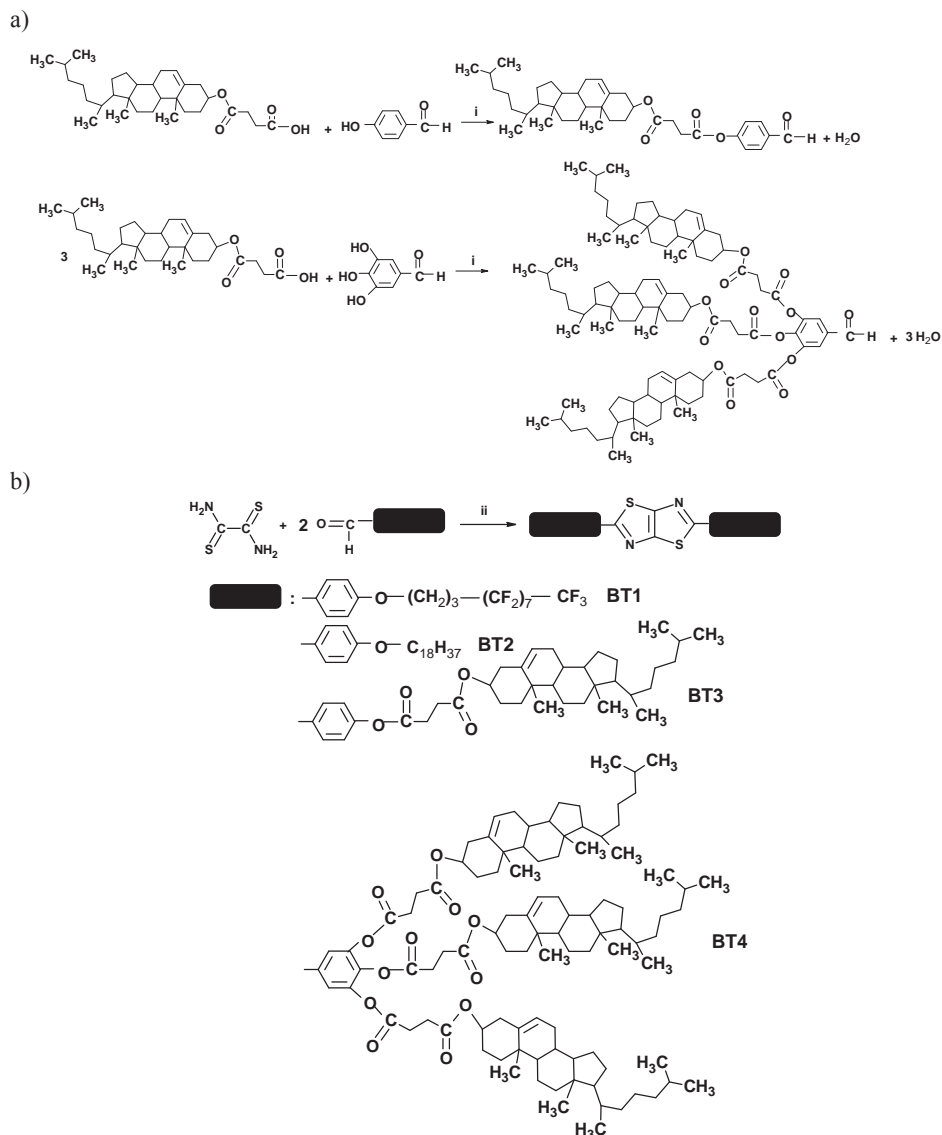
Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące azyn (AZ): (i) wprowadzenie łańcucha fluorowanego do AZ wpływa na obniżenie wartości temperatury izotropizacji (AZ1), (ii) obecność pierścieni tiofenowych w strukturze badanych AZ wpływa na wzrost wartości temperatury izotropizacji i zmianę rodzaju przejścia fazowego z SmC na N (AZ2), (iii) wprowadzenie ugrupowania azynowego wpływa na redukcję liczby przejść fazowych w porównaniu z azo-*metinami* symetrycznymi.

4.2. Bistiazole

Związki małowcząsteczkowe i polimery zawierające ugrupowania tiazolowe są bardzo interesujące ze względu na ich potencjalne zastosowania w optoelektronice [252-255]. Znane są także związki z grupą tiazolową wykazujące właściwości ciekłokrystaliczne [252, 256-258]. W niniejszej pracy bistiazole (tiazolotiazole) otrzymano metodą kondensacji ditioksamidu z aldehydem w roztworze 1,2-dichlorobenzenu jak przedstawiono na rysunku 42b. Syntezę bistiazoli z ugrupowaniami cholesterolowymi prowadzono w dwóch etapach otrzymując najpierw w wyniku reakcji estryfikacji mono- lub trójaldehyd z ugrupowaniami cholesterolowymi, które następnie kondensowano z ditioksamidem. Budowę chemiczną otrzymanych związków przedstawiono na rysunku 42.

Otrzymane związki oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując, jako eluent mieszaninę octanu etylu i heksanu w stosunku objętościowym 1/9.



Rys. 42. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna:

a) aldehydów z ugrupowaniami cholesterolowymi: i: 1,2-dichloroetan, DPTS (dimetyloamino-pirydyna + PTS), DCC (*N,N'*-dicykloheksylokarbodiimid), 25°C, 96 h (lub 200 h) i b) bistiazoli BT1-BT4, otrzymanych z kwasu rubeanowego (ditiokwasu), ii: 1,2-dichlorobenzen, 178°C, 72 h

Badania metodą DSC i POM

Otrzymane bistiazole wykazywały temperaturę izotropizacji w zakresie 200 – 265°C w zależności od budowy chemicznej cząsteczki bistiazolu. Porównując bistiazol BT2 z azometiną AS9 (rys. 15) obserwowano wpływ obecności wiązania azometino-

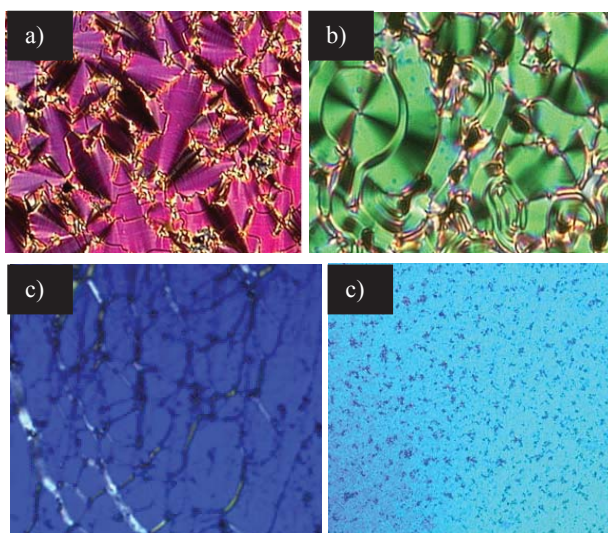
wego na wartość temperatury izotropizacji. Azometina AS9 wykazywała o około 17°C niższą wartość temperatury izotropizacji w porównaniu z bistiazolem BT2. Podobną zależność obserwowano dla pary związków BT1 i AS10 (rys. 15 i 42). Porównując wartość temperatury izotropizacji BT1 z temperaturą izotropizacji związków AS11 i AS12 zaobserwowano wpływ liczby pierścieni benzenowych na wartość temperatury izotropizacji. Znacznie wyższe temperatury wykazywały azometiny symetryczne AS11 i AS12 (rys. 15). Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 15.

TABELA 15

Temperatury przejść fazowych wraz z rodzajem fazy obserwowane dla bistiazoli

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] wraz z rodzajem fazy
AS9	I 186, SmC 185, SmF 150, SmG 145, Kr 51,5
BT1	I 224, SmC 222, Kr 192
BT2	I 203, N 201, SmC 200, SmI 121, Kr 119
BT3	I 267, SmA 265, SmB 225, Kr 192
BT4	I 219, N* 218, Kr 145

Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla bistiazoli na rysunku 43.



Rys. 43. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla:
 a) BT2 (120°C), b) AS9 (140°C) i c) BT4 (210°C i 200°C)
 (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

Otrzymane związki wykazywały mezofazy Sm i N lub nematyk chiralny (N*). Bistiazol BT1 wykazywał mezofazę smektyczną SmC, zaś związek BT2 otrzymany z 4-oktadecyloksybenzaldehydu (rys. 42) wykazywał mezofazę nematyczną i smektyczną SmC i SmI. Dla bistiazolu rozgałęzionego BT4, zawierającego sześć grup cholesterolowych (rys. 42) obserwowano fazę nematyczną chiralną (N*), w odróżnieniu od związku BT3 posiadającego dwa ugrupowania cholesterolowe i wykazującego fazy smektyczne A i B (tab. 15). Wstępne badania SAXS dla związku BT4 potwierdziły obserwowaną fazę nematyczną chiralną. W temperaturze 205°C obserwowano dwa maksima dyfrakcyjne ($d = 39,52 \text{ \AA}$ i $5,92 \text{ \AA}$). Wraz z obniżeniem temperatury do 190°C maksima ulegały niewielkiemu przesunięciu ($d = 40,56 \text{ \AA}$ i $5,79 \text{ \AA}$). W temperaturze 160°C obserwowano dwa maksima dyfrakcyjne ($d = 44,03 \text{ \AA}$ i $5,83 \text{ \AA}$).

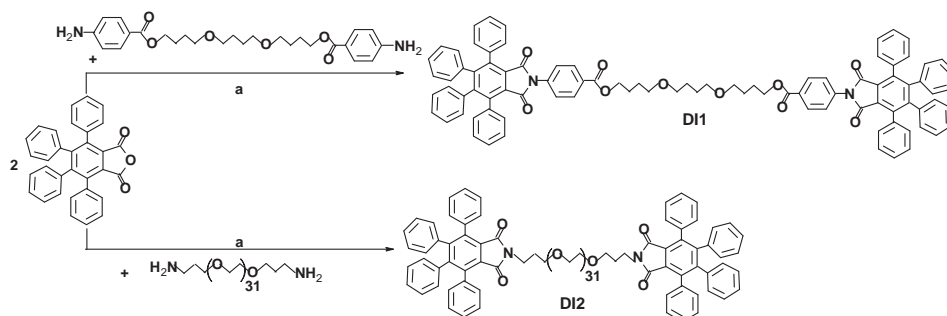
Podsumowanie

Badania bistiazoli zawierających łańcuchy alifatyczne, fluorowane i cholesterolowe wykazały co następuje: (i) wprowadzenie łańcucha fluorowanego do BT wpływa na wzrost temperatury izotropizacji oraz redukcję liczby mezofaz w porównaniu z BT zawierającymi łańcuchy alifatyczne (BT1 i BT2, odpowiednio), (ii) wzrost liczby ugrupowań cholesterolowych (od 2 do 6) prowadzi do obniżenia temperatury izotropizacji i zmiany rodzaju mezofazy ze smektycznej A i B na nematyczną chiralną (BT3, BT4).

4.3. Diimidy

Wśród diimidów należy wyróżnić związki sześć- i pięcioczłonowe wykazujące doskonałe właściwości termiczne, elektryczne oraz wysoką stabilność w powietrzu i odporność chemiczną [259-265]. Imidy i diimidy pięcioczłonowe były badane także pod kątem ich właściwości ciekłokrystalicznych [265-269]. W pracach [266-267] opisano, iż dla imidów fragment ftaloimidowy nie jest dogodny w celu wygenerowania właściwości ciekłokrystalicznych związków. Aczkolwiek N-podstawiony ester cholesterolowy 4-karboksyftalimidu wykazywał mezofazy N* oraz SmA i SmC [266,269].

W niniejszej pracy diimidy (DI) otrzymano metodą kondensacji w roztworze [72]. Budowę chemiczną diimidów przedstawiono na rysunku 44.



Rys. 44. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna diimidów DI1-DI2,
a: NMP, 180°C, 9 h

Badania metodą DSC i POM

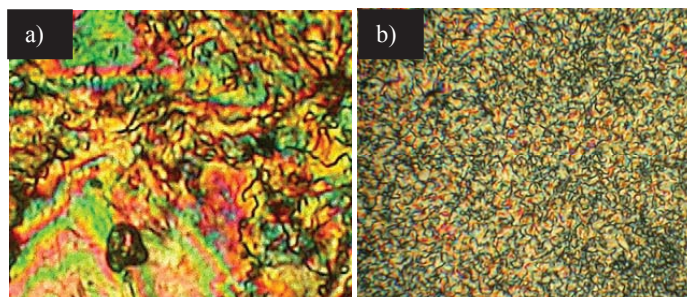
Otrzymane diimidy DI1 i DI2 analizowano ze względu na rodzaj użytej diaminy [72]. Właściwości termiczne diimidów określone za pomocą metody DSC zebrano w tabeli 16.

TABELA 16

Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [kJ/mol] obserwowane za pomocą DSC

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [kJ/mol], DSC
DI1	214,7 (0,7); 260,6 (0,9)
DI2	3,8 (-14,1); 21,6 (10,4); 39,7 (7,8)

Otrzymane diimidy wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne [72]. Diimid DI1 (rys. 44) otrzymany z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) wykazywał temperaturę izotropizacji wyższą o około 220°C w porównaniu z diimidem DI2. Dla diimidu DI2 otrzymanego z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 31$) obserwowano w porównaniu z DI1 znaczne obniżenie wartości temperatury topnienia wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego. Diimid DI1 wykazuje stabilne, enantiotropowe przejścia międzyfazowe [72]. Diimid DI2 wykazywał podczas ogrzewania związku z szybkością 1,6°C/min. tzw. „zimną krystalizację” w temperaturze 3,8°C [72]. Diimid DI2 wykazywał właściwości ciekłokrystaliczne w temperaturze pokojowej, co jest zaskakujące ze względu na obecność wiązań imidowych i 10 pierścieni fenylowych w strukturze związku. Otrzymane wyniki potwierdzają wpływ budowy diaminy na właściwości ciekłokrystaliczne diimidów. Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla diimidów na rysunku 45.



Rys. 45. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla:
 a) DI1 (260°C), i b) DI2 (28°C)
 (związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

Obecność ugrupowań imidowych w DI1 wpływa na wzrost temperatury izotropizacji i zmniejszenie liczby mezofaz w porównaniu z azometyną symetryczną AS15. Zastosowanie długich łańcuchów alifatycznych w rdzeniu DI2 prowadzi do znacznego obniżenia temperatury izotropizacji.

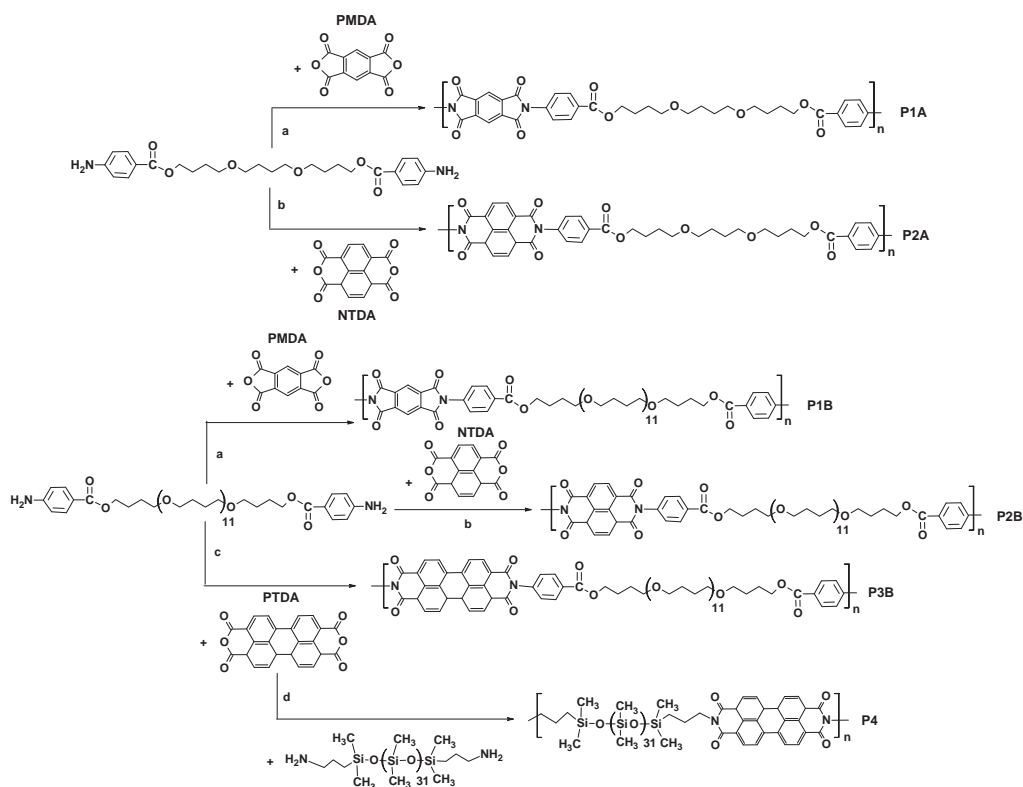
Podsumowanie

Obserwowane zależności potwierdzają fakt wpływu wiązania imidowego, a także obecności większej liczby pierścieni fenylowych na stabilność termiczną związku DI1, a tym samym sugerują, iż w wielu zastosowaniach praktycznych związkami mogącymi znaleźć zastosowanie ze względu na niższe wartości temperatur, a w konsekwencji dogodniejsze zastosowanie w urządzeniach elektrycznych są związki z wiązaniem azo-metinowym.

4.4. Poliimidy

Poliimidy podobnie jak diimidy mogą zawierać w swojej budowie chemicznej ugrupowania pięcio- i sześcioczłonowe. Wśród polimerów o właściwościach ciekłokrystalicznych badane są także poliimidy pięcioczłonowe [270-279]. Nie znaleziono prac poświęconych badaniu właściwości ciekłokrystalicznych poliimidów sześcioczłonowych. Tego typu polimery mogą być otrzymane z takich dibezwodników jak: 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylowy (NTDA) i 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylowy (PTDA). T. J. Dingemans i współpracownicy otrzymali tego rodzaju poliimidy w wyniku reakcji NTDA z 1,4-bis[4-(4-aminofenoksy)fenoksy]benzenem, aczkolwiek nie badano ich właściwości ciekłokrystalicznych [280]. Z drugiej strony poli(imidosiloksany) pięcioczłonowe były badane jako polimery o właściwościach ciekłokrystalicznych [281-285]. Poli(imidosiloksany) otrzymane z dibezwodnika 1,2,4,5-benzenotetrakarboksylowego (PMDA) lub 3,3',4,4'-bifenylotetrakarboksylowego oraz diamin siloksanowych wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne [285]. Przegląd literaturowy wykazał, iż brak jest badań na temat poliimidów sześcioczłonowych zawierających wiązania siloksanowe. W prezentowanej pracy otrzymano poliimid sześcioczłonowy z dibezwodnika perylenowego i diaminu z ugrupowaniem siloksanowym (P4). Otrzymano pięć poliimidów zawierających łańcuchy alifatyczne w łańcuchu głównym (P1-P3) oraz jeden poliimid z ugrupowaniem siloksanowym (P4) [71, 74]. Po raz pierwszy otrzymano sześcioczłonowe poliimidy z dibezwodnika naftalenowego o właściwościach ciekłokrystalicznych. Budowę chemiczną otrzymanych poliimidów przedstawiono na rysunku 46.

Dla otrzymanych poliimidów oznaczono masy molowe oraz polidispersyjność PD metodą SEC w tetrahydrofuranie. Obliczenia prowadzono w oparciu o wzorce polistyrenowe. Wyniki przedstawiono w tabeli 17. Otrzymane poliimidy oprócz P2B były trudno rozpuszczalne w roztworze THF (tab. 17). Poliimidy P3B i P4 zawierające ugrupowania perylenowe były nie rozpuszczalne nawet po podgrzaniu w THF.



Rys. 46. Schemat reakcji otrzymywania i budowa chemiczna poliimidów,

a: NMP, 1,2-dichlorobenzen, Ar, 170°C, 24 h, b: m-krezol, trietyloamina, kwas benzoesowy, 80°C przez 20 h, 180°C przez 5 h, c: pirydyna, 110°C, 24 h, d: m-krezol, trietyloamina, 80°C przez 5 h, 180°C przez 20 h

TABELA 17

Oszacowane ciężary cząsteczkowe wybranych polimerów za pomocą SEC

Oznaczenie	SEC, THF	
	M _w [kDa]	PD
P1A*	3	1,28
P1B&	19	2,89
P2A*	5	1,36
P2B	25	3,61

* częściowo rozpuszczalny po podgrzaniu,
& całkowicie rozpuszczalny po podgrzaniu

Badania metodą DSC i POM

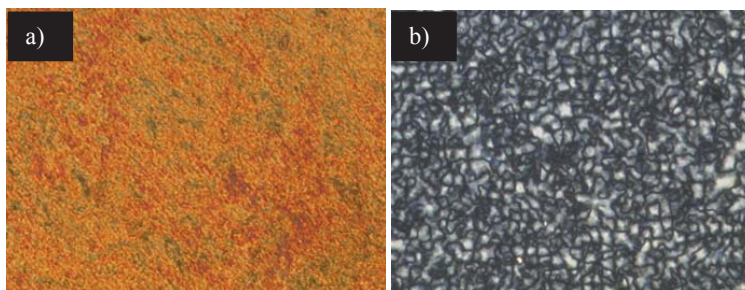
Właściwości termiczne poliimidów określone za pomocą metody DSC zebrano w tabeli 18. Poliimidy P1A i P1B wykazują jedną mezofazę, zaś poliimidy P2A i P2B posiadają dwie mezofazy. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego w merze obserwowano obniżanie wartości temperatury izotropizacji i topnienia [71]. Wprowadzenie ugrupowań siloksanowych nie wpływa na wyindukowanie właściwości ciekłokrystalicznych polimidu (P4) w porównaniu z poliimidem P3B także niewykazującym właściwości ciekłokrystalicznych (tab. 18) [71, 74].

TABELA 18

Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g] obserwowane za pomocą DSC

Oznaczenie	Temperatury przejść fazowych [°C] oraz wartość entalpii [J/g], DSC
P1A	244,9 (5,0); 284,7 (1,6)
P1B	190,6 (3,4); 270,6 (0,9)
P2A	122,8 (4,8); 231,5 (6,9); 283,3 (1,4)
P2B	205,0; 217,7 (5,9); 235,9 (0,7)
P3B	360
P4	33,4 (1,1); 185,2 (2,8); 351,6 (0,7)

Przykładowe zdjęcia wykonane za pomocą POM przedstawiono dla poliimidów P2A i P2B na rysunku 47.

**Rys. 47. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu POM dla:**

a) P2A (220°C) i b) P2B (215°C)

(związek umieszczony między dwoma szkiełkami mikroskopowymi)

Porównując właściwości ciekłokrystaliczne poliimidów i poliazometin obserwowano wpływ obecności wiązania imidowego na podwyższenie wartości temperatur topnienia i izotropizacji związku. Dodatkowo obserwowano wpływ obecności wiązania

imidowego na rodzaj i zakres temperaturowy mezofazy. Otrzymane poliimidy wykazywały fazę smektyczną zaś poliazometyny w większości przypadków wykazywały fazę nematyczną.

Podsumowanie

Krótko reasumując wyniki badań właściwości ciekłokrystalicznych poliimidów można stwierdzić co następuje: (i) zwiększenie długości łańcucha alifatycznego w poliimidach prowadzi do obniżenia temperatury izotropizacji, podobnie jak obecność ugrupowania naftalenowego, które dodatkowo wpływa na zwiększenie liczby mezofaz w porównaniu z polimidami otrzymanymi z dibenzwodnika PMDA (P1A, P1B, P2A, P2B), (ii) na wzrost temperatury izotropizacji wpływa obecność ugrupowania perylenowego (P3B, P4), (iii) wprowadzenie ugrupowania siloksanowego w poliimidach nie wpłynęło na wygenerowanie mezofazy w P4 w porównaniu z P3B, który także nie wykazuje właściwości ciekłokrystalicznych, (iv) obecność wiązania imidowego wpłynęła na wzrost wartości temperatury izotropizacji w porównaniu z poliazometinami oraz zmianę rodzaju mezofazy z N na Sm.

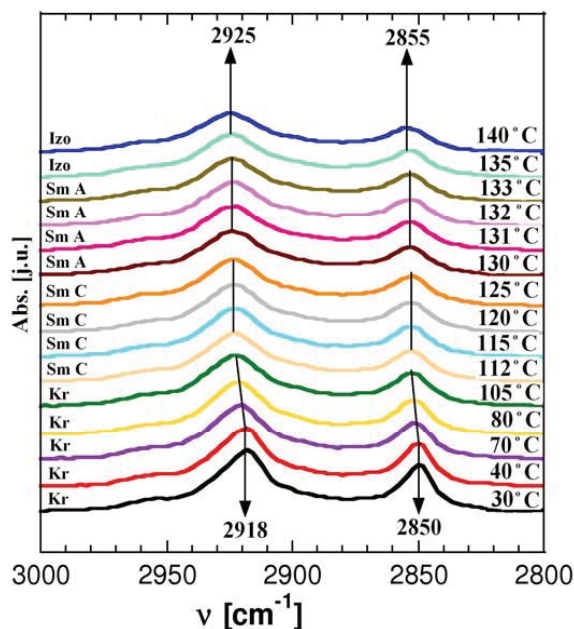
Analiza przeprowadzonych badań związków zawierających w swej budowie wiązania iminowe wykazała istotny wpływ zarówno liczby wiązań azometinowych jak i symetrii związku, oraz rozgałęzienia i masy molowej na ich właściwości ciekłokrystaliczne. Dokonane porównania azometin i poliazometin z azynami, bistiazolami czy poliimidami wykazały, iż dla zastosowań praktycznych w urządzeniach elektrycznych atrakcyjniejszymi związkami wydają się być azometyny i poliazometyny ze względu na ich niższe wartości temperatur izotropizacji. W kolejnych częściach pracy przedstawione są właściwości optyczne i elektryczne azometin i poliazometin w celu wyselekcjonowania najlepszych związków do badań aplikacyjnych.

5. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE I ELEKTRYCZNE

5.1. Badania absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) w funkcji temperatury

Dla wybranych związków wykonano badania absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) podczas chłodzenia związku od temperatury izotropizacji do temperatury około 30°C. Na podstawie wykonanych badań wyciągnięto wnioski odnośnie planarności i ułożenia molekuł oraz przejść międzyfazowych [62, 65]. Badania absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) wykonano dla związków w ciele stałym [62, 65]. Analizowano widma absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) w zakresie liczb falowych (ν) 500-3000 cm^{-1} , aczkolwiek tylko w zakresie 2800-3000 cm^{-1} obserwowano przesunięcia maksimum pasm absorpcji wraz ze zmianą temperatury. W związku z tym omówiono szczegółowo tylko ten zakres liczb falowych dla azometin ANS1, ANS2, AG7, AG8 i aldehydu A. Obserwowano w widmach absorpcji w zakresie IR przesunięcia maksimum pasm absorpcji odpowiadających grupom alkilowym w azometinach. Rysunek 48 przedstawia

widma absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) związku ANS1 w zakresie $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ podczas chłodzenia od temperatury izotropizacji do temperatury 30°C .

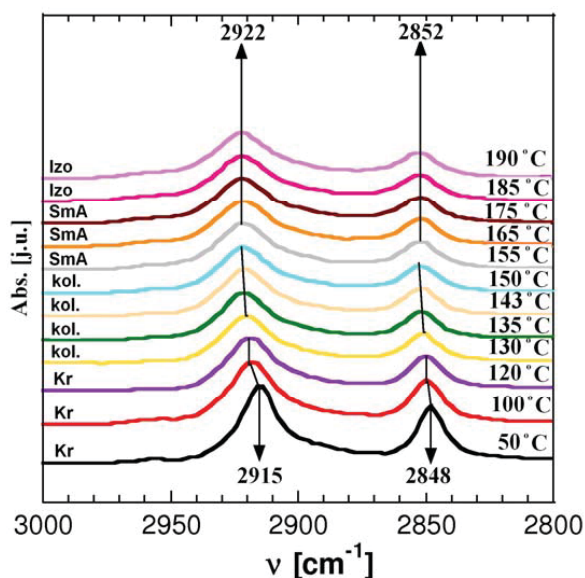


Rys. 48. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) azometyny niesymetrycznej ANS1 w zakresie $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ podczas chłodzenia od temperatury izotropizacji do temperatury 30°C

Pasma z maksimum przy 2918 i 2850 cm^{-1} odpowiadają symetrycznym i niesymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań C-H (grup CH_2) (rys. 48) [62]. Dla azometyny ANS1 (podobnie jak dla ANS2) na podstawie wartości liczb falowych pasm absorpcji potwierdzono konformację *trans* łańcuchów alkilowych [286-287]. Dla azometyny ANS1 obserwowano przesunięcie pasm absorpcji z maksimum przy 2915 i 2850 cm^{-1} o około 7 i 5 cm^{-1} , w kierunku niższych wartości liczb falowych wraz z obniżeniem temperatury do 105°C (rys. 48). Obniżenie temperatury do 30°C spowodowało dodatkowe nieznaczne przesunięcie pasm absorpcji wiązań C-H w kierunku niższych wartości liczb falowych (rys. 48) [62]. Nie obserwowano dla azometyny ANS1 (oraz ANS2) przesunięć pasm absorpcji wiązań C=N grup azometinowych wraz z obniżaniem temperatury. Obserwacje te potwierdzają większą wrażliwość wiązań alifatycznych niż azometinowych na zmiany temperatury przy absorpcji promieniowania IR.

Podobne zależności temperaturowe obserwowano w widmach absorpcji w zakresie IR dla aldehydu A z wiązaniem azometinowym (rys. 8) podczas chłodzenia związku ze stanu izotropowego do 25°C . W temperaturze 25°C maksimum absorpcji wiązania C-H (grup CH_2) obserwowano przy 2916 i 2848 cm^{-1} , natomiast w temperaturze izotropizacji związku odpowiednio przy 2924 i 2953 cm^{-1} .

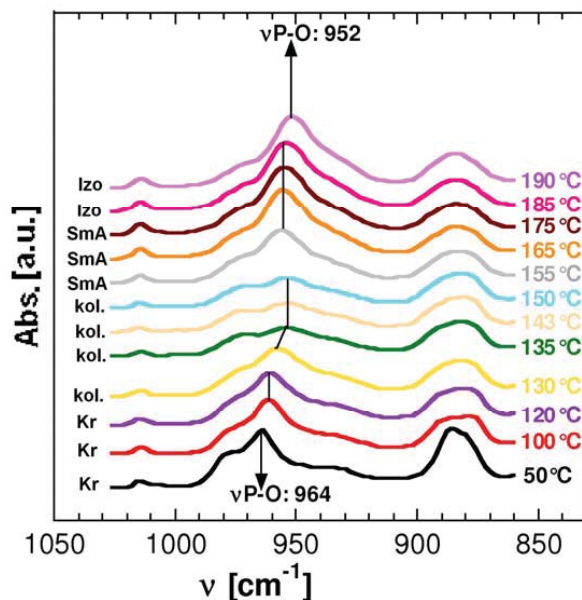
Właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni (IR) wraz ze zmianą temperatury badano również dla azometin gwiazdzistych AG7 i AG8. Wyniki badań dla AG7 przedstawiono na rysunku 49. W temperaturze 50°C dla azometin gwiazdzistych AG7 i AG8 (rys. 27) obserwowano pasma absorpcji z maksimum przy 2922 and 2852 cm^{-1} odpowiadające symetrycznym i niesymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań C-H (grup CH_2) (rys. 49). Podobnie jak dla azometin niesymetrycznych (ANS1 i ANS2) wraz z obniżaniem temperatury obserwowano dla azometin gwiazdzistych AG7 i AG8 przesunięcie maksimum pasm wibracyjnych wiązań C-H w kierunku niższych wartości liczb falowych (rys. 49). W temperaturze 50°C obserwowano przesunięcie maksimum pasm wibracyjnych wiązań C-H o około 4-7 cm^{-1} (rys. 49). Pasma absorpcji z maksimum przy 2922 cm^{-1} i 2852 cm^{-1} ulegają przesunięciu do 2915 cm^{-1} i 2848 cm^{-1} , odpowiednio, co koresponduje z przemianą związku ze stanu izotropowego do ciekłokrystalicznego. Podobnie jak dla azometin niesymetrycznych nie obserwowano wraz z obniżaniem temperatury zmian w położeniu maksimum pasm absorpcji wiązań C=N grup azometinowych dla związków AG7 i AG8.



Rys. 49. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) azometiny gwiazdzistej AG7 w zakresie 2800-3000 cm^{-1} podczas chłodzenia związku od temperatury izotropizacji do temperatury 50°C

Dodatkowo obserwowano dla azometiny gwiazdzistej z rdzeniem cyklotri-fosfazanowym (AG7) podczas chłodzenia związku znaczne zmiany w położeniu maksimum pasm absorpcji wiązań P-O (rys. 50). Wraz z obniżaniem temperatury obserwowano przesunięcie maksimum pasma absorpcji wiązania P-O w kierunku wyższych liczb falowych (rys. 50). W 50°C maksimum pasma absorpcji wiązania P-O było przesu-

nięte w kierunku wyższych wartości liczb falowych o około 12 cm^{-1} (rys. 50). Przeprowadzone badania potwierdzają większy wpływ temperatury na przesunięcia pasm absorpcji wiązań C-H i P-O niż wiązań C=N w widmach absorpcji w zakresie podczerwieni.



Rys. 50. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni (IR) azometyny gwiazdziej AG7 w zakresie $850\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ podczas chłodzenia związku od temperatury izotropizacji do temperatury 50°C

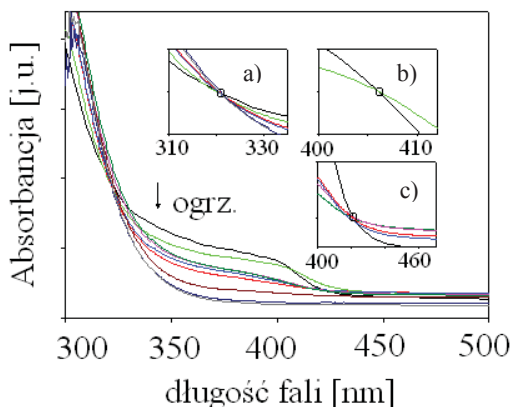
W kolejnej części pracy przedstawione zostaną badania absorpcji w zakresie UV-vis w funkcji temperatury w celu uzupełniającej charakterystyki właściwości ciekłokrystalicznych otrzymanych związków.

5.2. Badania absorpcji w zakresie UV-vis w funkcji temperatury

Dla wybranych azometin wykonano badania absorpcji w zakresie UV-vis w zakresie temperatur od 25°C do temperatury izotropizacji podczas ogrzewania związku [60].

Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, iż badania temperaturowe UV-vis są nowatorskie i nie były do tej pory stosowane dla związków o właściwościach ciekłokrystalicznych.

Celem tych badań było wykazanie, iż istnieje możliwość zastosowania techniki UV-vis do potwierdzenia kompleksowej właściwości ciekłokrystalicznych związków. Widma absorpcji UV-vis(T) dla azometyny symetrycznej AS1 przedstawiono na rysunku 51 [60].



Rys. 51. Widma absorpcji UV-vis azometiny AS1 rejestrowane podczas ogrzewania związku w następujących temperaturach: 25, 70, 150, 155, 185, 200, 215, 230, 237°C: a) I punkt przecięcia krzywych około 322 nm (25, 70, 150, 155, 230, 237°C), b) II punkt przecięcia krzywych około 406 nm (25 i 70°C) i (c) III punkt przecięcia krzywych około 420 nm (25, 150, 155, 185, 200°C)

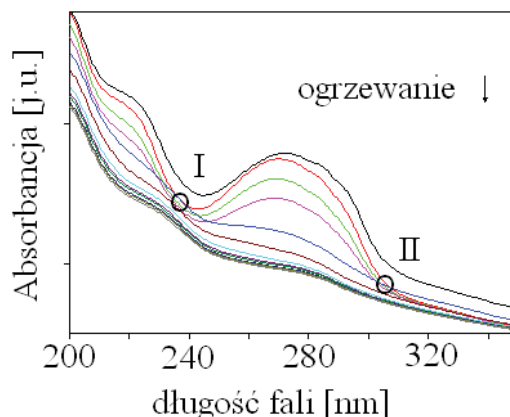
Przy użyciu metody absorpcji w zakresie UV-vis obserwowano wraz ze wzrostem temperatury zmiany we właściwościach spektroskopowych azometin AS1 i AG1. Maksimum pasma absorpcji azometiny AS1 obserwowane około 394 nm w 25°C było o 10 nm przesunięte bathochromowo wraz ze wzrostem temperatury do 70°C. Wraz ze wzrostem temperatury od 150°C do 185°C pasmo absorpcji z maksimum przy około 404 nm ulegało poszerzeniu, co odpowiada przejściu Kr-SmC. Dalszy wzrost temperatury od 200°C do 237°C spowodował całkowity zanik pasma (rys. 51), co świadczy o przejściu związku AS1 w stan izotropowy [60].

Podczas ogrzewania obserwowano trzy zmiany w wartości i położeniu punktów przecięcia krzywych (I, II, III), potwierdzające, iż przejścia międzyfazowe w związku AS1 zachodzą stopniowo [60]. Punkt przecięcia krzywych występował, gdy związek AS1 przechodził podczas ogrzewania z formy krystalicznej do ciekłokrystalicznej, a następnie do kolejnej fazy ciekłokrystalicznej. Trzy punkty przecięcia krzywych (I, II, III) sugerują trzy różne przejścia fazowe dla AS1 w zakresie temperatur: I: 25-237°C, II: 25-70°C i III: 25-200°C (rys. 51) [60]. Pierwszy punkt przecięcia krzywych (I) obserwowany przy 322 nm był przesunięty hipsochromowo około 90 nm w porównaniu z pozostałymi dwoma punktami przecięcia krzywych (rys. 51). Drugi punkt przecięcia krzywych (II) występował przy 406 nm podczas wzrostu temperatury od 25°C do 70°C. Natomiast trzeci punkt przecięcia krzywych (III) obserwowano przy 420 nm i był on przesunięty bathochromowo około 14 nm w porównaniu z drugim punktem przecięcia krzywych (rys. 51) [60].

Podobne zachowanie zaobserwowano dla azometiny gwiaździstej AG1 [65]. Widma absorpcji UV(T) dla azometiny AG1 przedstawiono na rysunku 52 [65].

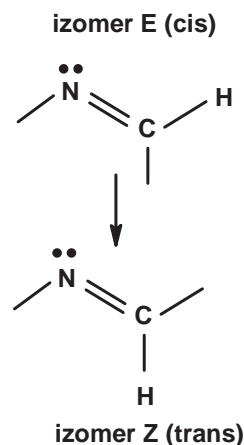
Podobnie jak dla azometiny o budowie prętopodobnej AS1 także dla azometiny gwiaździstej AG1 obserwowano wraz ze wzrostem temperatury zmiany w widmach UV (rys. 52) [65]. Pasma z maksimum przy około 225 nm w temperaturze 25°C ulegało około 5 nm przesunięciu bathochromowemu wraz ze wzrostem temperatury do 145°C. W temperaturze 25°C obserwowano drugie pasmo absorpcji z maksimum przy około 273 nm, które było przesunięte bathochromowo do 279 nm w 100°C [65]. Wraz ze wzrostem temperatury obserwowano dodatkowo niewielkie przesunięcie bathochromowe

Rys. 52. Widma absorpcji UV azometyny gwiaździstej AG1 zarejestrowane podczas ogrzewania związku w następujących temperaturach: 25, 50, 70, 75, 80, 100, 120, 130, 132, 135, 139, 145 °C. I: pierwszy punkt przecięcia krzywych, II: drugi punkt przecięcia krzywych



maksimum drugiego pasma absorpcyjnego. Dla związku AG1 obserwowano dwa punkty przecięcia krzywych (I, II) (rys. 52). Pierwszy punkt przecięcia krzywych obserwowano przy 237 nm wraz ze wzrostem temperatury od 50°C do 80°C. Drugi punkt przecięcia krzywych występował około 305 nm dla zakresu temperatur 50 – 80°C i był przesunięty batochromowo około 68 nm w stosunku do pierwszego punktu przecięcia krzywych. Widma absorpcji w zakresie UV azometyny AG1 zmieniają się podobnie jak widma absorpcji azometyny AS1 wraz ze wzrostem temperatury stopniowo [65]. W 80°C pasmo absorpcyjne z maksimum przy około 276 nm było szerokie i było przesunięte batochromowo o około 7 nm wraz ze wzrostem temperatury do 135°C. Obserwacje te potwierdzają przejście azometyny AG1 z formy krystalicznej do ciekłokrystalicznej. Wraz ze wzrostem temperatury od 135°C do 145°C pasma absorpcji z maksimami przy 230 nm i 282 nm wykazywały spadek intensywności absorpcyjnej, co odpowiada przejściu związku AG1 z formy ciekłokrystalicznej SmA do formy izotropowej (rys. 52) [65].

Zmiany w widmach absorpcji w zakresie UV-vis azometin obserwowane wraz ze wzrostem temperatury mogą być dodatkowo zinterpretowane poprzez fakt istnienia izomerów geometrycznych typu *E* (*cis*) i *Z* (*trans*), jak przedstawiono schematycznie na rysunku 53. Aczkolwiek występowanie formy *Z* jest bardziej prawdopodobne ze względów termodynamicznych. Forma *Z* jest formą stabilniejszą termodynamicznie. Aczkolwiek, nie można wykluczyć występowania formy *cis* w niewielkim stosunku w azometynie, w szczególności w temperaturze około 25°C. Dodatkowo w przypadku azometin istnieje możliwość tworzenia się agregatów w podwyższonej temperaturze, co wpływa na występowanie tautomerizacji związku w stanie podstawowym zgodnie z teorią proponowaną przez Ogawe i Ohshima [288-290].



Rys. 53. Izomery geometryczne wiązania azometinowego

Podsumowanie

Przeprowadzone badania absorpcji w zakresie UV-vis wykonane podczas ogrzewania związków od temperatury 25°C do temperatury izotropizacji są w dobrej korelacji z wynikami otrzymanymi za pomocą technik DSC i POM. Aczkolwiek, jak wykazały badania są to zazwyczaj bardzo małe przesunięcia maksimum pasm absorpcji rzędu kilku nanometrów. Dodatkowo o zachodzących przemianach podczas ogrzewania związku świadczą występujące punkty przecięcia krzywych.

Podsumowując, zauważono przesunięcia maksimum pasm absorpcji oraz występowanie punktów przecięcia krzywych w temperaturach przejść fazowych. Dokonane obserwacje, dają podstawę do stwierdzenia, iż istnieje możliwość zastosowania badań absorpcji w zakresie UV-vis do uzupełniającego potwierdzenia właściwości ciekłokrystalicznych badanych związków.

Jak wykazano na przykładzie kilku azometin badania absorpcji w zakresie UV-vis i IR wykonane w funkcji temperatury wykazują dobrą zgodność z badaniami DSC i POM i tym samym potwierdzają możliwość zastosowania ich, jako uzupełniających metod do określenia właściwości ciekłokrystalicznych.

W związku z faktem braku systematycznych badań na temat właściwości optycznych związków o właściwościach ciekłokrystalicznych zawierających wiązania iminowe dla otrzymanych azometin i poliazometin przeprowadzono badania absorpcji w zakresie UV-vis i fotoluminescencyjne (PL) w roztworze tetrahydrofuranu (THF). Badania absorpcji w zakresie UV-vis dla wybranych związków wykonano także dla cienkich warstw na podłożu kwarcowym.

5.3. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis

Badania metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-vis i badania fotoluminescencyjne (PL) przeprowadzono w roztworze tetrahydrofuranu (THF, $c = 10^{-5}$ mol/l). Właściwości fotoluminescencyjne rejestrowano naświetlając związek długością fali światła odpowiadającą maksimum pasma absorpcji. Dla wybranych związków badania absorpcji w zakresie UV-vis wykonano dla cienkich warstw na podłożu kwarcowym, nanosząc związek na podłoże za pomocą techniki nakładania wirowego (z ang. *spin-coating*) z roztworu chloroformu przy szybkości 880 obrotów na minutę.

5.3.1. Badania absorpcji w zakresie UV-vis w roztworze

Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis i fotoluminescencyjne dla wybranych związków w roztworze THF zebrano w tabeli 19. W widmach absorpcji w zakresie UV-vis badanych azometin i poliazometin obserwuje się w zależności od budowy związku jedno, dwa lub trzy pasma absorpcji. Maksimum pasma wiązania iminowego obserwowano w zakresie od 322 do 450 nm w zależności od budowy chemicznej związku. Wprowadzenie pierścieni tiofenowych do azometin symetrycznych AS18 i AS19 (rys. 15) wpływa na przesunięcie batochromowe pasma absorpcji wiązania iminowego w stosunku do pozostałych badanych związków. Podobne zachowanie obserwujemy dla iminy niesymetrycznej ANS5 zawierającej w swej budowie grupę azową bądź ugrupowanie pyrenowe (ANS4) (rys. 8) [62]. Jest to wynik wzrostu planarności układu na skutek

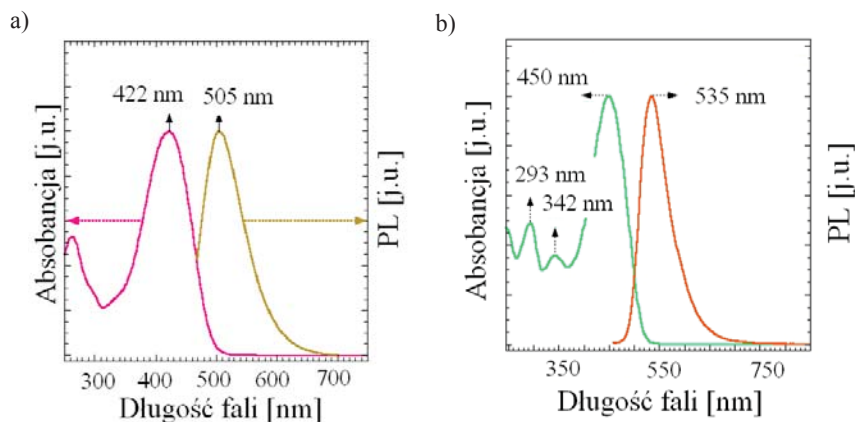
TABELA 19

Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis i właściwości fotoluminescencyjne dla wybranych związków w roztworze THF

Oznaczenie	UV-vis *	PL*	
	λ_{\max} . [nm]	$\lambda_{\text{emis.}}$ [nm]	Ss [nm]
A	310, 354	nb	nb
AT	400	507	107
AM1	300, 362	nb	nb
ANS1	280, 324	360	36
ANS2	283, 334	373	39
ANS3	320	414	94
ANS4	283, 384	451	67
ANS5	428	359, 516	88
ANS6	284, 340	368	28
ANS7	294, 334	no	-
ANS13	298, 338	no	-
ANS16	318, 348, 450	520	172
AS1	272, 360	no	-
AS2	292, 379	no	-
AS3	272, 358	538	178
AS4	270, 355	532	177
AS5	274, 357	535	178
AS6	298, 362	489	127
AS7	384	nb	nb
AS9	290, 366	388 , 415, 426	22
AS16	294, 330	362	66
AS17	290, 352	364	70
AS19	422	505	83
AG1	267	nb	nb
AG2	266	nb	nb
AG3	282	nb	nb
AG7	270, 322	355	33
AG8	284h, 328	368	40
D1	284, 328	368	40
D2	284, 328	368	40
D3	284, 328	369	41
D4	284, 328	351	23
D5	284, 328	358	30
CD1	276, 328	370	42
PAZ1	290, 376	498	122
PAZ2	296, 348	415	67
PAZ3	293, 342, 450	535	85
PAZ4	294, 360h	372	78
PAZ5	293, 398	466	62
AZ1	326	360	34
AZ2	464	542	78
AZ3	328	nb	nb
BT2	372	420, 435	63
BT3	376	437	61
BT4	362	400, 419 , 450	57
BT5	364	405, 420 , 450	56
P1A	280	303	23
P1B	280	307, 338	58
P2A	378	407, 425, 538	160
P2B	341, 358, 378	405, 425h, 532	154
P3B	456, 484, 520	529 , 569, 614h	9

*w roztworze THF, wzbudzenie w maksimum pików absorpcyjnego, pogrubiona czcionka oznacza główny pik, h: ramię, nb: nie badano, no: nie obserwowano, Ss: przesunięcie Stokesa

zwiększenia oddziaływań między odpowiednimi ugrupowaniami. W przypadku azometin symetrycznych także wprowadzenie ugrupowań azowych (AS7) (rys. 15) wpływa na przesunięcie batochromowe maksimum pasma absorpcji w stosunku do pozostałych azometin symetrycznych [60]. Dla azometin gwiaździstych i dendrymerów maksimum pasma absorpcji jest przesunięte hipsokromowo w porównaniu z azometinami zarówno symetrycznymi jak i niesymetrycznymi, co świadczy o dużym wpływie budowy i kształtu związku na właściwości optyczne w zakresie UV-vis. Nie obserwowano wpływu generacji dendrymeru na przesunięcie maksimum pasma absorpcji dendrymerów typu D1-D5 (tab. 19) [69]. Dodatkowo porównując wpływ rodzaju rdzenia dendrymeru na położenie maksimum pasma absorpcji nie obserwowano przesunięć w maksimach widm absorpcji w zakresie UV-vis dendrymerów D1 i CD1 (tab. 19, rys. 33). Przykładowe widma absorpcji dla azometiny AS19 i poliazometiny PAZ3 w roztworze THF wraz z widmami fotoluminescencyjnymi przedstawiono na rysunku 54.



Rys. 54. Widma absorpcji i fotoluminescencji:
a) azometiny AS19 i b) poliazometiny PAZ3 w roztworze THF

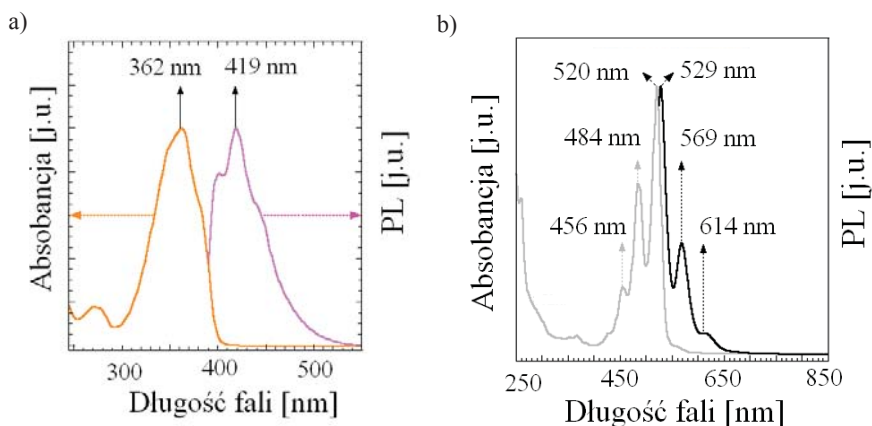
Zdecydowanie większe różnice w widmach absorpcji w zakresie UV-vis były obserwowane dla poliazometin. Obserwowano tutaj wpływ budowy dialdehydu na przesunięcie maksimum pasma absorpcji polimerów w kierunku niższych wartości energii w porównaniu z azometinami. Obecność pierścienia tiofenowego w merze polimeru (PAZ1) (rys. 36) spowodowała przesunięcie batochromowe (16 nm) maksimum pasma absorpcji w stosunku do polimeru PAZ4, zawierającego zamiast pierścienia tiofenowego pierścień fenylowy (rys. 36). Z kolei ugrupowanie karbazolowe obecne w PAZ2 (rys. 36) wpłynęło na hipsokromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji w porównaniu z pozostałymi polimerami. Obecność wiązań winylowych w poliazometynie PAZ3 (rys. 36) wpłynęła na 90 nm batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji w porównaniu z pozostałymi polimerami.

Dla otrzymanych azyn AZ1-AZ3 obserwowano maksimum pasma absorpcji w zakresie 326-464 nm (tab. 19) [67]. Zaobserwowano istotny wpływ obecności pierścieni tiofenowych na położenie maksimum pasma absorpcji. Azyna AZ2 zawie-

rająca w swej budowie chemicznej pierścienie tiofenowe (rys. 39) wykazywała 138 nm przesunięcie batochromowe w porównaniu z azynami AZ1 i AZ3. Porównując maksimum pasma absorpcji azyny AZ1 z azometiną symetryczną AS16 (rys. 39 i 15) nie obserwowano różnic w widmach UV-vis (tab. 19). Z kolei dla pary związków AZ2 i AS19 otrzymanych z aldehydu zawierającego trzy pierścienie tiofenowe (rys. 39 i 15) uwidacznia się wpływ obecności wiązania azowego na 42 nm przesunięcie batochromowe maksimum pasma absorpcji azyny AZ2 w porównaniu z azometiną AS19 (tab. 19). Podobne zachowanie zaobserwowano także porównując azynę AZ2 (lub azometinę AS19) z aldehydem AT (rys. 39 i 15). Aldehyd AT wykazywał maksimum pasma absorpcji przesunięte hipsochromowo w stosunku do maksimum pasma absorpcji zarówno azyny AZ2 jak i azometyny symetrycznej AS19 (tab. 19).

Dla otrzymanych bistiazoli obserwowano maksimum pasma absorpcji w zakresie 362-376 nm (tab. 19). Maksimum pasma absorpcji bistiazolu BT2 było o 10 nm przesunięte batochromowo w stosunku do azometyny symetrycznej AS9 (tab. 19, rys. 15 i 42).

Otrzymane poliimidy wykazywały maksimum pasma absorpcji w zakresie 280-520 nm (tab. 19) [71]. Poliimidy P2A i P2B otrzymane z dibezwodnika 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksyowego (NTDA) (rys. 46) wykazywały maksimum pasma absorpcji przesunięte o 10 nm batochromowo w porównaniu z poliimidami P1A i P1B otrzymanymi z dibezwodnika 1,2,4,5-benzenotetrakarboksyowego (PMDA) (rys. 46). Z kolei maksimum pasma absorpcji poliimidu P3B otrzymanego z dibezwodnika 3,4,9,10-perylenotetrakarboksyowego (PTDA) (rys. 46) było przesunięte w stosunku do pozostałych poliimidów (240 nm w stosunku do P1A i P1B, 140 nm w stosunku do P2A i P2B) (tab. 19). Przykładowe widma absorpcji dla bistiazolu BT3 i poliimidu P3B w roztworze THF wraz z widmami fotoluminescencji przedstawiono na rysunku 55.



Rys. 55. Widma absorpcji i fotoluminescencji:

a) bistiazolu BT3 oraz b) poliimidu P3B w roztworze THF

Podsumowanie

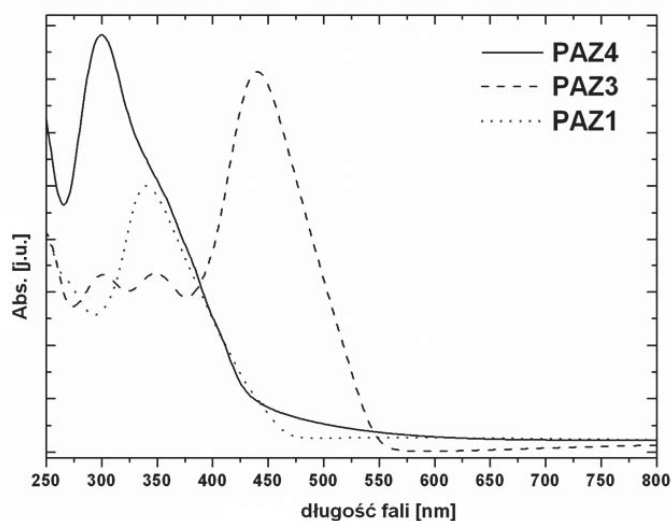
Reasumując badania właściwości absorpcyjnych można stwierdzić co następuje:

(i) przesunięcie batochromowe maksimum pasma absorpcji spowodowane jest obecnością

pierścieni tiofenowych (AT, AS19 AZ2), ugrupowania azowego, pyrenowego (ANS5, ANS16), winylowego (PAZ3) lub perylenowego (P3B), (ii) z kolei obecność ugrupowania cyklotrifosfazenowego nie wpływa na przesunięcie maksimum pasma absorpcji w porównaniu azometinami gwiazdzistymi i dendrymerami z rdzeniem tiofosforylowym, (iii) wzrost generacji dendrymeru nie wpływa na przesunięcie maksimum pasma absorpcji.

5.3.2. Badania absorpcji w zakresie UV-vis w warstwie

Dla wybranych azometin, poliazometin, diimidów i poliidmidów przeprowadzono dodatkowo badania absorpcji w zakresie UV-vis w stanie stałym w postaci warstw na podłożu kwarcowym w celu sprawdzenia możliwości tworzenia się agregatów w badanych związkach [73-75, 77, 80]. Porównując położenie maksimum pasma absorpcji grupy iminowej w warstwie polimerowej i w roztworze tego samego polimeru uwidoczniło się wyraźne jego przesunięcie. Największe przesunięcie (60 nm), w kierunku wyższych energii, występowało w polimerze PAZ4 (rys. 36) [73]. Przesunięcie w kierunku krótszych długości fal obserwowano także dla warstw polimerowych PAZ1 i PAZ3 (rys. 36). Przesunięcie hipsochromowe może świadczyć o tworzeniu się agregatów w warstwie polimerowej. Tylko polimery PAZ2 i PAZ5 (rys. 36) wykazywały w warstwie przesunięcie w kierunku wartości niższych energii. Przykładowe widma absorpcji poliazometin w warstwie nanoszonych techniką nakładania wirowego z roztworu chloroformu przedstawiono na rysunku 56. Dla badanych poliazometin uwidacznia się w widmach absorpcji w zakresie UV-vis wpływ zarówno obecności ugrupowania siloksanowego i obecności pierścienia tiofenowego, ugrupowania karbazolowego, trójfenyloaminowego czy też wiązania stilbenowego na położenie maksimum pasma absorpcji. Maksimum pasma absorpcji polimeru PAZ3 (rys. 56) w warstwie jest przesunięte batochromowo w stosunku do pozostałych polimerów (tab. 20). Obecność pierścienia tiofenowego (PAZ1) wpływa



Rys. 56. Widma absorpcji poliazometin w warstwie

na 40 nm batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji w porównaniu z PAZ4 (tab. 20, rys. 56) [73]. Podobne zależności obserwowano dla poliazometin w roztworze (tab. 19). Obecność wiązania siloksanowego w polimerach PAZ6-PAZ8 wpływa na przesunięcie hipsochromowe maksimum pasma absorpcji w zakresie 15-29 nm w stosunku do polimerów PAZ1-PAZ3 (tab. 20, rys. 36). Obserwowano także wpływ ugrupowania trójfenoaminowego obecnego w PAZ9 (rys. 36) na przesunięcie hipsochromowe maksimum pasma absorpcji w porównaniu z badanymi polimerami, z wyjątkiem PAZ4 (tab. 20).

Maksima absorpcji poliazometin w warstwie były przesunięte hipsochromowo (PAZ1, PAZ3, PAZ4) lub batochromowo (PAZ2 i PAZ5) w porównaniu do maksimów absorpcyjnych rejestrowanych w roztworze (tab. 19-20). Poczynione obserwacje potwierdzają różną konformację molekuł w roztworze i w warstwie. Najbardziej prawdopodobnym jest przypadek gdzie przejścia momentów dipolowych polimerów PAZ1, PAZ3, PAZ4 są równoległe i prowadzą do powstania tak zwanych agregatów typu H, charakteryzujących się przesunięciem hipsochromowym maksimum pasma absorpcji w widmach absorpcyjnych w zakresie UV-vis [291]. Podobne zachowanie obserwowano dla azometyny symetrycznej AS15 (rys. 15) [63].

Wartości przerwy energetycznej (E_g^{opt}) wraz z maksimum pasma absorpcji poliazometin przedstawiono w tabeli 20. Wartość przerwy energetycznej E_g^{opt} badanych poliazometin PAZ1-PAZ9 obserwowano w zakresie 2,16-3,50 eV (tab. 20) [73-74]. Oprócz poliazometin PAZ7 i PAZ8 wszystkie badane poliazometyny wykazywały wartość przerwy energetycznej poniżej 3 eV. Z przeprowadzonych badań wynika, iż najniższą wartość przerwy energetycznej wykazują poliazometyny PAZ3 i PAZ6 z wiązaniami winylowymi (rys. 36) [73-74]. Aczkolwiek obecność ugrupowań siloksanowych wpływa na wzrost wartości przerwy energetycznej (PAZ3 i PAZ6) (tab. 20).

Dodatkowo wykonano badania absorpcji w zakresie UV-vis dla azometin gwiaździstych (AG4-AG6), azometino-diimidów (AS23 i AS24), diimidów (DI1 i DI2) oraz poliimidów (P1-P4) w warstwie [72, 74-75, 80]. Wartości E_g^{opt} przedstawiono wraz z maksimum pasma absorpcji w tabeli 21.

Dla badanych azometin gwiaździstych AG4-AG6 (rys. 27) i azometino-diimidów AS23-AS24 (rys. 15) nie obserwowano wpływu budowy związku na wartość przerwy energetycznej jak i maksimum pasm absorpcji (tab. 21). Z kolei dla diimidów i poliimidów obserwowano różnice w maksimum pasma absorpcji i wartości E_g^{opt} . Obecność ugrupowań perylenowych w P3B i P4 (rys. 46) wpływa na przesunięcie maksimum pasma absorpcji w kierunku dłuższych fal w porównaniu z pozostałymi poliimidami (tab. 21). Podobne zależności otrzymano dla poliimidów w roztworze (tab. 19). Poliimid P4 (rys. 46) wykazywał maksima pasm absorpcji przesunięte batochromowo w stosunku do poliazometin PAZ6-PAZ9 (tab. 19-21). Przykładowe widmo absorpcji w zakresie UV-vis azometino-diimidu AS23 w warstwie przedstawiono na rysunku 57.

TABELA 20

Wartości maksimum pasma absorpcji (λ_{max}) i przerwy energetycznej (E_g^{opt}) poliazometin w warstwie

Oznaczenie	UV-vis ^a	
	λ_{max} [nm]	E_g^{opt} [eV] [*]
PAZ1	340	2,41
PAZ2	376	2,73
PAZ3	440	2,16
PAZ4	300	2,74
PAZ5	423	2,51
PAZ6	425	2,27
PAZ7	328	3,08
PAZ8	311	3,50
PAZ9	365	2,78

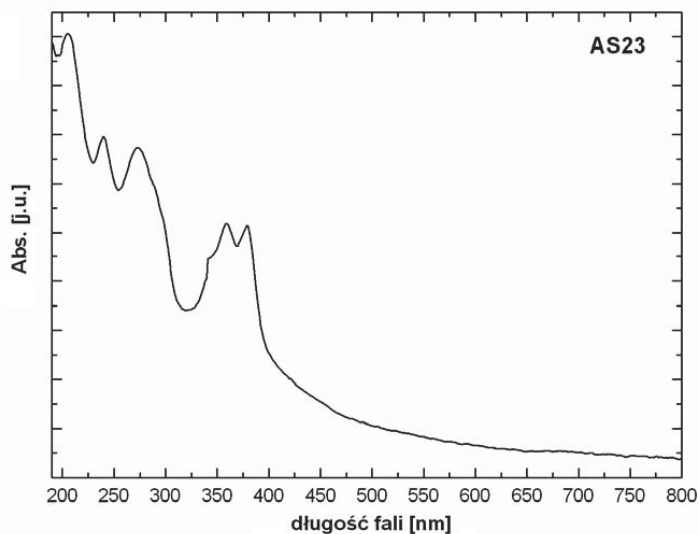
* $E_g^{opt} = 1240/\lambda$, ^a warstwa na podłożu kwarcowym

TABELA 21

Wartości maksimum pasma absorpcji (λ_{\max}) i przerwy energetycznej (E_g^{opt}) azometin gwiaździstych, azometino-diimidów, diimidów i poliimidów w warstwie

Oznaczenie	λ_{\max} [nm]	E_g^{opt} # [eV]
AG4 ⁺	398	2,69
AG5 ⁺	402	2,68
AG6 ⁺	391	2,71
AS23 ⁺	205, 239, 272, 358, 378	3,00
AS24 ⁺	205, 276, 359, 378	3,07
DI1 ⁺	264, 335	3,15
DI2 ⁺	226, 323	3,11
P1A [*]	340, 370	3,10
P2A [*]	339, 364, 378	3,02
P2B [*]	346, 363, 381	3,02
P3B [*]	340, 375, 502, 548	1,96
P4 ⁺	469, 587	1,40

⁺warstwy otrzymane z roztworu chloroformu,
^{*}warstwy otrzymane z roztworu m-krezolu, nb.nie
badano, # $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda$



Rys. 57. Widmo absorpcji UV-vis azometino-diimidu AS23 w warstwie

Najniższą wartość przerwy energetycznej optycznej E_g^{opt} zanotowano dla poliiimidów P3B i P4 (tab. 21) zawierających ugrupowania perylenowe (rys. 46) [71, 74]. Wytlumaczeniem tego faktu najprawdopodobniej jest sztywność układu perylenowego w porównaniu z poliiimidami P1-P2 (rys. 46). Z kolei dla poliiimidów P1-P2, diimidów i azometino-diimidów obserwowano wartość E_g^{opt} około 3 eV (tab. 21) [71, 72, 80].

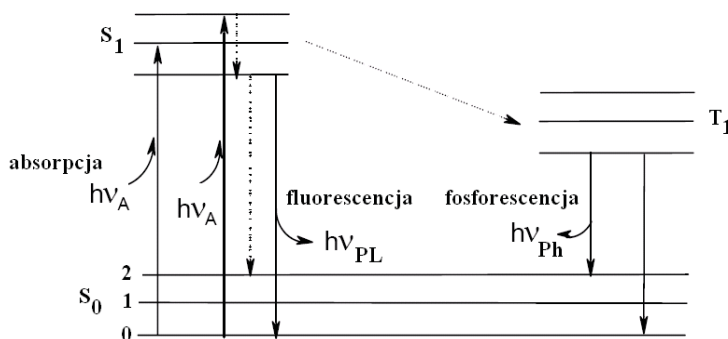
Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że najniższą wartość przerwy energetycznej obserwowano dla poliiimidów P3B i P4 otrzymanych z dibenzodwudnika perylenowego ($E_g^{\text{opt}} = 1,96$ eV, $E_g^{\text{opt}} = 1,40$ eV). Dla związków z wiązaniami iminowymi najniższą wartość przerwy energetycznej obserwowano dla poliazometin PAZ3 i PAZ6 z wiązaniami winylowymi ($E_g^{\text{opt}} = 2,16$ i $2,27$ eV, odpowiednio). Przy czym obecność ugrupowań siloksanowych w PAZ6 wpływa na wzrost wartości przerwy energetycznej.

Pomiary optyczne dotyczące oszacowania wartości przerwy energetycznej pozwoliły na wytypowanie związków o jak najmniejszej wartości przerwy energetycznej, które mogłyby być zastosowane potencjalnie w organicznej fotowoltaice. Aczkolwiek, należy zaznaczyć, iż najprawdopodobniej wartość przerwy energetycznej wyznaczonej elektrochemicznie i obliczonej teoretycznie może różnić się od wartości przerwy energetycznej oszacowanej na podstawie badań UV-vis.

5.4. Właściwości fotoluminescencyjne w roztworze

Fotoluminescencją (z ang. *photoluminescence*) nazywamy emisję promieniowania elektromagnetycznego następującą w czasie naświetlania związku. Fotoluminescencję można podzielić według długości czasu pomiędzy pochłonięciem a wyemitowaniem energii na fluorescencję i fosforescencję. O fluorescencji mówimy wtedy, jeśli od pochłonięcia przez cząsteczkę światła do emisji nie upłynęło więcej niż 10^{-8} s. W przypadku gdy czas pomiędzy pochłonięciem energii a wyemitowaniem jest dłuższy niż 10^{-8} s to zjawisko to nosi nazwę fosforescencji [292]. Zjawisko fluorescencji i fosforescencji można przedstawić za pomocą diagramu przejść elektronowych opisanych przez A. Jabłońskiego (rys. 58) [292].



Rys. 58. Schemat diagramu Jabłońskiego poziomów elektronowo-oscylacyjnych, przejścia promieniste (linie ciągłe), przejścia bezpromieniste (linie przerywane), S_0 – stan podstawowy singletowy, S_1 – stan wzbudzony singletowy, T_1 – stan wzbudzony tripletowy

Każda cząsteczka posiada charakterystyczny dla siebie układ poziomów energetycznych (elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych, $E_e \gg E_{osc} > E_{rot}$). W wyniku absorpcji promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego cząsteczka przechodzi w wysokoenergetyczny stan wzbudzony. Cząsteczka w stanie wzbudzonym dąży do osiągnięcia stanu równowagi, czyli do stanu, w którym energia całkowita przyjmuje wartość minimalną.

Zjawisko fluorescencji zachodzi, gdy elektron przechodzi bezpośrednio ze stanu wzbudzonego do stanu niższego, o tej samej multipletowości. W większości cząsteczek elektrony w stanie podstawowym są sparowane (tzw. stan singletowy). Absorpcja energii może spowodować przeniesienie elektronu na poziom o wyższej energii bez zmiany multipletowości (singletowy stan wzbudzony). Po wzbudzeniu nadmiar energii może zostać uwolniony poprzez emisję fotonów – luminescencję (rys. 58 – linie ciągłe) lub w procesach bezpromienistych (rys. 58 – linie przerywane) [292].

Otrzymane azometyny i poliazometyny w zależności od budowy chemicznej związku emitowały światło fioletowe, niebieskie lub zielone. Wśród azometin niesymetrycznych światło zielone emitowały związki ANS5 i ANS16 (rys. 8) zawierające w swojej budowie ugrupowania azowe bądź pyrenowe. Natomiast wśród azometin symetrycznych światło zielone emitowały związki AS3-AS5 zawierające łańcuchy alifatyczne oraz azometina AS19 posiadająca pierścienie tiofenowe (tab. 19, rys. 15). Wśród poliazometin światło zielone emitował polimer PAZ1 zawierający pierścień tiofenowy w merze (rys. 36) oraz poliazometina PAZ3 z ugrupowaniami winylowymi (rys. 36, tab. 19). Związek ANS4 zawierający ugrupowanie pyrenowe i jedno wiązanie iminowe (rys. 8) wykazywał maksimum pasma emisji przesunięte hipsochromowo o około 70 nm w porównaniu ze związkiem ANS16 zawierającym również ugrupowanie pyrenowe i dwa wiązania azometinowe (tab. 19, rys. 13). Azometina AS9 zawierająca ugrupowanie tiazolotiazolowe (rys. 15) emitowała światło fioletowe i wykazywała maksimum pasma emisji przesunięte hipsochromowo (o około 144 nm) w porównaniu z azometiną AS4 (rys. 15). Zaobserwowano wpływ obecności w cząsteczce azometiny symetrycznej pierścieni tiofenowych na położenie maksimum pasma emisji. Azometina AS19 wykazywała maksimum pasma emisji przesunięte batochromowo o około 140 nm w porównaniu z azometinami AS16 i AS17 (rys. 15). Natomiast nie obserwowano różnic w maksimum pasm emisji azometiny AS19 i aldehydu A2, to jest aldehydu, który zastosowano do otrzymania azometiny AS19 (rys. 15). Wśród azometin gwiaździstych obserwuje się wpływ rodzaju rdzenia na położenie maksimum pasma emisji. Obecność pierścienia cyklotrifosfazenowego (AG7) wpłynęła na 13 nm przesunięcie maksimum pasma emisji w kierunku krótszych fal w porównaniu z maksimum pasma emisji azometiny AG8 z rdzeniem tiofosforylowym (tab. 19, rys. 27). Nie obserwowano różnic w maksimum pasma emisji dendrymerów wraz ze wzrostem generacji od 1 do 5 [69]. Wyjątek stanowił dendrymer generacji czwartej (D4), dla którego obserwowano około 18 nm przesunięcie maksimum pasma emisji w porównaniu z dendrymerami D1-D3 i D5 [69]. Dla dendrymeru CD1 z rdzeniem cyklotrifosfazenowym generacji pierwszej (rys. 33) w stosunku do azometiny gwiaździstej AG7 z rdzeniem cyklotrifosfazenowym (rys. 27) obserwowano 15 nm przesunięcie batochromowe maksimum pasma emisji. Wśród badanych poliazometin PAZ1-PAZ5 także obserwuje się wpływ budowy polimeru na położenie maksimum pasma emisji. Np. polimer PAZ3 z wiązaniami winylowymi (rys. 36) emitował światło zielone (535 nm) i wykazywał przesunięcie batochromowe maksimum pasma emisji w stosunku do pozostałych poliazometin. Polimer PAZ1 zawierający w swej

budowie pierścienie tiofenowe (rys. 36) wykazywał maksimum pasma emisji przesunięte batochromowo w stosunku do polimerów PAZ2, PAZ4-PAZ5 i przesunięte hipsochromowo w stosunku do polimeru PAZ3 (rys. 36). Polimer PAZ5 zawierający łańcuchy alifatyczne zarówno w łańcuchu głównym jak i bocznym (rys. 36) emitował światło niebieskie i wykazywał maksimum pasma emisji przesunięte batochromowo w stosunku do polimeru PAZ4 nie zawierającego łańcuchów alifatycznych jako podstawników bocznych. Polimer PAZ2 z ugrupowaniem karbazolowym (rys. 36) wykazywał maksimum pasma emisji przy 415 nm.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż obecność pierścieni tiofenowych w azynie AZ2 (rys. 39) podobnie jak w azometinie symetrycznej AS19 (rys. 15) i poliazometinie PAZ1 (rys. 36) wpływa na batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji i emisji. Otrzymane bistiazolotiazole emitowały światło niebieskie. Obecność ugrupowań cholesterolowych (BT4 i BT5) (rys. 42) wpływa na przesunięcie maksimum pasma absorpcji i emisji w kierunku krótszych fal. Dla badanych bistiazolotiazoli podobnie jak dla azometin symetrycznych i azyn nie obserwowano wpływu obecności łańcucha fluorowanego czy alifatycznego końcowego na długość fali światła emitowanego. Dla otrzymanych poliimidów P2A, P2B i P3B obserwowano w widmach emisyjnych występowanie pasm wibronowych [293]. Wraz ze zwiększaniem się liczby pierścieni fenylowych w merze poliimidu od fenylu poprzez naftalen do perylenu obserwowano batochromowe przesunięcie maksimum pasm emisji (tab. 19). Poliimidy P1A i P1B emitowały światło fioletowe, zaś P2A, P2B i P3B światło zielone (rys. 46, tab. 19).

Dla otrzymanych związków obliczono przesunięcie Stokesa (Ss) (tab. 19). Część energii przed emisją promieniowania traci część energii w formie tzw. relaksacji oscylacyjnej, czego dowodem jest przesunięte w kierunku fal dłuższych widmo fotoluminescencyjne w porównaniu do widma wzbudzenia. Przesunięcie to zwane jest przesunięciem Stokesa. Jeżeli układ poziomów oscylacyjnych w stanach podstawowym i wzbudzonym jest podobny to widmo emisyjne jest zwierciadlanym odbiciem widma absorpcji. Dla otrzymanych związków obserwowano przeważnie takie zachowanie (rys. 54-55). Przesunięcie Stokesa dla badanych azometin i poliazometin wynosiło od 23 nm do 178 nm (tab. 19). Najmniejsze przesunięcie Stokesa obserwowano dla dendrymeru D4 z rdzeniem tiofosforylowym generacji czwartej, zaś największe dla azometin symetrycznych AS3-AS5 otrzymanych z dialdehydu tereftalowego (rys. 15) oraz azometyny niesymetrycznej ANS16 zawierającej w swej budowie dwa wiązania iminowe i ugrupowanie pyrenowe (rys. 8).

Podsumowanie

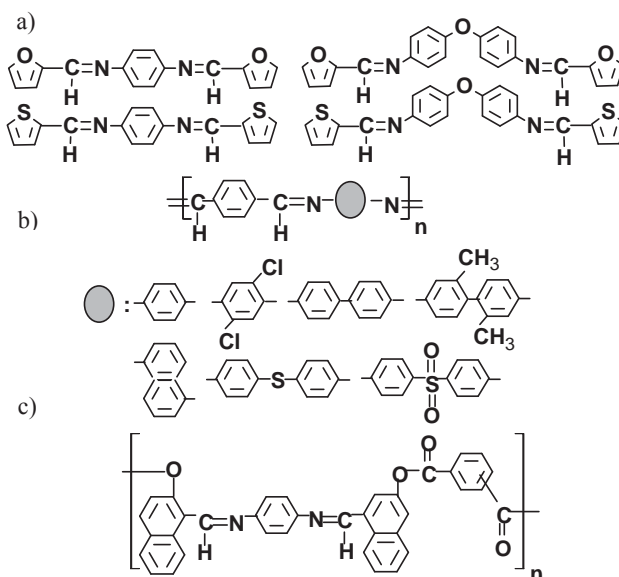
Reasumując wstępne wyniki badań właściwości fotoluminescencyjnych można stwierdzić co następuje: (i) obecność pierścieni tiofenowych (AT, AS19, PAZ1 AZ2), ugrupowania winylowego (PAZ3) lub ugrupowania naftalenowego (P2A i P2B) wpływa na emisję światła zielonego, (ii) z kolei obecność ugrupowania bistiazolowego lub pyrenu spowodowała, iż otrzymane związki emitowały światło niebieskie, (iii) na kolor światła emitowanego badanych związków niewątpliwie wpływa konformacja molekuł, będąca efektem obecności różnych ugrupowań czy podstawników.

5.5. Spektroskopia impedancyjna

Polimery π -skoniugowane dla zastosowań w urządzeniach optoelektrycznych takich jak diody emitujące światło, baterie słoneczne, lasery i tranzystory były przedmiotem intensywnej badań w ciągu ostatnich 30 lat. Dowodem ich ogromnego znaczenia było przyznanie Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w roku 2000 dla pionierów tych badań prof. Heegera, MacDiarmida i Shirakawy [294-296].

Z pośród wielu grup polimerów skoniugowanych, stosunkowo mało prac poświęconych jest badaniu właściwości elektrycznych poliazometin [297-300]. Wynika to między innymi z faktu, że większość otrzymywanych poliazometin była nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, co w połączeniu z ich wysokimi temperaturami topnienia czy zeszklenia, bliskimi temperaturom rozkładu, uniemożliwiało ich przetwórstwo. Na poprawę rozpuszczalności poliazometin wpływa obecność w merze polimeru segmentów alifatycznych zarówno w łańcuchu głównym jak i bocznym.

Z pośród obszernej grupy polimerów skoniugowanych, wśród których należy wymienić poliacetylen (PA), politiofen (PT), polipirol (PP), poli(p-fenylenowinylen) (PPV) czy polianilinę (PANI) [36] poliazometiny nie wykazują w stanie niedomieszkowanym właściwości przewodzących [1]. Nie wiele prac poświęconych jest badaniu właściwości elektrycznych poliazometin [297-300]. Ng i współprac. [297] otrzymali azometiny z pierścieniem furanowym bądź tiofenowym (rys. 59a) i badali ich przewodnictwo zarówno przed jak i po domieszkowaniu jodem. Wartość przewodnictwa azometin niedomieszkowanych była niższa niż 10^{-9} S/cm, natomiast po domieszkowaniu wzrosła do około 10^{-7} - 10^{-6} S/cm. Niska wartość przewodnictwa była najprawdopodobniej spowodowana słabą koniugacją występującą wśród związków małowielkościowych oraz brakiem planarności łańcucha cząsteczki [297].



Rys. 59. Budowa chemiczna azometin i poliazometin badanych pod kątem ich przewodnictwa

El-Shekeil i współprac. [298-299] otrzymali rozpuszczalne poliazometyny o budowie przedstawionej na rysunku 59b wykazujące wartość przewodnictwa w zakresie $10^{-11} - 10^{-10}$ S/cm. Wraz ze wzrostem temperatury do 80°C , obserwowano powolny wzrost wartości przewodnictwa. Dodatkowo poliazometyny opisane w [298-299] były domieszkowane jodem i steżonym H_2SO_4 . Wartość przewodnictwa poliazometin domieszkowanych I_2 lub H_2SO_4 była tylko nieznacznie wyższa od wartości przewodnictwa polimerów niedomieszkowanych badanych w zakresie temperatur do 80°C . Wraz ze wzrostem temperatury ($>80^{\circ}\text{C}$), wartość przewodnictwa poliazometin domieszkowanych wzrosła z wartości 10^{-11} do 10^{-7} S/cm [299]. W pracy [300] badano właściwości przewodzące poliesterów zawierających wiązania azometinowe o budowie przedstawionej na rysunku 59c. Wartość przewodnictwa badanych polimerów mieściła się w zakresie $10^{-9} - 10^{-14}$ S/cm [300]. Dodatkowo w pracy [300] badano wpływ dodatku srebra na wartość przewodnictwa polimerów. Dodatek srebra wpłynął na wzrost przewodnictwa poliesterów z wiązaniem azometinowym ($10^{-1} - 10^{-9}$ S/cm) [300].

Nie znaleziono prac dotyczących badań właściwości elektrycznych poliazometin poprzez zastosowanie spektroskopii impedancyjnej.

Spektroskopia impedancyjna pozwala na określenie właściwości elektrycznych badanych materiałów oraz identyfikację zjawisk zachodzących w badanych związkach. Najczęściej spektroskopia impedancyjna jest przedstawiana w postaci wykresów amplitudowo-fazowych tzw. wykresów Nyquist'a oraz wykresów Bode. Wykresy Nyquist'a przedstawiają zależność $Z'' = f(Z')$, gdzie impedancję rzeczywistą określa się symbolem Z' , a impedancję urojoną symbolem Z'' .

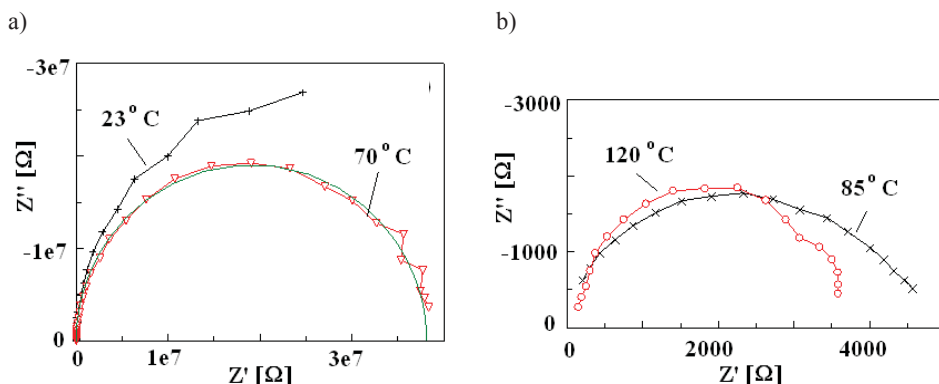
Spektroskopia impedancyjna jest użyteczną metodą pozwalającą na określenie właściwości elektrycznych badanych związków, aczkolwiek nie była ona stosowana do tej pory do badania przewodnictwa elektrycznego poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych. W celu określenia zmian właściwości elektrycznych polimeru wraz ze wzrostem temperatury dla poliazometiny PAZ1 wykonano wstępne badania spektroskopii impedancyjnej [73]. Impedancyjne charakterystyki Nyquist dla poliazometiny PAZ1 w postaci warstwy o grubości 800 nm naniesionej za pomocą techniki nakładania wirowego z roztworu chloroformu na podłoże miedziane mierzono w temperaturach: 23, 70, 85, 120 i 150°C . Pomiar impedancji wykonano przy wartości przyłożonego napięcia 500 mV i zakresie częstotliwości pomiarowej od 1 Hz do 10 MHz. Średnica elektrody pomiarowej (miedzianej) wynosiła 10 mm. Impedancyjne zależności Nyquista dla poliazometiny PAZ1 przedstawiono na rysunku 60 [73].

Impedancyjne krzywe Nyquist'a mają kształt charakterystycznych półokręgów, zmniejszających swą średnicę ze wzrostem temperatury (rys. 60). Na podstawie pomiaru widm impedancyjnych wyznaczono przewodność PAZ1, która w temperaturze 23°C wynosiła około 10^{-12} S/cm (tab. 22) [73].

Wraz ze wzrostem temperatury do 70°C obserwowano powolny wzrost przewodnictwa PAZ1. W temperaturze wyższej niż 80°C wartość przewodnictwa właściwego PAZ1 wzrosła z 10^{-12} do 10^{-8} S/cm (tab. 22) [73]. Przewodnictwo (σ) polimeru PAZ1 w zakresie temperatur od 23 do 70°C wynosiło 10^{-12} S/cm. Wraz ze wzrostem temperatury od 80 do 120°C obserwowano wzrost przewodnictwa do 10^{-8} S/cm. Dalsze ogrzewanie polimeru PAZ1 w przedziale temperatur 120- 150°C spowodowało ponowny spadek przewodnictwa do około 10^{-12} S/cm (tab. 22) [73].

Podobny wzrost przewodnictwa obserwowano dla poliazometin domieszkowanych I_2 i H_2SO_4 w temperaturze wyższej niż 80°C , aczkolwiek w tym przypadku był

to wynik nie tylko wpływu temperatury, ale także oddziaływań między wolną parą elektronową atomu azotu a użytym kwasem protonowym (H_2SO_4) lub też wynik zastosowania jako domieszki jodu [300].



Rys. 60. Impedancyjne krzywe Nyquist dla poliazometyny PAZ1:

a) 23 i 70°C wraz z aproksymowaną krzywą i b) 85, 120°C (grubość warstwy 800 nm, wartość przyłożonego napięcia 500 mV, zakres częstotliwości pomiarowej od 1 Hz do 10 MHz, średnica elektrody pomiarowej (miedzianej) 10 mm)

TABELA 22

Wartości rezystancji skrośnej (R_0) i przewodnictwa (σ) w funkcji temperatury dla PAZ1

Temp. [°C]	R_0 [Ω]	σ [S/cm]
23	5,10E+07	2,00E-12
70	3,80E+07	2,68E-12
85	4,50E+03	2,26E-08
100	5,60E+03	1,82E-08
120	3,65E+03	2,79E-08
150	1,50E+07	6,79E-12

Podsumowanie

Wzrost wartości przewodnictwa wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 23 do 120°C (tab. 22) obserwowany dla poliazometyny PAZ1 można powiązać z zachodzącymi przejściami fazowymi w polimerze wraz ze wzrostem temperatury. Znaczny wzrost przewodnictwa PAZ1 (o cztery rzędy) wraz ze wzrostem temperatury jest w ścisłej korelacji z przeprowadzonymi badaniami dla polimeru metodą DSC (tab. 13). Polimer PAZ1 w temperaturze około 80°C wykazuje przejście fazowe z fazy krystalicznej do mezofazy. Dalsze ogrzewanie polimeru od 120 do 150°C powoduje obniżenie się wartości przewodnictwa do około 10^{-12} S/cm. Nie prowadzono badań spektroskopii impedancyjnej w temperaturze wyższej niż 150°C z uwagi na możliwość naruszenia badanego układu pomiarowego związanego z przejściem polimeru PAZ1 w stan cieczy izotropowej.

Przeprowadzone wstępne badania eksperymentalne z zakresu spektroskopii impedancyjnej poliazometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych dają podstawę do kontynuacji i dalszej modyfikacji budowy związków organicznych w celu zrozumienia zjawisk elektrycznych zachodzących w tego typu materiałach.

Badania metodą AFM

Na właściwości elektryczne i optyczne niewątpliwym wpływ ma jakość wytworzonej warstwy, dlatego też zbadano charakter powierzchni wybranych azometin i poliazometin poprzez zastosowanie mikroskopii sił atomowych (*ang. Atomic Force Microscopy*, AFM) w celu określenia ich chropowatości. Za pomocą techniki AFM badano azometyny symetryczne (AS15, AS17, AS20, AS23 i AS24) [63, 78, 80], azometyny gwiaździste (AG4-AG6 i AG8) [75], poliazometyny (PAZ1-PAZ5) [73] oraz dendrymery (D1). Statystykę powierzchniową badanych związków przedstawiono w tabeli 23.

Topografię powierzchni scharakteryzowano poprzez określenie jej chropowatości opisywanej zazwyczaj poprzez: Ra i RMS. Ra to wartość średnia wysokości poszczególnych punktów w topografii, oznaczana także symbolem S_a i obliczana z równania (1)

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)| \quad (1)$$

RMS to wartość średniokwadratowa wysokości poszczególnych punktów w topografii, oznaczana także symbolem S_q i obliczana z równania (2).

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2} \quad (2)$$

Parametry te podlegają prawu skalowania i są ściśle związane z wielkością analizowanego obszaru, zwłaszcza, jeżeli rozważamy stan powierzchni na poziomie nano bądź mikro, co jest szczególnie istotne w nowoczesnej kontroli jakości powierzchni elementów układów optycznych, półprzewodników, ceramiki czy nośników informacji. W związku z tym dodatkowo dla badanych związków wyznaczono dodatkowe parametry opisujące chropowatość warstwy: szerokość pikę rozkładu wysokości (*z ang. skew, S_{sk}*) obliczaną na podstawie równania (3) [301]:

$$S_{sk} = \frac{1}{MNS_q^3} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^3 \quad (3)$$

asymetrię położenia pikę rozkładu wysokości (*z ang. kurtosis, S_{ku}*) obliczaną na podstawie równania (4) [301]:

$$S_{ku} = \frac{1}{MNS_q^3} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^4 \quad (4)$$

Duża, dodatnia wartość S_{ku} oznacza obecność „objektów” o charakterze wyniesień, zaś wartość ujemna o charakterze dolin (wgłębień). Brak dużych powierzchni płaskich oraz dominującego charakteru struktur (wgłębień lub wybrzuszeń) potwierdzone są zazwyczaj bardzo małymi wartościami parametrów S_{sk} oraz S_{ku} . Proces przygotowania podłoży ma duży wpływ na jakość wytworzonych warstw i może przyczynić się do znacznego zmniejszenia się jej chropowatości co ma istotne znaczenie w konstrukcji urządzeń dla zastosowań zarówno w elektronice jak i optyce.

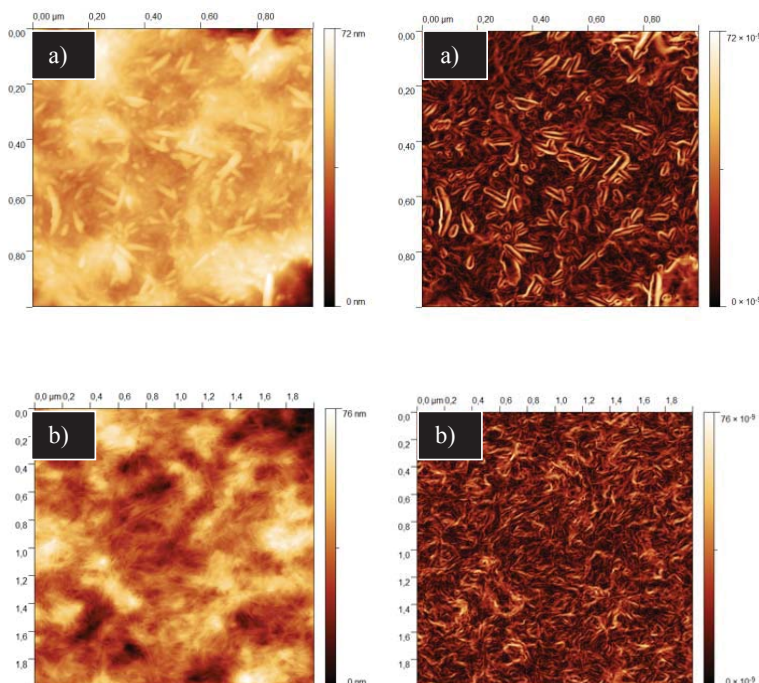
Celem przeprowadzonych badań AFM było określenie chropowatości powierzchni azometin i poliazometin. Z przeprowadzonych badań AFM, analizując parametr RMS wynika, iż związki AS20, PAZ5 i DI1 wykazywały najbardziej gładką powierzchnię z najmniejszym zakresem chropowatości (tab. 23). Z kolei największą chropowatość wykazywały związki AS17, AS23 i DI2 (tab. 23).

TABELA 23

Statystyka powierzchniowa badanych związków

Oznaczenie	Statystyka powierzchniowa*				
	Ra [nm]	RMS [nm]	S_{sk}	S_{ku}	Powierzchnia ^{&}
AS15	36,20	50,00	1,59	2,08	1,1333
AS17	569	737	-0,18	0,27	3,1179
AS20	0,58	0,73	-0,62	17,4	1,0056
AG8	176	238	-1,29	2,11	1,2582
DI1	382	475	0,25	-0,25	5,3088
* Pole skanowania $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ($100\mu\text{m}^2$ powierzchnia skanowania)					
PAZ1	12,2	17,7	-1,06	2,85	1,0757
PAZ2	1,47	2,10	-2,32	9,8	1,0015
PAZ3	11,6	14,5	0,14	0,03	1,0385
PAZ4	24,1	30,3	-0,002	-0,12	1,0837
PAZ5	0,45	0,61	0,54	7,4	1,0012
* Pole skanowania $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ($25\mu\text{m}^2$ powierzchnia skanowania)					
AG4	0,62	1,30	12	229,00	1,0017
AG5	2,28	3,29	-3,48	33,10	1,0015
AG6	4,12	5,30	0,13	1,96	1,0092
* Pole skanowania $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ($25\mu\text{m}^2$ powierzchnia skanowania)					
AS23	70,1	113,0	3,7	22,4	1,056
AS24	39,5	51,6	0,6	2,5	1,064
* Pole skanowania $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ ($625\mu\text{m}^2$ powierzchnia skanowania)					
II	0,65	0,88	1,33	7,01	1,0004
I2	145,3	180,4	0,57	-0,42	1,0129
* Pole skanowania $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ($100\mu\text{m}^2$ powierzchnia skanowania)					
Ra: wartość średnia wysokości (poszczególnych punktów w topografii), RMS: wartość średniokwadratowa wysokości (poszczególnych punktów w topografii), S_{sk} : szerokość piku rozkładu wysokości, S_{ku} : asymetria położenia piku rozkładu wysokości, ^{&} obliczona powierzchnia próbki (nazywana aktywną powierzchnią)					

Dla warstw polimerowych otrzymanych poprzez naniesienie polimeru z roztworu chloroformu na szkiełko mikroskopowe wykonano badania powierzchniowe tj. topografię i transformatę *Inclination* w trybie tzw. przerwane go kontaktu (Tapping mode) [73]. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu AFM dla poliazometin PAZ1 i PAZ3 przedstawiono na rysunku 61. Transformatę *Inclination* wykonano w celu lepszej wizualizacji rezultatów [73].

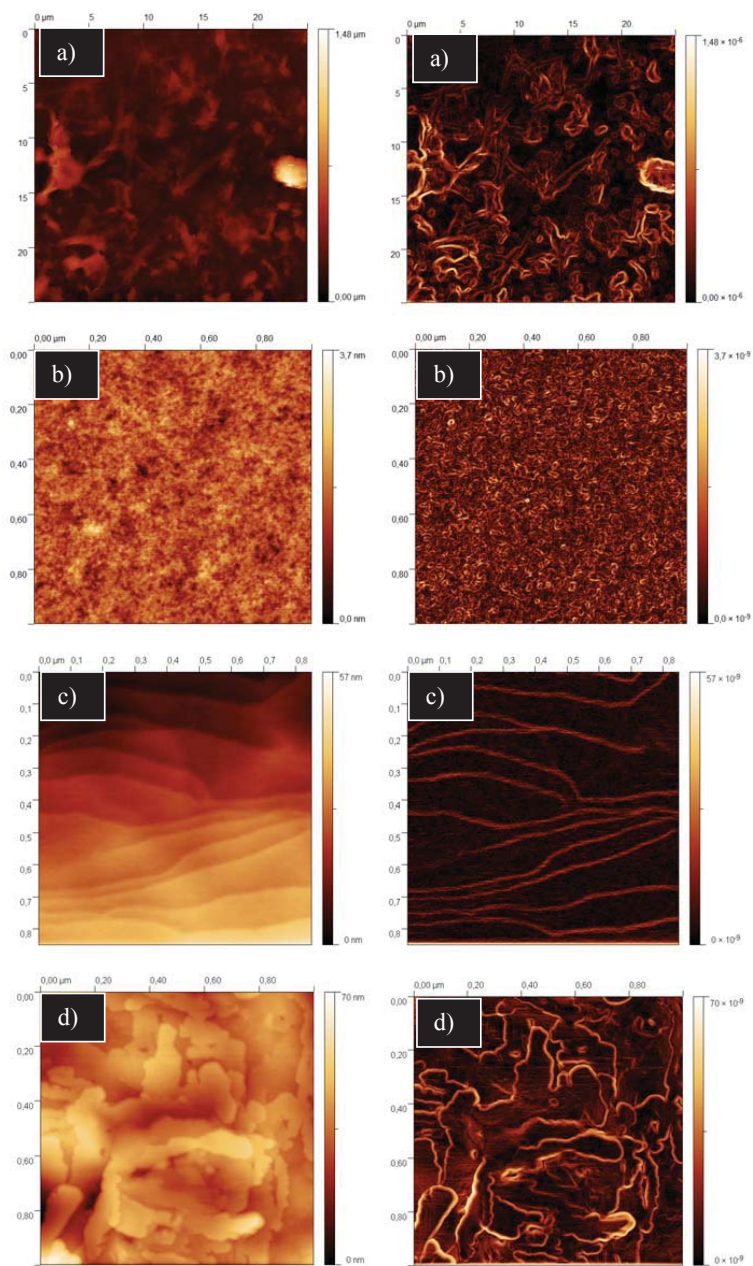


Rys. 61. Zdjęcia AFM poliazometin:
topografia i transformata *Inclination*

a) PAZ1 ($1 \times 1 \mu\text{m}$), RMS = 17,7 nm, b) PAZ3 ($2 \times 2 \mu\text{m}$), RMS = 14,5 nm

Dla poliazometyny PAZ1 (rys. 36) obserwowano równomierne rozłożenie liniowych struktur o długości 10-100 nm (rys. 61). Polimery PAZ3 i PAZ4 wykazywały jednorodną powierzchnię z liniowymi strukturami o długości 100-150 nm (PAZ3) i 100-200 nm (PAZ4) [73].

Badano również chropowatość powierzchni azometin (AS15, AS23-AS24) (rys. 15) [63, 80] i diimidów (DI1-DI2) (rys. 44) [72]. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu AFM przedstawiono na rysunku 62. Azometino-diimid AS24 wykazywał powierzchnię homogeniczną z włóknistymi strukturami o średnicy około 300-500 nm i równomiernie rozłożonymi wgłębieniami i wzniesieniami (rys. 62) [80]. Z kolei azometino-diimid AS23 wykazywał niejednorodną powierzchnię z dwoma rodzajami struktur (rys. 62) [80].



Rys. 62. Zdjęcia AFM:
 topografia i transformata *Inclination*
 a) AS23 ($25 \times 25 \mu\text{m}$), RMS = 113 nm, b) DI1 ($1 \times 1 \mu\text{m}$), RMS = 0,88 nm, c) DI2 ($0,9 \times 0,9 \mu\text{m}$),
 RMS = 180,4 nm i d) AS15 ($1 \times 1 \mu\text{m}$), RMS = 50 nm

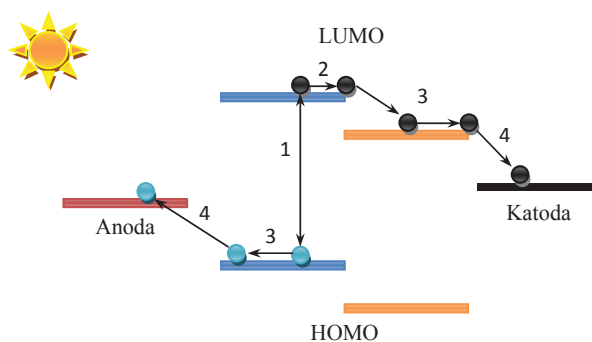
Porównano także powierzchnie diimidów DI1 i DI2 z powierzchnią azometyny AS15 w celu stwierdzenia różnic w topografii badanych materiałów. Powierzchnia związku DI1 była jednorodna, w odróżnieniu od powierzchni diimidu DI2 dla której zaobserwowano zorganizowane, regularne linie o grubości 5 nm [72]. Z kolei dla azometyny AS15 obserwowano regularne struktury warstwowe tzw. lamele o długości 5-12 nm (rys. 62d), które korzystnie mogą wpływać na anizotropię właściwości mechanicznych, optycznych i elektrycznych [63, 72].

6. MOŻLIWE ZASTOSOWANIA OTRZYMANYCH AZOMETIN I POLIAZOMETIN O WŁAŚCIWOŚCIACH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH

6.1. Poliazometyny jako warstwy aktywne organicznych ogniw fotowoltaicznych

Jednym z przykładów potencjalnego zastosowania związków zawierających wiązania azometinowe o właściwościach ciekłokrystalicznych opisanych w niniejszej pracy jest możliwość wykorzystania ich, jako warstwy aktywne w organicznych ogniwach słonecznych.

Na rysunku 63 przedstawiono ogólną zasadę zjawiska fizycznego zachodzącego w organicznym materiale półprzewodnikowym wykorzystywanym w fotowoltaice [302]. Przy czym wyróżnia się cztery podstawowe etapy procesu: (1) generowanie w materiale organicznym pary elektron-dziura (z ang. *electron-hole*, e-h) pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, czyli absorpcji fotonu (kwantu energii, $h\nu$), (2) dysocjacja ekscytonu (pary e-h) zachodząca na styku dwóch materiałów (donorowego/akceptorowego), (3) dyfuzja ładunków (elektrony, dziury) przez materiał organiczny w kierunku elektrod i (4) gromadzenie się ładunków na elektrodach, odpowiednio elektronów na katodzie i dziur na anodzie [303, 304].

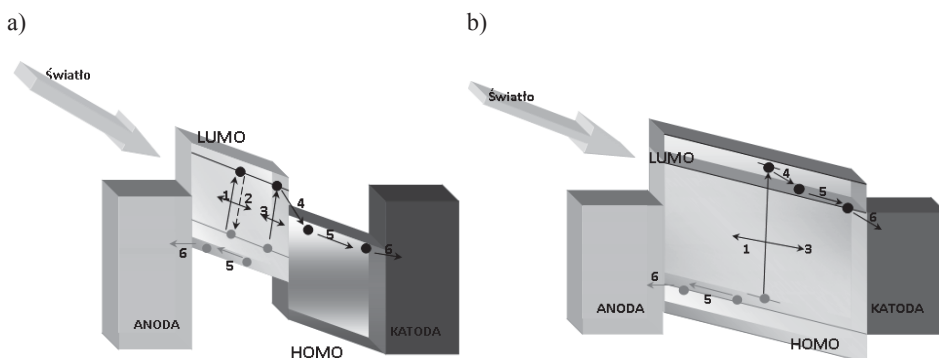


Rys. 63. Schemat zjawiska fotowoltaicznego:

1 – wygenerowanie ekscytonu (para elektron-dziura) pod wpływem zaabsorbowanego światła, 2 – dysocjacja ekscytonu, 3 – dyfuzja ładunków w kierunku elektrod i 4 – gromadzenie elektronów na katodzie i dziur na anodzie

Wyróżnia się dwie charakterystyczne architektury polimerowych ogniw fotowoltaicznych: warstwowe (*ang. bilayer*) i objętościowe (*ang. bulk heterojunction, BHJ*) schematycznie przedstawione na rysunku 64 [304].

Ogólne zasady fotogeneracji ładunku opisane powyżej odnoszą się zarówno do ogniw warstwowych jak i objętościowych. Aczkolwiek, występują subtelne różnice związane między innymi z grubością warstwy, które to mają znaczący wpływ na sprawność organicznych ogniw fotowoltaicznych. Jeśli grubość warstwy aktywnej (polimerowej) jest większa niż, długość drogi dyfuzji, jaką może pokonać ekscyton dochodzi do rekombinacji pary elektron–dziura i utraty wygenerowanych ładunków. Tego rodzaju problem nie zauważalny jest w przypadku ogniw objętościowych (rys. 64b), w których materiał donorowy i akceptorowy tworzą jedną warstwę aktywną, o powierzchni czynnej przypuszczalnie większej niż w przypadku ogniw warstwowych, co umożliwia skuteczniejsze generowanie, separowanie i gromadzenie ładunków [302-304].



Rys. 64. Schemat ogniwa warstwowego (a) i objętościowego (b)

Sz szczególnie atrakcyjne wydają się polimerowe ogniwa słoneczne bazujące na kompozycji polimer:fulereny, wytworzonej jako warstwa aktywna objętościowego ogniwa fotowoltaicznego [303-306].

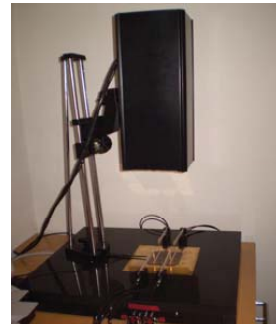
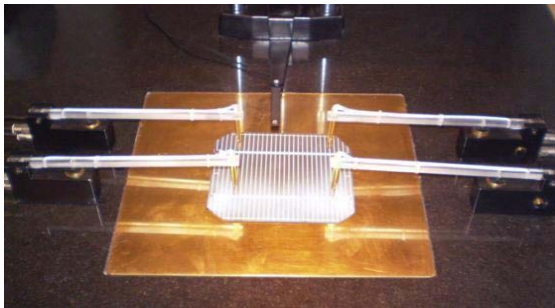
Materiały organiczne oraz polimerowe mogą być stosowane jako warstwy aktywne ogniw fotowoltaicznych ze względu na fakt, iż posiadają one korzystne parametry elektryczne, optyczne oraz przetwórcze, i w związku z tym mogą być wykorzystane na dużą skalę poprzez zastosowanie nanotechnologii. Po pierwsze materiały organiczne tworzą warstwy aktywne o grubości około 100-200 nm. Ich produkcja na wielką skalę jest łatwiejsza niż dla związków nieorganicznych. Dodatkowo związki organiczne mogą być chemicznie modyfikowane, aby uzyskać odpowiednią wartość poziomów HOMO-LUMO i E_g [303-306].

Materiały organiczne mogą znaleźć w przyszłości zastosowanie w fotowoltaice organicznej na dużych (zakrzywionych) powierzchniach (np. skrzydłach samolotów) a także w przenośnych aplikacjach elastycznych (żagle słoneczne) czy też w architekturze (pokrycia elementów o zmiennych kształtach, półprzezroczyste panele zacinające). Przegląd literaturowy wykazał istnienie tylko nielicznych doniesień literaturowych nad wykorzystaniem ciekłokrystalicznych związków organicznych o różnej budowie w fotowoltaice [308-310]. Tylko w dwóch pracach badano poliazometyny aromatyczne jako warstwy aktywne ogniw słonecznych otrzymując sprawność w zakresie 0,02-0,12%

[309-310]. Wzrost sprawności ogniwa może nastąpić poprzez uporządkowanie związku ciekłokrystalicznego podczas wygrzewania struktur w temperaturze przejścia fazowego [304, 307-308]. Przegląd literaturowy dotyczący organicznych ogniw słonecznych wykazał praktycznie brak prac nad ogniwami słonecznymi wykorzystującymi, jako warstwę aktywną poliazometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych.

Przeprowadzone wstępne badania fotowoltaiczne dla wybranej poliazometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych wykazały, iż poliazometyny mogą być stosowane, jako warstwa aktywna objętościowych ogniw fotowoltaicznych (*ang. bulk heterojunction*, BHJ).

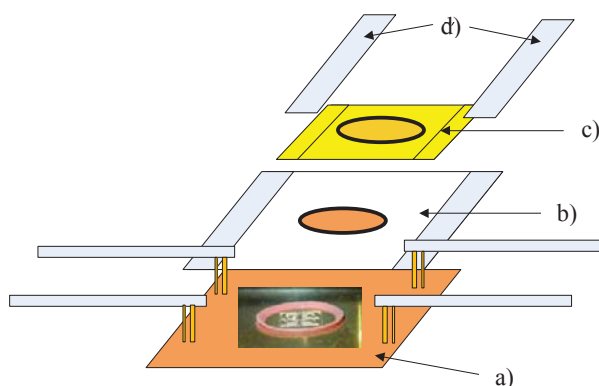
Charakterystyki i parametry badanych ogniw polimerowych na bazie poliazometyny PAZ6 (zawierającej ugrupowania winylowe i siloksanowe) zostały wyznaczone przy użyciu zintegrowanego systemu pomiarowego odzwierciedlającego standardowe warunki STC (z *ang. Standard Test Condition*, t.j. warunki oświetlenia AM 1,5G przy 1000 W/m^2 , temperatura ogniwa 25°C) zgodnie z wymaganiami norm IEC 60904-1 [311] oraz IEC 60904-3 [312]^{*)}. Wykorzystany system pomiarowy wyposażony był w symulator słoneczny na bazie lamp ksenonowych z kasetowym filtrem wodnym, klasy C (zgodnie z normą IEC 60904-9 [313]) wraz z krzemowym fotodetekтором kontrolującym stabilność oświetlenia. Sterowanie oświetlacza umożliwia dodatkową korekcję natężenia światła za pomocą parametrów zasilania lampy. Konstrukcja stolika umożliwia stabilizację temperaturową pomiaru z wykorzystaniem standardowego laboratoryjnego termostatu wodnego. Temperatura stolika monitorowana jest na bieżąco z dokładnością do $0,5^\circ\text{C}$. Na rysunku 65 przedstawiony jest mosiężny stolik pomiarowy wraz z górnymi sondami oraz fotodetekтором podczas przykładowego pomiaru oraz rzut ogólny stolika pomiarowego wraz z oświetlaczem.



Rys. 65. Stolik pomiarowy wraz z zestawem sond podczas przykładowego pomiaru oraz widok systemu pomiarowego

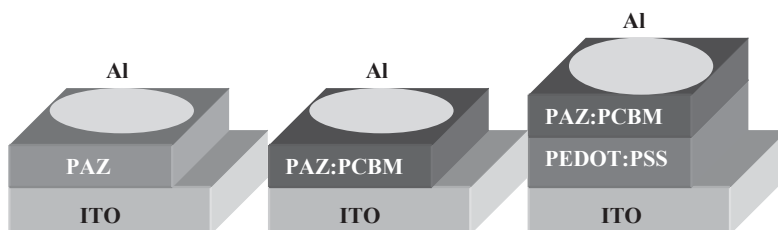
W celu wykonania pomiarów fotowoltaicznych ogniw polimerowych dokonano adaptacji stolika pomiarowego dla umożliwienia dwustronnego wyprowadzenia kontaktów oraz izolacji galwanicznej obszarów elektrod emiterowych od mosiężnej podstawy stolika pomiarowego (rys. 66) [72]. Dokonano również kalibracji modelu ogniwa referencyjnego według parametrów zbliżonych do zakładanych w modelu ogniw polimerowych.

^{*)} Pomiary fotowoltaiczne były wykonane na Politechnice Łódzkiej w Katedrze Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych przez Pana dr inż. Macieja Sibińskiego.



Rys. 66. Adaptacja stanowiska pomiarowego do badania ogniwi polimerowych o kontaktach jednostronnych: a) oryginalny stolik pomiarowy z sondami, b) przesłona izolacyjna podstawy stolika, c) ogniwo polimerowe o kontaktach jednostronnych, d) dodatkowe kontakty emiterowe

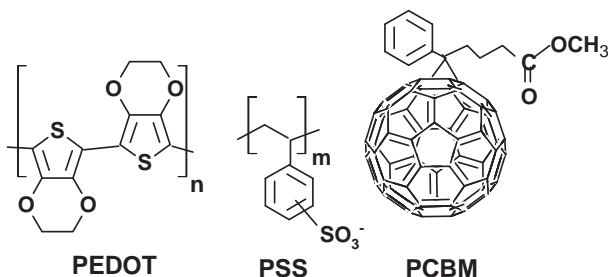
Wykonano szereg pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych (J-U) ogniwi polimerowych o strukturach przedstawionych na rysunku 67 określając takie parametry jak sprawność ogniwa (PCE), napięcie obwodu otwartego (V_{oc}), prąd zwarcia (J_{sc}) oraz współczynnik wypełnienia (FF). Pomiary wykonano w temperaturze 25°C oraz w temperaturach przejść fazowych poliazometyny PAZ6 (50°C i 165°C , polimer wygrzewano przez 2 godziny w każdej z temperatur). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 24 [11a, 16a, 25a].



Rys. 67. Struktury fotowoltaiczne z warstwą aktywną PAZ6 lub PAZ6: PCBM

Pomiary fotowoltaiczne wykonano dla struktur, w których warstwą aktywną był polimer lub mieszanina polimeru z fulerenami. Zastosowana warstwa organiczna była warstwą o charakterze donorowym. Natomiast mieszanina poliazometyna:fuleren była stosowana w strukturze objętościowej jako warstwa o charakterze donorowo-akceptorowym. Badano dodatkowo wpływ obecności PEDOT:PSS (PEDOT: poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen, PSS: polistyren sulfonowany) o budowie przedstawionej na rysunku 68

zastosowanych jako oddzielna warstwa w ogniwie na charakter krzywych J-U. Jako akceptor w ogniwie objętościowym zastosowano ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo-C₆₁-masłowego (PCBM) o budowie przedstawionej na rysunku 68. PEDOT jest jednym z najtrwalszych polimerów przewodzących należącym do grupy polimerów elektrochromowych, zmieniających kolor pod wpływem przepływu prądu elektrycznego.



Rys. 68. Budowa chemiczna PEDOT, PSS i PCBM

W przeprowadzonych badaniach grubość warstwy PAZ6 wynoszącą około 200 nm oszacowano za pomocą przeprowadzonych badań z przystawką odbiciową poprzez wykorzystanie spektrofotometru UV-vis-NIR Jasco V670 stosując program Spectra Analysis programu Spectra Manager. Warstwę Al naporowywano próżniowo (5×10^{-4} Pa) poprzez zastosowanie techniki osadzania termicznego. Poliazometyna PAZ6 i PEDOT:PSS były naniesione za pomocą techniki nakładania wirowego z roztworu (880 obrotów na minutę, 10 sekund, 25°C). Warstwy były suszone w próżni w temperaturze 50°C w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika (chloroformu).

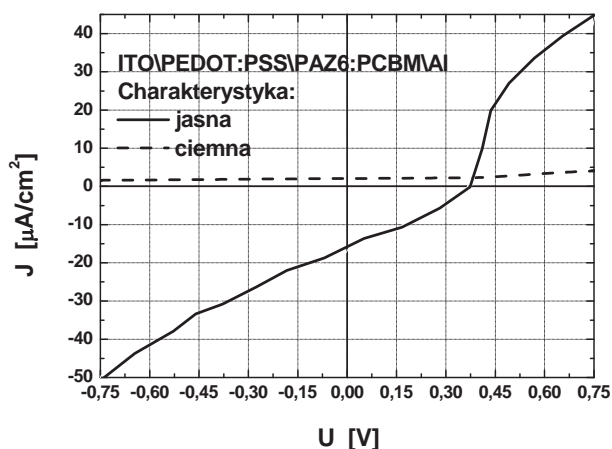
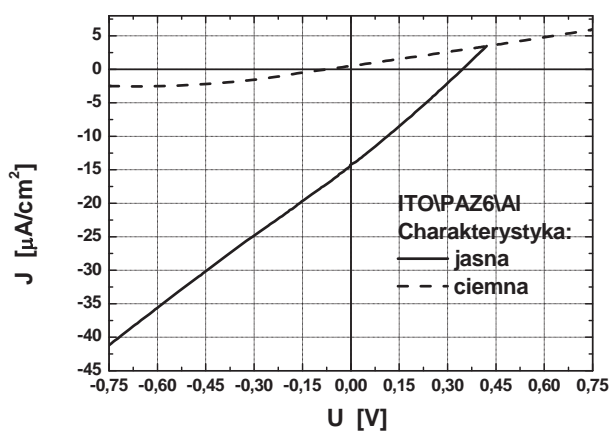
TABELA 24

Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych na bazie PAZ6 i PAZ6:PCBM

Architektura ogniwa	J_{sc} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	V_{oc} [V]	FF [-]	PCE [$\cdot 10^{-2}\%$]
ITO\PAZ6\Al	14,31	0,35	0,15	0,07
ITO\PEDOT:PSS\PAZ6:PCBM(1:1)\Al	15,84	0,37	0,22	0,1
ITO\PEDOT:PSS\PAZ6:PCBM(1:2)\Al	16,36	0,75	0,75	0,9
ITO\PEDOT:PSS\PAZ6:PCBM(2:1)\Al	17,12	0,75	0,13	0,16

J_{sc} - prąd zwarcia ogniwa, V_{oc} - napięcie rozwarcia, FF - współczynnik wypełnienia, PCE - sprawność ogniwa

Charakterystyki prądowo-napięciowe (J-U) wykreślono w zakresach dobranych eksperymentalnie na zasadzie uśrednienia dziesięciu uzyskanych wyników w każdym punkcie pomiarowym i przedstawiono na rysunku 69.



Rys. 69. Charakterystyki fotowoltaiczne struktur ITO\PAZ6\Al i ITO\PEDOT:PSS\PAZ6:PCBM(1:1)\Al
(powierzchnia pomiarowa 27 cm², oszacowana grubość warstwy polimerowej 200 nm)

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono występowanie efektu fotowoltaicznego we wszystkich badanych strukturach. Sprawności (PCE) mierzonych struktur warstwowych i objętościowych wynosiły około 0,001-0,01% dla powierzchni pomiarowej 27 cm². Najwyższą wartość sprawności uzyskano dla struktury fotowoltaicznej objętościowej w której stosunek wagowy PAZ6 do fulerenu wynosił 1:2. Jedną z widocznych przyczyn tak niskich sprawności badanych ogniw była wysoka wartość rezystancji szeregowej, ograniczająca także współczynnik wypełnienia oraz duża powierzchnia pomiarowa ogniwa (27 cm²). Po wygrzaniu struktury w temperaturze przejścia fazowego obserwowano wzrost wartości parametrów fotowoltaicznych. Wartości prądu zwarcia i napięcia rozwarcia ogniwa wzrosły o trzy rzędy wielkości.

Celem przeprowadzonych wstępnych badań fotowoltaicznych było wykazanie, iż poliazometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych mogą być stosowane, jako warstwy aktywne ogniw fotowoltaicznych.

6.2. Pomiary termoluminescencyjne azometin i poliazometin

Termoluminescencja (TL) polega na emisji fali elektromagnetycznej podczas ogrzewania związku, który wcześniej został wzbudzony przez falę elektromagnetyczną lub promieniowanie przenikliwe. Pomiary termoluminescencyjne są bardzo istotne przy interpretacji zjawisk zachodzących w związkach organicznych ze względu na fakt, iż maksima TL są obserwowane przy temperaturach, przy których wzrasta ruchliwość molekularna związków. Badanie właściwości termoluminescencyjnych związków o właściwościach ciekłokrystalicznych, w zakresie temperatur przejść fazowych (od topnienia do izotropizacji) jest bardzo istotne z punktu widzenia znalezienia korelacji między tymi zjawiskami. Ponadto, badania TL nie są często stosowane do określenia właściwości optycznych związków organicznych [314].

Według wiedzy autorki dysertacji nie prowadzono dotychczas badań termoluminescencyjnych związków organicznych zawierających wiązania iminowe o właściwościach ciekłokrystalicznych. Dla wybranych azometin i poliazometin badano zjawisko termoluminescencji w celu potencjalnego zastosowania otrzymanych związków, jako detektory termiczne. Przeprowadzone badania wykazały wpływ budowy chemicznej oraz kształtu (liniowy, gwiaździsty) związku na ich właściwości termoluminescencyjne [63, 73, 77, 79]. Spośród 29 przebadanych związków najlepsze właściwości termoluminescencyjne wykazywało 8 związków w tym dwa polimery PAZ3 i PAZ4 (rys. 36), azometyny gwiaździste AG1-AG3 (rys. 27), azometyna niesymetryczna ANS6 (rys. 8) i azometyny symetryczne AS4 i AS15 (rys. 15). Dla badanych związków określono wartość energii aktywacji (E), współczynnik częstotliwości (s) wraz z temperaturą maksimum termoluminescencji (T_{TL}). Wyniki badań TL przedstawiono w tabeli 25. Są to praktycznie pierwsze badania dotyczące pomiarów właściwości termoluminescencyjnych azometin i poliazometin [63, 73, 77, 79].

Aparatura do badań (RA'94 TL Reader/Analyser) wyposażona była w platynowy element grzejny i fotopowielacz z fotokatodą^{*)}. Pomiar był prowadzony z szybkością ogrzewania 4 K/s od temperatury 298K do 475 K, przy użyciu filtra zielonego. Związki były badane w formie proszków podczas naświetlania dawką 1-2 Gy Co-60 promieniowania gama (1Gy (grej) = 1 J/kg = 100 rad). Tylko dla azometyny AS15 użyto dawki 0,5 i 23 Gy Co-60 promieniowania gama.

Celem przeprowadzonych badań nie było sprawdzenie wielkości użytej dawki na właściwości TL badanych związków, a jedynie wykazanie, iż azometyny i poliazometyny wykazują właściwości termoluminescencyjne.

Energia aktywacji (E) została wyznaczona numerycznie w procesie dekonwolucji (rozłożenia krzywej na sumę pików) [315]. Po wyznaczeniu energii aktywacji obliczono wartość współczynnika częstotliwości (s) [315].

^{*)} Badania termoluminescencyjne były wykonane w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie przez Pana dr Pawła Bilskiego.

TABELA 25

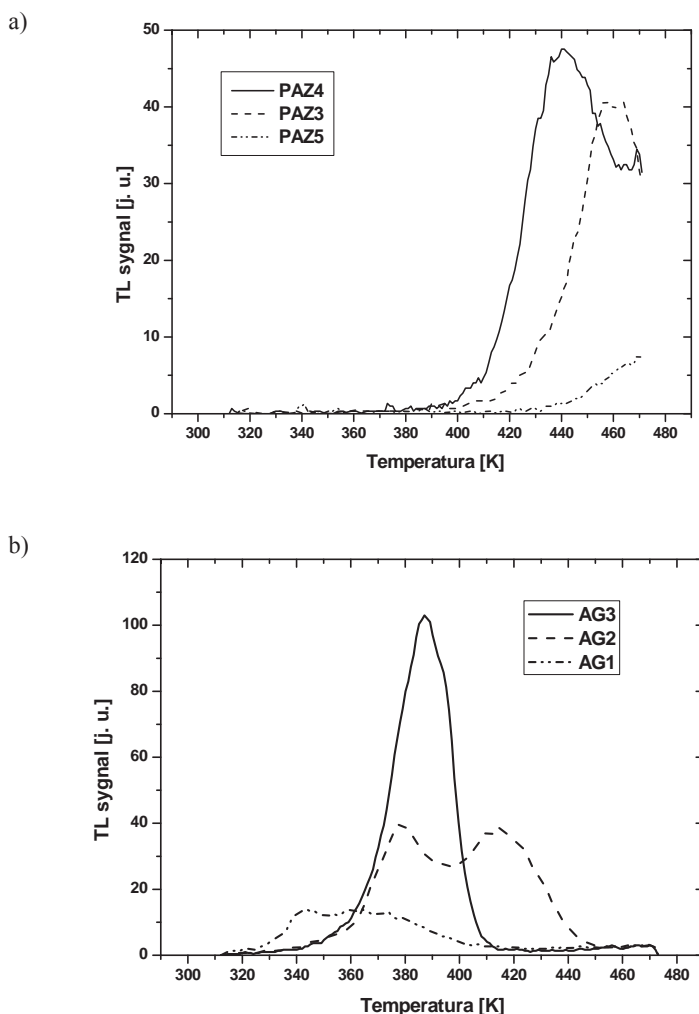
Właściwości termoluminescencyjne wybranych azometin i poliazometin

Oznaczenie	I_{TL}	$T_{TL}[K]$	$E [eV]$	$s [s^{-1}]$
D = 1 Gy				
AS4	6,3	361,2	0,93	1,5E + 12
	11,9	380,0	0,73	5,3E + 08
AG1	6,2	343,4	2,23	2,2E + 32
	6,4	358,7	0,80	2,6E + 10
	8,9	377,4	0,56	2,4E + 06
AG2	2,2	348,5	1,37	1,9E + 19
	25,1	376,6	1,70	1,6E + 22
	11,2	387,6	1,92	2,4E + 24
	36,6	414,8	0,83	1,4E + 09
AG3	100,7	388,5	1,30	1,3E + 16
	2,4	406,1	0,52	2,1E + 05
D = 2 Gy				
PAZ3	41,7	461,2	1,44	3,9E + 15
PAZ4	34,4	438,9	1,47	7,2E + 16
	34,0	461,0	1,44	2,8E + 13
ANS6	4,9	443,5	1,66	8,1E + 18
D = 23 Gy				
AS15	46	385	0,88	2,30E + 10
I_{TL} : intensywność maksimum pików TL, T_{TL} : temperatura maksimum termoluminescencji, E : energia aktywacji, s : współczynnik częstotliwości, D : wartość użytej do naświetlania dawki				

Dla azometiny symetrycznej AS15 wykazującej właściwości ciekłokrystaliczne (Kr 97,5°C, SmB 120°C, SmA 156,5°C, I 160°C) przeprowadzono badania termoluminescencyjne przy naświetlaniu związku dawką (D) 0,5 Gy i 23 Gy Cs-137 promieniowania gama przy zastosowaniu filtra zielonego. Azometina AS15 wykazuje jedno maksimum przy temperaturze $T_{TL} = 385K$ (112 °C) i odpowiadającej jej wartości energii aktywacji $E = 0,88$ eV [79] świadczące najprawdopodobniej o przejściu Kr-Sm. Wykonano dla tego związku również pomiary przy zastosowaniu filtra przezroczystego i fioletowego. Zastosowanie filtra przezroczystego nie wpłynęło na zmiany we właściwościach TL azometiny AS15 w porównaniu z zastosowanym filtrem zielonym, zaś zastosowanie filtra fioletowego spowodowało, iż związek nie wykazywał właściwości TL. Przy naświetlaniu azometiny AS15 dawką 0,5 Gy intensywność termoluminescencji była niższa tylko o 30% w porównaniu z dawką 23 Gy [79].

Polimery PAZ1-PAZ5 były naświetlane dawką 2 Gy Co-60 promieniowania gama [73]. Dla poliazometin PAZ1 i PAZ2 nie obserwowano właściwości TL. Widma TL dla polimerów PAZ3-PAZ5 przedstawiono na rysunku 70a. Dla poliazometiny PAZ3 zawierającej wiązania winylowe (rys. 36) poprzez zastosowanie oprogramowania GlowFit [315], krzywa TL może być przypisana funkcji kinetycznej pierwszego rzędu z wartością energii kinetycznej 1,44 eV. Dla PAZ3 obserwowano jedno maksimum termoluminescencyjne przy wartości temperatury 461 K (188°C) (rys. 70a). Dla poliazometiny PAZ4

(rys. 36) wykazującej właściwości ciekłokrystaliczne ($Kr < 90^{\circ}C$, $SmA 190^{\circ}C$, $I 205^{\circ}C$) obserwowano dwa pasma przy wartościach temperatur i odpowiadających im wartościach energii $T_{TL1} = 439 K (166^{\circ}C)$, $E_1 = 1,47 eV$ i $T_{TL2} = 461 K (188^{\circ}C)$, $E_2 = 1,44 eV$ (rys. 70a) [73]. Obecność dwóch maksimów w widmach TL polimeru PAZ4 może świadczyć o obecności dwóch oddzielnych grup poziomów pułpkowych, których maksima obserwowano przy $439 K (166^{\circ}C)$ i $461 K (188^{\circ}C)$ odpowiedzialne prawdopodobnie za przejście $Kr-Sm$. Najwyższą wartość intensywności TL wykazywał polimer PAZ3 to jest polimer z wiązaniami $HC=CH$ ($I_{TL} = 42$) (tab. 25). Poczynione obserwacje potwierdzają wpływ wiązań winylowych na właściwości foto- i termoluminescencyjne polimerów [73, 79].



Rys. 70. Widma termoluminescencyjne:
a) poliazometin PAZ3-PAZ5 i b) azometin gwiazdzystych AG1-AG3

Z pośród 8 przebadanych azometin niesymetrycznych (ANS5, ANS6, ANS9-ANS11 i ANS13-ANS15) (rys. 8) właściwości termoluminescencyjne przy naświetleniu dawką 2 Gy Co-60 promieniowania gama wykazywała tylko azometina ANS6 zawierająca w swej budowie chemicznej dwa łańcuchy fluorowane (rys. 8) [77]. Aczkolwiek w porównaniu z poliazometinami PAZ3-PAZ5 także badanymi przy naświetleniu 2 Gy Co-60 promieniowania gama sygnał TL azometiny ANS6 wykazywał jedno maksimum o słabej intensywności przy temperaturze 443,5 K (170,5°C) [77].

Dodatkowo zbadano właściwości termoluminescencyjne azometin gwiazdzistych AG1-AG3 (rys. 70b) podczas naświetlania dawką 1 Gy Co-60 promieniowania gama [79]. Azometina AG1 otrzymana z tris(2-aminoetylo)aminy i 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekfluoroundecyloksy)benzaldehydu (rys. 27) wykazywała trzy maksima TL przy następujących wartościach temperatur i odpowiadających im energiach aktywacji $T_{TL1} = 343$ K (70°C), $E_1 = 2,23$ eV, $T_{TL2} = 359$ K (86°C), $E_2 = 0,80$ eV i $T_{TL3} = 377$ K (104°C), $E_3 = 0,56$ eV. Obecność trzech maksimów TL może świadczyć o przejściach typu Kr-Sm zachodzących w związku AG1 pod wpływem wzrostu temperatury. Z kolei azometina AG2 otrzymana z tris(2-aminoetylo)aminy i 4-oktadecyloksybenzaldehydu (nie posiadająca właściwości ciekłokrystalicznych) wykazywała jedno maksimum termoluminescencyjne przy około 490 K. Najwyższą intensywność TL wykazywała azometina gwiazdzista AG3 otrzymana z 4-bifenylokarboksyaldehydu i tris(2-aminoetylo)aminy (tab. 25) [79]. Dla azometiny gwiazdzistej AG3 posiadającej właściwości ciekłokrystaliczne (Kr < 100°C, SmX 104°C, I 115°C) obserwowano jedno maksimum termoluminescencyjne przy 388,5 K (115°C).

Wśród 10 przebadanych azometin symetrycznych największą intensywność TL wykazywały związki AS4 i AS15. Azometina AS4 otrzymana z dialdehydu tereftalowego i n-decyloaniliny (rys. 15) była naświetlana podobnie jak azometiny gwiazdziste dawką o natężeniu 1 Gy Co-60 promieniowania gama. Obserwowano dla azometiny AS4 wykazującej właściwości ciekłokrystaliczne (Kr < 60 °C, SmC 130°C, SmX 170°C, I) dwa maksima termoluminescencyjne przy następujących wartościach temperatur i odpowiadających im energiach $T_{TL1} = 361$ K (88 °C), $E_1 = 0,93$ eV i $T_{TL2} = 380$ K (107 °C), $E_2 = 0,73$ eV [79].

Podsumowanie

Przeprowadzone wstępne badania termoluminescencyjne wykazały, iż azometiny i poliazometiny wykazują właściwości termoluminescencyjne, przy czym intensywność termoluminescencji zależy od budowy chemicznej związku. Przeprowadzone badania wykazały, iż najwyższą intensywność termoluminescencyjną wykazywała azometina gwiazdzista AG3 otrzymana z tris(2-aminoetylo)aminy i 4-bifenylokarboksyaldehydu (tab. 25). Dla wszystkich badanych związków obserwowano maksimum pasma termoluminescencji przy wartości temperatur niższej niż obserwowanej za pomocą badań DSC. Obserwowane różnice w temperaturach przejść fazowych są najprawdopodobniej spowodowane naświetlaniem związków podczas badań TL (promieniowanie gama).

Prezentowane badania poszerzają wiedzę z zakresu badań termoluminescencyjnych związków organicznych dla możliwych praktycznych zastosowań. Termoluminescencja znajduje obecnie zastosowanie w dozymetrii do pomiaru dawki pochłoniętej oraz datowania obiektów archeologicznych i geologicznych. Badane azometiny i poliazometiny były naświetlane dawką 1-2 Gy Co-60 promieniowania gama. Już przy tak małej war-

tości dawki badane związki wykazywały właściwości termoluminescencyjne, co jest inspirującą wskazówką do dalszych badań i może być podstawą kolejnych prac naukowych.

7. WNIOSKI OGÓLNE

Praca przedstawia wyniki badań właściwości ciekłokrystalicznych, optycznych i elektrycznych małowcząsteczkowych związków organicznych, polimerów i dendrymerów zawierających wiązania azometinowe pod względem zastosowania w optoelektronice lub fotowoltaice, jako np. materiały wykazujące właściwości termoluminescencyjne lub warstwy aktywne organicznych ogniw słonecznych. Zbadano grupę azometin i poliazometin, w tym azometyny o budowie liniowej i gwiaździstej, symetryczne i niesymetryczne oraz dla porównania azyny, bistiazole, diimidu i poliimidu. Otrzymano w sumie 93 związki organiczne, w tym 91 nowych zawierających różne ugrupowania (imidowe, estrowe, azynowe, tiofenowe, karbazolowe, tiofosforylowe, cyklotrifosfazenowe, eterowe, bistiazolowe, azynowe) i różną liczbę wiązań azometinowych (od 1 do 96). Przy powyższym wyborze kierowano się faktem, iż wszystkie otrzymane związki z punktu widzenia inżynierii materiałowej należą do grupy nowych materiałów organicznych w tym polimerowych i dendrymerów o właściwościach ciekłokrystalicznych. Otrzymane dendrymery z rdzeniem tiofosforylowym są pierwszymi otrzymanymi i opracowanymi dendrymerami tego typu o właściwościach ciekłokrystalicznych.

W pracy pokazano, że właściwości ciekłokrystaliczne badanych związków zarówno małowcząsteczkowych jak i wielkocząsteczkowych są złożone i zależą od budowy związku, co sprawia, że ich charakterystyka wymaga zastosowania kilku uzupełniających się technik badawczych takich jak metody małokątowego i szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS/WAXS) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) uzupełnione poprzez badania za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (POM). Wykonane badania optyczne (UV-vis i IR) w funkcji temperatury pokazują możliwość zastosowania tych technik badawczych do uzupełniającego potwierdzenia właściwości ciekłokrystalicznych związków. W pracy wykazano dodatkowo wpływ budowy badanych związków na właściwości optyczne (UV-vis, PL i TL).

Przedstawione w niniejszym opracowaniu rezultaty badań, podjętych w obszarze szeroko pojętych badań dotyczących azometin i poliazometin można podzielić na trzy części. Pierwsza z nich dotyczy właściwości ciekłokrystalicznych otrzymanych związków.

Najistotniejsze w tej części to:

- a) zbadanie właściwości ciekłokrystalicznych związków o różnej liczbie wiązań azometinowych oraz opracowanie zależności strukturalnych oraz
- b) porównanie właściwości mezomorficznych azometin z azynami, diimidami i tiazolotiazolami oraz poliazometin z poliimidami.

Druga część obejmuje właściwości optyczne i elektryczne otrzymanych związków. W tej części należy wyróżnić:

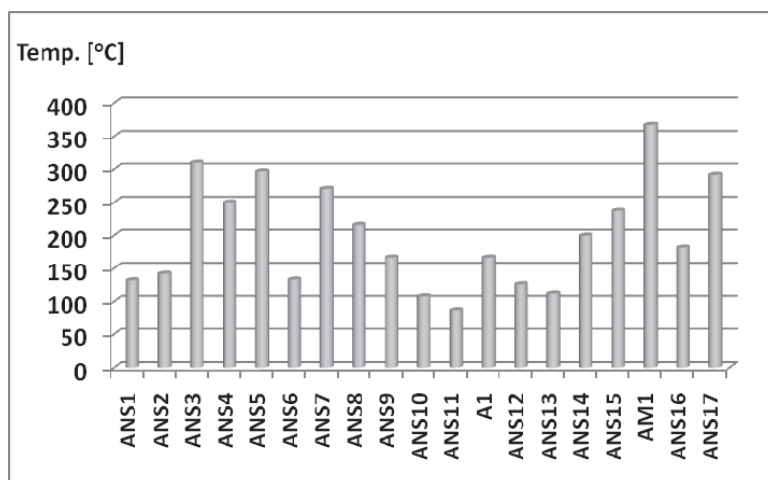
- a) zastosowanie badań absorpcji w zakresie UV-vis i podczerwieni IR w funkcji temperatury do potwierdzenia właściwości ciekłokrystalicznych,
- b) zbadanie zależności wpływu budowy związku na maksimum pasma absorpcji i emisji oraz
- c) wykonanie badań spektroskopii impedancyjnej.

Trzecia część zagadnień, wiąże się z możliwym praktycznym zastosowaniem otrzymanych związków. Do najistotniejszych osiągnięć w tym zakresie należy między innymi:

- a) zastosowanie otrzymanych poliazometin w ogniwach fotowoltaicznych jako warstwa aktywna oraz
- b) zastosowanie otrzymanych azometin i poliazometin poprzez wykorzystanie ich właściwości termoluminescencyjnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- 1) porównując właściwości ciekłokrystaliczne zaobserwowano, iż:
 - ✓ otrzymane azometiny niesymetryczne z jednym wiązaniem iminowym wykazywały mezofazy smektyczne, oprócz związku ANS7 zawierającego grupę karboksylową i łańcuch fluorowany i azometiny ANS15 otrzymanej z aminy z wiązaniem azowym i 4-bifenylokarboksyaldehydu, dla których obserwowano fazy Sm i N,
 - ✓ azometiny typu ANS wykazywały temperatury izotropizacji w zakresie 89-350°C (rys. 71).

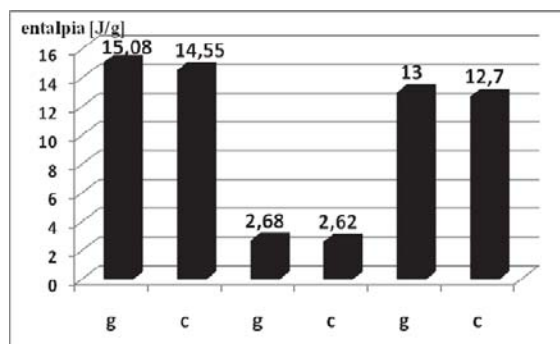


Rys. 71. Wartość temperatury izotropizacji dla azometin niesymetrycznych

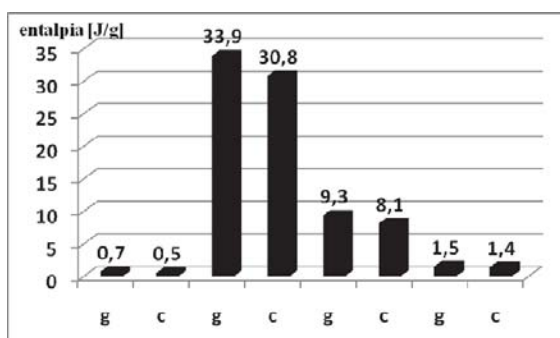
Azometiny niesymetryczne ANS1, ANS2 i ANS6 otrzymane z aldehydu z łańcuchem fluorowanym i amin z łańcuchem alifatycznym ($C_{16}H_{33}$ lub $-OC_{16}H_{33}$) lub fluorowanym (C_8F_{17}) oraz azometiny ANS10-ANS11 zawierające w swej budowie chemicznej łańcuchy alifatyczne ($-OC_{18}H_{38}$), a także azometiny ANS12-ANS13 otrzymane z aldehydu z pierścieniem bifenylowym i amin z łańcuchem alifatycznym $C_{10}H_{21}$ lub $C_{16}H_{33}$ wykazywały wartości temperatury izotropizacji nie wyższe niż 140°C.

- ✓ Wartości entalpii obserwowane podczas ogrzewania i chłodzenia związków typu ANS wykazywały zbliżoną wartość jak przykładowo przedstawiono na rysunku 72.

a)



b)



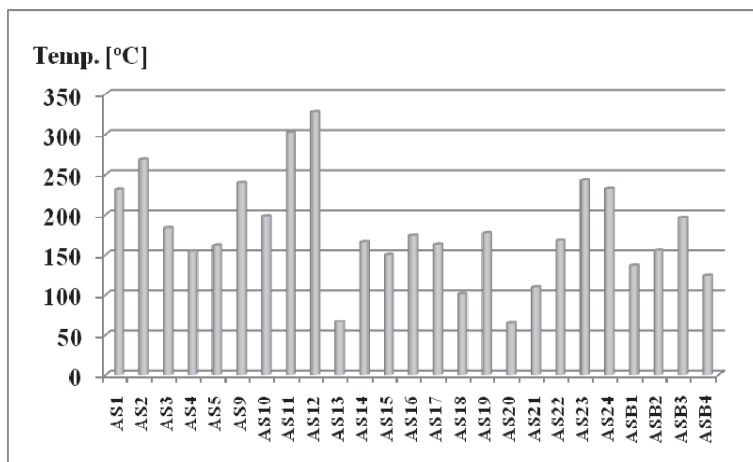
Rys. 72. Schematyczne przedstawienie wartości entalpii dla azometin niesymetrycznych ANS1 (a) i ANS14 (b) podczas ogrzewania (g) i chłodzenia (c)

Badania właściwości ciekłokrystalicznych azometin niesymetrycznych ANS zostały opisane w [60, 62, 64, 66, 76-77] oraz były prezentowane na konferencji naukowej [316].

- ✓ Dla azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi obserwowano mezofazy Sm i N (AS1, AS2 i AS5 i AS22) lub fazy smektyczne. Dla azometin symetrycznych AS6-AS8, AS13, AS18 i AS20 nie obserwowano właściwości ciekłokrystalicznych.
- ✓ Azometyny symetryczne wykazywały temperaturę izotropizacji w zależności od budowy chemicznej związku w zakresie 64-328°C (rys. 73).

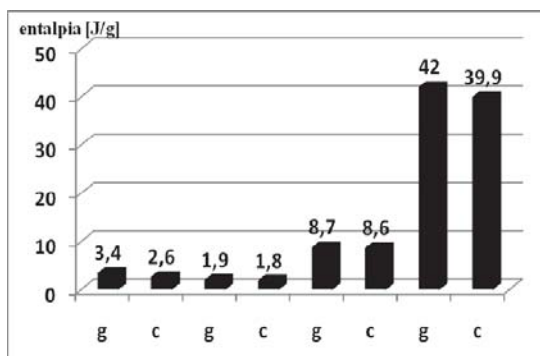
Azometyny symetryczne w większości przypadków wykazywały wartości temperatury izotropizacji niewyższe niż 200°C (rys. 73).

- ✓ Wartości entalpii obserwowane podczas ogrzewania i chłodzenia związków AS wykazywały zbliżoną wartość jak przedstawiono schematycznie na rysunku 74.

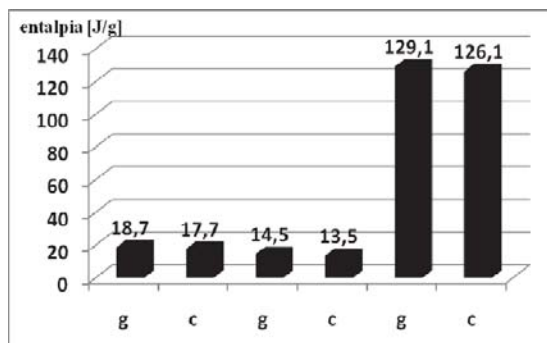


Rys. 73. Wartość temperatury izotropizacji dla azetyn symetrycznych

a)



b)

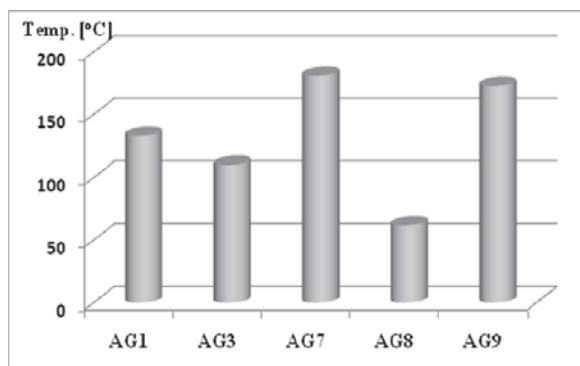


Rys. 74. Schematyczne przedstawienie wartości entalpii dla azetyn symetrycznych AS1 (a) i AS5 (b) podczas ogrzewania (g) i chłodzenia (c)

Badania właściwości ciekłokrystalicznych azometin symetrycznych AS zostały opisane w [59-61, 63, 68, 70, 78, 80] oraz były prezentowane na konferencjach naukowych [317-323].

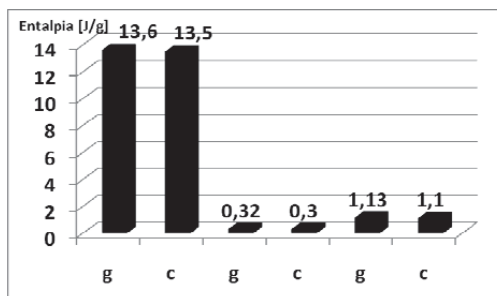
- ✓ Dla azometin gwiaździstych obserwowano fazę smektyczną, a dla azometyny AG7 z rdzeniem cyklotrifosfazenowym dodatkowo obserwowano fazę kolumnową.
- ✓ Azometyny gwiaździste wykazywały temperatury izotropizacji w zależności od budowy chemicznej związku w zakresie 62-173°C (rys. 75).

Rys. 75. Wartość temperatury izotropizacji dla azometin gwiaździstych

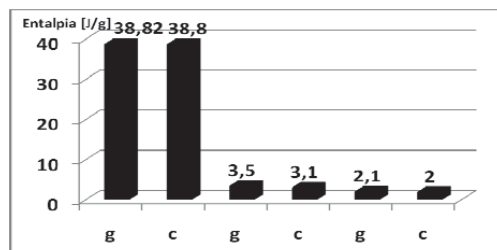


- ✓ Wartości entalpii obserwowane podczas ogrzewania i chłodzenia związków wykazywały zbliżone wartości jak przykładowo przedstawiono na rysunku 76.

a)



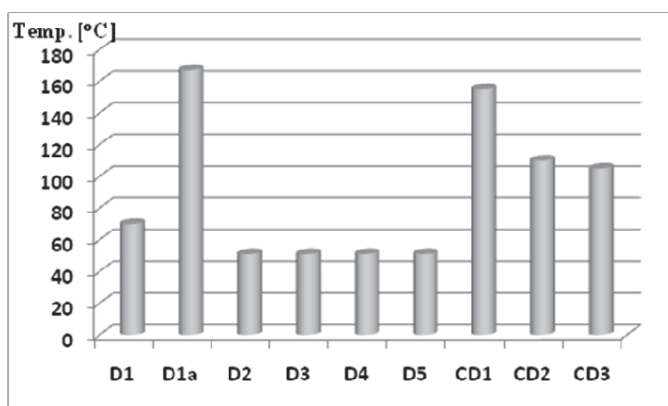
b)



Rys. 76. Schematyczne przedstawienie wartości entalpii dla azometin gwiaździstych AG7 (a) i AG9 (b) podczas ogrzewania (g) i chłodzenia (c)

Badania właściwości ciekłokrystalicznych azometin gwiaździstych AG zostały opisane w [65, 75] oraz były prezentowane na konferencjach naukowych [324-325].

- ✓ Dla dendrymerów obserwowano mezofazy smektyczne.
- ✓ Dendrymery wykazywały temperatury izotropizacji, w zależności od generacji związku i rodzaju grup końcowych oraz rodzaju rdzenia, w zakresie 51-167°C, jak przedstawiono schematycznie na rysunku 77. Dla dendrymerów z rdzeniem tiofosforylowym i cyklotrifosfazenowym wraz ze wzrostem generacji nie obserwowano znacznych różnic w wartości temperatury izotropizacji począwszy od generacji 2. Wprowadzenie dodatkowych wiązań iminowych do budowy chemicznej dendrymeru z rdzeniem tiofosforylowym D1a wpływa na znaczny wzrost wartości temperatury izotropizacji i liczby mezofaz. Podobne zachowanie obserwowano dla dendrymerów z rdzeniem cyklotrifosfazenowym CD1-CD3, dla których obserwowano znacznie wyższe wartości temperatur izotropizacji niż dla dendrymerów z rdzeniem tiofosforylowym.



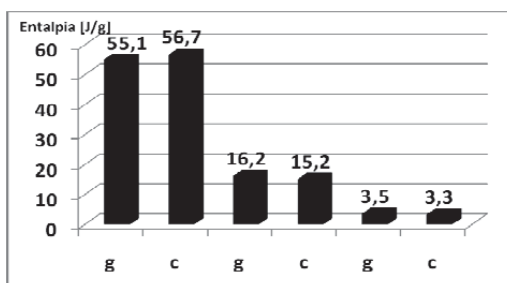
Rys. 77. Wartość temperatury izotropizacji dla dendrymerów

- ✓ Wartości entalpii obserwowane podczas ogrzewania i chłodzenia związków wykazywały dla dendrymerów generacji pierwszej zbliżone wartości jak przedstawiono na rysunku 78.

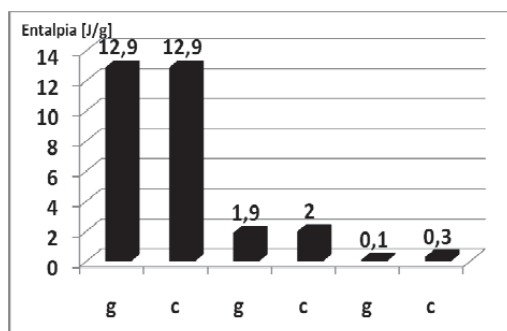
Badania właściwości ciekłokrystalicznych dendrymerów zostały opisane w [69] oraz były prezentowane na konferencjach naukowych [324-325].

- ✓ Dla poliazometin obserwowano fazę nematyczną. Tylko polimer PAZ4 otrzymany z dialdehydu tereftalowego i diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) wykazywał mezofazę SmA. Polimer PAZ2 z ugrupowaniem karbazolowym nie wykazywał właściwości ciekłokrystalicznych.
- ✓ Poliazometiny wykazywały temperatury izotropizacji w zależności od budowy chemicznej polimeru w zakresie 70-193°C (rys. 79).

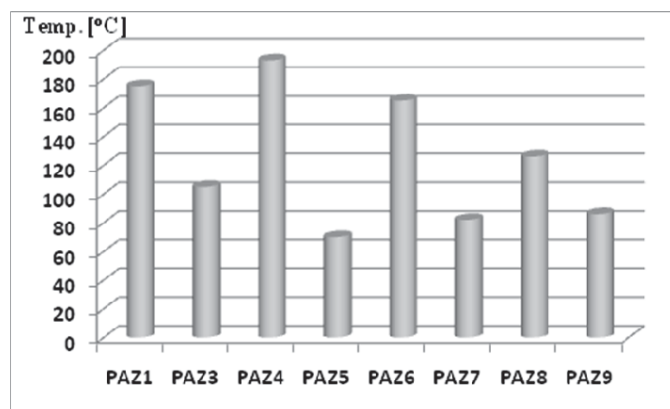
a)



b)



Rys. 78. Schematyczne przedstawienie wartości entalpii dla dendrymerów D1 (a) i D1a (b) podczas ogrzewania (g) i chłodzenia (c)

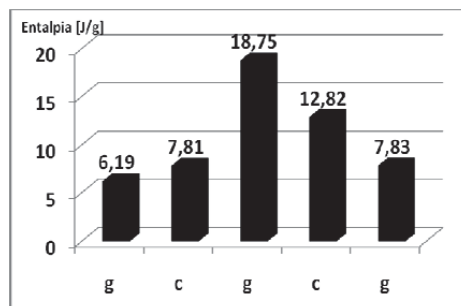


Rys. 79. Wartość temperatury izotropizacji dla poliazometin

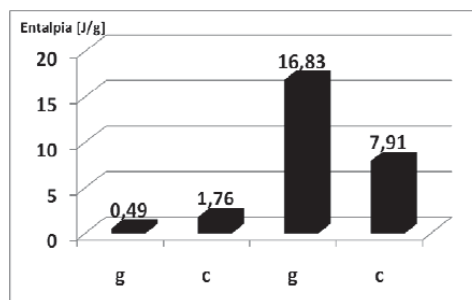
Poliazometyny PAZ1 i PAZ4 (otrzymane z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) i 2,5-tiofenodikarboksyaldehydu lub dialdehydu tereftalowego) oraz PAZ6 i PAZ8 (otrzymane z diaminy z ugrupowaniami siloksanowymi i dialdehydu z wiązaniami winylowymi lub dialdehydu z pierścieniem tiofenowym) wykazywały wartości temperatur izotropizacji powyżej 140°C . Najniższą wartość temperatury izotropizacji wykazywała poliazometyna PAZ5 otrzymana z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) i dialdehydu zawierającego boczne łańcuchy alkoksylowe.

- ✓ Wartości entalpii obserwowane podczas ogrzewania i chłodzenia polimerów wykazywały, podobnie jak dla dendrymerów o generacji większej niż jeden, pewne odchylenia jak przykładowo przedstawiono na rysunku 80 spowodowane najprawdopodobniej nieregularnością łańcuchów polimerowych oraz większą polidispersyjnością niż dla związków małowcząsteczkowych.

a)



b)



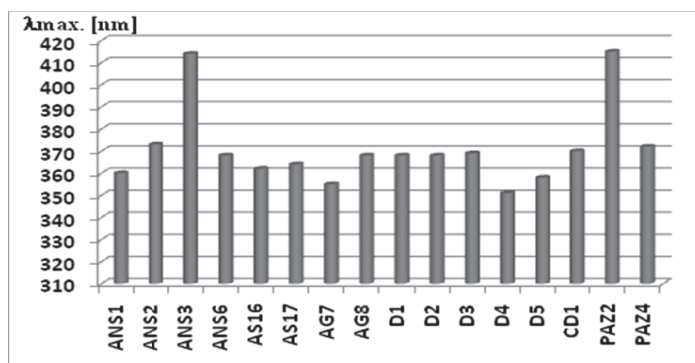
Rys. 80. Schematyczne przedstawienie wartości entalpii dla poliazometin PAZ1 (a) i PAZ3 (b) podczas ogrzewania (g) i chłodzenia (c)

Badania właściwości ciekłokrystalicznych poliazometin zostały opisane w [73-74] oraz były prezentowane na konferencjach naukowych [322, 323, 326].

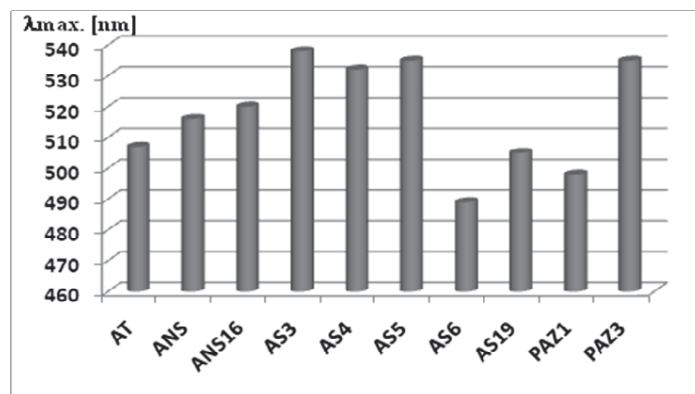
2) Porównując właściwości optyczne zaobserwowano, iż:

- otrzymane azometyny i poliazometyny wykazywały właściwości fotoluminescencyjne i w zależności od budowy chemicznej związku emitowały światło fioletowe w zakresie 351-415 nm, niebieskie w zakresie 451-466 nm (azometyna niesymetryczna ANS4 z ugrupowaniem pyrenowym i łańcuchem fluorowanym i poliazometyna PAZ5 zawierająca łańcuchy alifatyczne zarówno w łańcuchu głównym jak i bocznym) bądź zielone w zakresie 489-538 nm jak schematycznie przedstawiono na rysunku 81.

a)

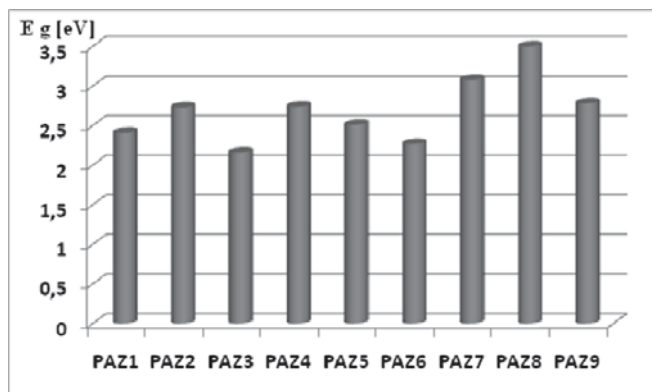


b)



Rys. 81. Wpływ budowy chemicznej związku na wartość światła emitowanego, (a) związki emitujące światło fioletowe i (b) związki emitujące światło zielone

- Otrzymane poliazometyny wykazywały w zależności od budowy chemicznej związku wartość przerwy energetycznej w zakresie 2,16-3,50 eV jak schematycznie przedstawiono na rysunku 82. Wartość przerwy energetycznej azometin gwiazdzystych AG4-AG6 zawierających jako rdzeń 4,4',4''-triformylotrifenylaminę wynosiła 2,70 eV.

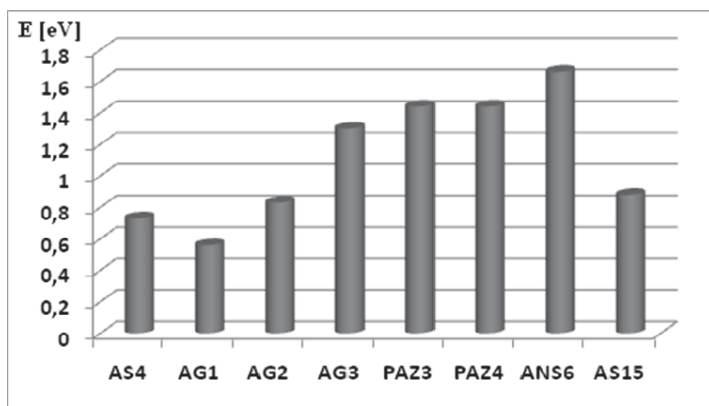


Rys. 82. Wpływ budowy chemicznej poliazometin na wartość optycznej przerwy energetycznej

Najniższą wartość przerwy energetycznej wykazywały poliazometiny PAZ3 i PAZ6, zawierające w swej budowie ugrupowania winylowe. Natomiast najwyższą wartość przerwy energetycznej wykazywały poliazometiny z ugrupowaniami siloksanowymi (PA7 i PAZ8) zawierające dodatkowo ugrupowanie karbazolowe (PAZ7) lub pierścień tiofenowy (PAZ8).

Badania właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-vis i właściwości fotoluminescencyjnych azometin i poliazometin zostały opisane w [59-60, 62-65, 68-69, 73-75, 77, 80] oraz były prezentowane na konferencjach naukowych [317-320, 322, 324-327].

- Otrzymane azometiny i poliazometiny wykazywały właściwości termoluminescencyjne przy naświetlaniu dawką 0,5-2 Gy Co-60 promieniowania gama. Energia aktywacji pasma o największej intensywności wynosiła w zależności od budowy chemicznej związku od 0,56 do 1,66 eV jak schematycznie przedstawiono na rysunku 83.



Rys. 83. Wartość energii aktywacji (E) azometin i poliazometin

Najniższą wartość energii aktywacji wykazywała azometyna gwiaździsta AG1 otrzymana z tris(2-aminoetylo)aminy i 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadekafluoroundecyloksy)benzaldehydu (0,56 eV), zaś najwyższą wartość energii aktywacji wykazywała azometyna niesymetryczna ANS6 zawierająca dwa pierścienie benzenowe połączone wiązaniem iminowym i dwa łańcuchy fluorowane (1,66 eV).

Badania termoluminescencyjne azometin i poliazometin zostały opisane w [63, 73, 77, 79].

Dodatkowo otrzymane poliazometyny były prezentowane jako potencjalne związki organiczne do zastosowań w fotowoltaice na konferencjach naukowych [327-328]. Otrzymane bistiazole i poliimidy były prezentowane na konferencjach naukowych [329-332].

Podsumowując opisane wyniki badań stwierdzono, iż, założenie początkowe pracy polegające na zaprojektowaniu i syntezie azometin i poliazometin o różnej budowie chemicznej z możliwością modyfikacji ich właściwości ciekłokrystalicznych, poprzez modyfikację budowy chemicznej substratów, zostało zrealizowane. Z spośród 93 otrzymanych związków 84 wykazywało właściwości ciekłokrystaliczne. Otrzymane związki (azometyny, azyny, bistiazole, diimidy, poliazometyny i poliimidy) wykazywały fazy smektyczne lub smektyczne i nematyczne. Tylko dla poliazometin PAZ1, PAZ3 i PAZ5 otrzymanych z diaminy z łańcuchem alifatycznym ($n = 3$) i dwoma grupami estrowymi oraz dla poliazometin z ugrupowaniami siloksanowymi stwierdzono występowanie fazy nematycznej. Azometyna gwiaździsta z rdzeniem cyklotrifosfazenowym (AG7) o budowie dyskopodobnej wykazywała oprócz fazy smektycznej także fazę kolumnową. Dla bistiazolu BT4 zawierającego sześć ugrupowań cholesterolowych obserwowano fazę nematyczną chiralną (N^*). Z spośród 84 związków wykazujących właściwości ciekłokrystaliczne 25 związków zawierających w swej budowie chemicznej wiązanie azometinowe (ANS4, ANS6, ANS8-ANS11, AM1, AS10, AS11, AS21, ASB3, AG1, AG3, AG8, D1-D5, PAZ3-PAZ5, PAZ6-PAZ9) wykazywało tylko jedną mezofazę. Pozostałe związki wykazywały polimorfizm.

Badania spektroskopii impedancyjnej wykazały iż wraz ze wzrostem temperatury następuje wzrost przewodnictwa o 4 rzędy (10^{-12} do 10^{-8} S/cm). Otrzymane azometyny i poliazometyny są przetwarzalne i rozpuszczalne w niskowrzących rozpuszczalnikach (chloroform, 1,2-dichloroetan) i emitują światło fioletowe, niebieskie lub zielone.

W pracy pokazano przykłady wykorzystania otrzymanych związków w fotowoltaice jako warstwy aktywne ogniw słonecznych oraz jako związki wykazujące właściwości termoluminescencyjne.

Dla zastosowań w optoelektronice najbardziej obiecującymi związkami wydają się być azometyna gwiaździsta AG3, azometyna symetryczna AS19, dendrymery z rdzeniem cyklotrifosfazenowym oraz poliazometyny PAZ1, PAZ3 i PAZ6. Wśród innych grup związków organicznych badanych w pracy należy, jako atrakcyjne dla zastosowań w optoelektronice wymienić azyny i bistiazole z ugrupowaniami cholesterolowymi.

Prezentowane wyniki badań pozwalają poznać relacje pomiędzy budową polimerów i związków małowcząsteczkowych a właściwościami ciekłokrystalicznymi i optoelektrycznymi. Ma to szczególne znaczenie przy planowaniu i modelowaniu parametrów procesów technologicznych w celu uzyskania materiałów organicznych o z góry zaprogramowanych właściwościach użytkowych.

LITERATURA

1. Iwan A., Sęk D.: Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light emitting diodes and other advanced applications, *Progr. Polym. Sci.* 33, 289-345, 2008.
2. Naeimi H., Safari J., Heidarneshad A.: Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic diamine. *Dyes and Pigments* 73, 251-253, 2007.
3. Dziembowska T.: Resonance assisted intramolecular hydrogen bond in Schiff bases. *Polish J. Chem* 72, 193-209, 1998.
4. Upadhyay K.K., Kumar A., Upadhyay S., Mishra P.C.: Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavenging activity of some Schiff bases. *J. Mol. Struct.* 873, 5-16, 2008.
5. Xiao T., Xie X.Y., Xue Ch.B., Luo W.Ch., Jiang L., Cao S.: Pesticide Biochem. Phys. 91, 39-44, 2008.
6. Vigato P.A., Tamburini S., Bertolo L.: The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 251, 1311-1492, 2007.
7. Bloch R.: Additions of organometallic reagents to C=N bonds: Reactivity and selectivity. *Chem. Rev.* 98, 1407-1438, 1998.
8. Rospenk M., Król-Starzomska I., Filarowski A., Koll A.: Proton transfer and self-association of sterically modified Schiff bases. *Chem. Phys.* 287, 113-124, 2003.
9. Mukhopadhyay M., Banerjee D., Koll A., Filarowski A., Mukherjee S.: Proton transfer reaction of a new orthohydroxy Schiff base in some protic and aprotic solvents at room temperature and 77 K. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr.* 62, 126-131, 2005.
10. Filarowski A., Koll A., Karpfen A., Wolschann P.: Intramolecular hydrogen bond in molecular and proton-transfer forms of Schiff bases. *Chem. Phys.* 297, 323-332, 2004.
11. Król-Starzomska I., Filarowski A., Rospenk M., Koll A.: Proton transfer equilibria in Schiff bases with steric repulsion. *J. Phys. Chem. A* 108, 2131-2138, 2004.
12. Rozwadowski Z., Majewski E., Dziembowska T., Hansen P.E.: Isotope effects in chemistry and biology. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2809-2817, 1999.
13. Abbasi A.R., Rezvani Z., Nejati K.: Synthesis and properties of new liquid crystalline compounds containing an alkoxyphenylazo group. *Dyes and Pigments* 70, 71-75, 2006.
14. Gakias S., Rix C., Fowless A., Wills-Johnson G., Latham K., White J.: A comparison of the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding of N,N'-ethylenebis(aminobenzylidene) in the solid state with its salen analogue. *J. Mol. Struct.* 737, 69-74, 2005.
15. Kabak M.: Crystal structure and conformation of N,N'-bis (3,5-dichlorosalicylidene)-2-hydroxy 1,3 diamino-2-propan. *J. Mol. Struct.* 655, 135-139, 2003.
16. Ünver H., Karakas A., Elmali A.: Nonlinear optical properties, spectroscopic studies and structure of 2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine. *J. Mol. Struct.* 702, 49-54, 2004.
17. Yildiz M., Ünver H., Dülger B., Erdener D., Ocak N., Erdönmez A., Durlu T.N.: Spectroscopic study, antimicrobial activity and crystal structures of N-(2-hydroxy-5-nitrobenzalidene)-4-aminomorpholine and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-4-aminomorpholine. *J. Mol. Struct.* 738, 253-260, 2005.
18. Ünver H., Yildiz M., Dülger B., Özgen Ö., Kendi E., Durlu T.N.: Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)-1-aminonaphthalene. *J. Mol. Struct.* 737, 159-164, 2005.
19. Issa R.M., El-Daly S.A., El-Wakiel N.A.: UV/Vis, IR and ¹H NMR spectroscopic studies of bisazodianil compounds based on 5-(2-carboxyphenyl azo)-salicylaldehyde and primary diamines. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr.* 59, 723-728, 2003.
20. Nakashima T., Satoh N., Albrecht K., Yamamoto K.: Interface Modification on TiO₂ Electrode Using Dendrimers in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* 20, 2538-2543, 2008.

21. Yamamoto K., Takashi K.: Synthesis and functionality of dendrimer with finely controlled metal assembly. *Polymer* 49, 4033-4041, 2008.
22. Upadhyay K.K., Kumar A., Upadhyay S., Mishra P.C.: Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavenging activity of some Schiff bases. *J. Mol. Struct.* 873, 5-16, 2008.
23. Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B., Seifzadeh D.: Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid. *Appl. Surf. Sci.* 239, 154-164, 2005.
24. Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B., Seifzadeh D.: Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochim. Acta* 50, 3446-3452, 2005.
25. Talati J.D., Desai M.N., Shah N.K.: Meta-substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Mater. Chem. Phys.* 93, 54-64, 2005.
26. Emregül K.C., Akay A.A., Atakol O.: The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl. *Mater. Chem. Phys.* 93, 325-329, 2005.
27. Khuhawar M.Y., Mughal M.A., Channar A.H.: Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers. *Eur. Polym. J.* 40, 805-809, 2004.
28. Iwan A.: Termotropowe azometyny i poliazometyny o właściwościach ciekłokrystalicznych, *Polimery* 4, 251-266, 2010.
29. Kaya D., Yildirim M.: Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol. *Eur. Polym. J.* 43, 127-138, 2007.
30. Karaka A., Elmali A., Ünver H., Svoboda I.: Nonlinear optical properties, synthesis, structures and spectroscopic studies of N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine. Nonlinear optical properties, synthesis, structures and spectroscopic studies of N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr.* 61, 2979-2987, 2005.
31. Liou G-S., Lin H-Y., Hsien Y-L., Yang Y-L.: Synthesis and characterization of wholly aromatic poly(azomethine)s containing donor-acceptor triphenylamine moieties. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 45, 4921-4932, 2007.
32. Sęk D., Iwan A., Jarząbek B., Kaczmarczyk B., Kasperczyk J., Mazurak Z., Domański M., Karoń K., Lapkowski M.: Hole transport triphenylamine-azomethine conjugated system. Synthesis and optical, photoluminescence, and electrochemical properties. *Macromolecules* 41, 6653-6663, 2008.
33. Sęk D., Grabiec E., Janeczek H., Jarząbek B., Kaczmarczyk B., Domański M., Iwan A.: Structure-properties relationship of linear and star-shaped imines with triphenylamine moieties as hole-transporting materials, *Opt. Mat.* 32, 1514-1525, 2010.
34. Sęk D., Jarząbek B., Grabiec E., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Sikora A., Hreniak A., Palewicz M., Lapkowski M., Karoń K., Iwan A.: A study of thermal, optical and electrical properties of new branched triphenylamine-based polyazomethines, *Synth. Met.* 160, 2065-2076, 2010.
35. Rohlffing, F., Bradley, D.D.C.: Non-linear stark effect in polyazomethine and poly(*p*-phenylene-vinylene): The interconnection of chemical and electronic structure. *Chem. Phys.* 227, 133-151, 1998.
36. Proń A, Rannou P.: Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progr Polym Sci.* 27, 135-190, 2002.
37. Pisula W., Zorn M., Chang J.Y., Mullen K., Zentel R.: Liquid crystalline ordering and charge transport in semiconducting materials. *Macromol. Rapid. Commun.* 30, 1179-1202, 2009.
38. Broer D.J., van Haaren J.A.M.M., Bastiaansen C.W.M.: Progress in liquid crystal displays by new developments in functional polymers. *e-Polymers* 023, 2001.
39. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K.: Functional liquid-crystalline assemblies: Self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 38-68, 2006.
40. Goodby J.W.: Mesogenic molecular crystalline materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 4, 361-368, 1999.
41. Thote A.J., Gupta R.B.: Hydrogen-bonding effects in liquid crystals for application to LCDs. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1129-1136, 2003.

42. Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N.: Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. *Prog. Polym. Sci.* 28, 729-836, 2003.
43. O'Neill M., Kelly S.M.: Liquid crystals for charge transport, luminescence and photonics. *Adv. Mater.* 15, 1135-1146, 2003.
44. Jaffe M.: Applications of liquid crystal polymers. *J. Stat. Phys.* 62, 985-995, 1991.
45. Economy J., Goranov K.: Thermotropic liquid crystalline polymers for high performance applications. *Advance in Polymer Science.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg 117, 221-256, 1994.
46. Yang S-H., Hsu C-S.: Liquid crystalline conjugated polymers and their applications in organic electronics. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym.Chem.* 47, 2713-2733, 2009.
47. Lin Y-H., Ren H., Wu Y-H., Wu S-T., Zhao Y., Fang J., Lin H-C.: Electrically tunable wettability of liquid crystal polymer composite films. *Optics Express* 16, 17591-17598, 2008.
48. Mucha M.: Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals. *Prog. Polym. Sci.* 28, 837-873, 2003.
49. Arines J.: Impact of liquid crystals in active and adaptive optics. *Materials* 2, 549-561, 2009.
50. Kłosowicz S., Żmija J.: Polimery do elastycznych wyświetlaczy (displejów) ciekłokrystalicznych. *Polimery* 39, 269-273, 1994.
51. Mucha M.: Cienkie warstwy poliestrowe o elektrycznie regulowanej przepuszczalności światła zawierające krople ciekłego kryształu. *Polimery*, 263-267, 1992.
52. Bartkiewicz S.: Fotorefrakcyjne ciekłe kryształy. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
53. Rabek J.F.: Ciekłe kryształy i polimery ciekłokrystaliczne (LCP). Współczesna wiedza o polimerach, PWN, rozdział 28, 386-401, Warszawa 2008.
54. Hikmet R.A.M.: Liquid crystals: First active organics in electronics. *Liq. Cryst.* 33, 1407-1409, 2006.
55. Miniewicz A., Gniewek A., Parka J.: Liquid crystals for photonic applications, *Opt. Mat.* 21, 605-610, 2002.
56. Kundu S., Ray T., Roy S.K., Haase W., Dąbrowski R.: Effect of UV curable polymer on the dielectric & electro-optic properties of ferroelectric liquid crystal. *Ferroelectrics* 282, 239-248, 2003.
57. Pandey M.B., Dhar R., Dabrowski R.: Electrical characteristics of wide temperature range SmC^*_α phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 509, 363-377, 2009.
58. <http://www.peword.pl/news/94037/100.html>.
59. Iwan A., Janeczek H., Rannou P.: Ionically self-assembled terephthalidene-bis-4-n-alkylanilines/n-decanesulfonic acid supramolecules: Synthesis, mesomorphic behavior and optical properties. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr.* 72, 72-81, 2009.
60. Iwan A., Janeczek H., Jarząbek B., Rannou P.: Mesomorphic Behavior of Symmetrical and Unsymmetrical Azomethines with Two Imine Groups. *Materials*, Special issue of Liquid Crystals 2, 38-61, 2009 (artykuł na zaproszenie).
61. Iwan A., Janeczek H., Rannou P., Kwiatkowski R.: Mesomorphic and Optical Properties of Undoped and Doped Azomethines. *J. Mol. Liq.* 148, 77-87, 2009.
62. Iwan A., Janeczek H., Jarząbek B., Domański M., Rannou P.: Characterization, Optical and Thermal Properties of New Azomethines Based on Heptadecafluoroundecyloxy Benzaldehyde. *Liq. Cryst.* 36, 873-883, 2009.
63. Iwan A., Bilski P., Janeczek H., Jarząbek B., Domański M., Rannou P., Sikora A., Pocięcha D., Kaczmarczyk B.: Thermal, optical, electrical and structural study of new symmetrical azomethine based on poly(1,4-butanediol)bis(4-aminobenzoate). *J. Mol. Struct.* 963, 175-182, 2010.
64. Iwan A., Janeczek H., Domański M., Rannou P.: Synthesis, characterization and mesomorphic properties of new unsymmetrical azomethine-type liquid crystals derived from 4-biphenyl carboxaldehyde. *J. Mol. Liq.* 151, 30-38, 2010.
65. Iwan A., Janeczek H., Kaczmarczyk B., Jarząbek B., Sobota M., Rannou P.: Star-shaped Azomethines Based on Tris(2-aminoethyl)amine. Characterization, Thermal and Optical Study. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr.* 75, 891-900, 2010.

66. Iwan A., Janeczek H.: DSC and POM study of new thermotropic unsymmetrical azomethines derived from 4-octadecyloxybenzaldehyde. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 518, 101-108, 2010.
67. Iwan A., Rannou P., Janeczek H., Palewicz M., Hreniak A., Bilski P., Oswald F., Pociecha D.: Liquid-crystalline phases formed by symmetrical azines with different terminal chains. Thermal, optical and electrical study. *Synth. Met.* 160, 859-865, 2010.
68. Iwan A., Janeczek H., Rannou P.: Multi-Block Liquid Crystalline Organic Semi-Conductors for Organic (Opto)Electronic Applications. 33rd international convention on information and communication technology, electronics and microelectronics, MIPRO 2010, 24-28 maja, 2010, Opatija, Chorwacja, część I, str. 27-28, Edytor Petar Biljanovic, Karolj Skala, Publisher: Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics-MIPRO, Rijeka, Croatia (publikacja konferencyjna, recenzowana).
69. Iwan A., Janeczek H., Domański M., Rannou P.: Synthesis, mesomorphic behaviour and optoelectronic properties of phosphorus-based thermotropic liquid crystalline dendrimers. *Liq. Cryst.* 37, 1033-1045, 2010.
70. Iwan A., Janeczek H., Hreniak A., Palewicz M., Pociecha D.: Thermal and current-voltage behavior of liquid crystal compounds with rod and bent shaped comprising alkoxysemiperfluorinated and imine segments. *Liq. Cryst.* 37, 1021-1031, 2010.
71. Schab-Balcerzak E., Węgrzyn M., Janeczek H., Jarzabek B., Rannou P., Iwan A.: The synthesis and thermal, optical and electrical properties of novel aromatic-aliphatic five- and six-membered thermotropic polyimides. *Liq. Cryst.* 37, 1347-1359, 2010.
72. Iwan A., Schab-Balcerzak E., Siwy M., Janeczek H., Sikora A., Palewicz M.: New aliphatic-aromatic tetraphenylphthalic-based diimides. Thermal, optical and electrical study. *Opt. Mat.* 33, 958-967, 2011.
73. Iwan A., Palewicz M., Sikora A., Chmielowiec J., Hreniak A., Paściak G., Bilski P.: Aliphatic-aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications. *Synth. Met.* 160, 1856-1867, 2010.
74. Iwan A., Schab-Balcerzak E., Pociecha D., Krompiec M., Grucela M., Janeczek H.: Characterization, Liquid Crystalline Behavior, Electrochemical and Optoelectrical Properties of New Poly(azomethine)s and Poly(imide) with Siloxane Linkages (wysłana do czasopisma).
75. Iwan A., Sęk D., Pociecha D., Sikora A., Palewicz M., Janeczek H.: New discotic-shaped azomethines with triphenylamine moieties: thermal, structural behaviors and opto-electrical properties. *J. Mol. Struct.* 981, 120-129, 2010.
76. Iwan A.: Characteristic and mesomorphic behavior of rod-shaped unsymmetrical imine with fluorinated chain and carboxylic group. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 528, 156-162, 2010.
77. Iwan A.: Thermotropic and opto(electrical) properties of liquid crystalline imine with two fluorinated chains. *J. Mol. Liq.* 157, 67-72, 2010.
78. Iwan A., Pociecha D., Sikora A., Janeczek H., Węgrzyn M.: Characterization and mesomorphic behaviour of new aliphatic-aromatic azomethines with ester groups. *Liq. Cryst.* 37, 1479-1492, 2010.
79. Iwan A., Bilski P., Kłosowski M.: Thermoluminescence measurements of liquid crystal azomethines and poly(azomethine)s with different shape as thermo-detectors. *J. Luminesc.* 130, 2362-2367, 2010.
80. Schab-Balcerzak E., Iwan A., Krompiec M., Siwy M., Tapa D., Sikora A., Palewicz M.: New thermotropic azomethine-naphthalene imides for optoelectronic applications. *Synth. Met.* 160, 2208-2218, 2010.
81. Przygocki W., Włochowicz A.: Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach. Stan ciekłokrystaliczny w polimerach. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, rozdz. 7, str. 313-354, Warszawa 2006.
82. Floriańczyk Z., Pęczek S.: Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach. Polimery ciekłokrystaliczne. Chemia polimerów, t. III, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, rozdz. 10, str. 179-190, Warszawa 1998.
83. Adamczyk A.: Niezwykły stan materii – ciekłe kryształy. Wiedza Powszechna, Warszawa, 1981.
84. Collyer A.A.: Liquid crystal polymers: From structures to applications. Elsevier Applied Science, London and New York 1992.

85. Hird M.: Fluorinated liquid crystals-properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 36, 2070-2095, 2007.
86. Baron M.: Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals. *Pure Appl. Chem.* 73, 845-895, 2001.
87. Ruziewicz Z.: Ludzie i dzieła. *Studia nad historią chemii na ziemiach polskich.* Pigoń K., Olszowski A. (edytorzy), Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, rozdział V: Prace Tadeusza Rotarskiego – polski epizod w początkach badań ciekłych kryształów, str. 107-126, Wrocław 1998.
88. Woliński T.R., Szaniawska K., Ertman S., Lesiak P., Domanski A.W., Dąbrowski R., Nowinowski-Kruszelnicki E., Wójcik J.: Influence of temperature and electrical fields on propagation properties of photonic liquid crystal fibers. *Meas. Sci. Technol.* 17, 985-991, 2006.
89. Gorecka E., Nakata M., Mieczkowski J., Takanishi Y., Ishikawa K., Watanabe J., Takezoe H., Eichhorn S.H., Swager T.M.: Induced antiferroelectric smectic-C-A* phase by doping ferroelectric-C* phase with bent-shaped molecules. *Phys. Rev. Lett.* 85, 2526-2534, 2000.
90. Hołyst R.: Ciekłe kryształy – fantazja natury. *Delta* 10, 9-11, 1994.
91. Ros M.B., Serrano J.L., de la Fuente M.R., Folcia C.L.: Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore. *J. Mater. Chem.* 15, 5093-5098, 2005.
92. Pelzl G., Diele S., Weissflog W.: Banana-shaped compounds-A new field of liquid crystals. *Adv. Mater.* 11, 707-724, 1999.
93. Takezoe H., Takanishi Y.: Bent-core liquid crystals: Their mysterious and attractive world. *Jap. J. Appl. Phys.* 45, 597-625, 2006.
94. Reddy R.A., Tschierske C.: Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. *J. Mater. Chem.* 16, 907-961, 2006.
95. Otowski W.: *Dynamika molekuł termotropowych ciekłych kryształów w świetle badań relaksacji dielektrycznej.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008.
96. Keller H., Scheurle B.: Eine flüssig-kristalline (nematische) phase mit besonders niedrigem erstarrungspunkt. *Angew. Chem. Int. Edn.* 81, 903-904, 1969.
97. Li C-H., Chang T-C.: Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. I. Synthesis and properties of polyamide-azomethine-ether. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 28, 3625-3638, 1990.
98. Li C-H., Chang T-C.: Thermotropic liquid crystalline polymer. III. Synthesis and properties of poly(amide-azomethine-ester). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 29, 361-367, 1991.
99. Li C-H., Hsu K-Y., Chang T-C.: Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. VI. Synthesis and properties of homo- and co-poly(amide-azomethine-ether). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 29, 1447-1454, 1990.
100. Chang T-C., Li C-H.: Studies on thermotropic liquid crystalline polymer. XI. Effect of amide group on thermotropic liquid crystalline polymer properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 31, 1423-1430, 1993.
101. Goodby J.W.: Mesogenic molecular crystalline materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 361-368, 1999.
102. Caruso U., Roviello A., Sirigu A., Troise C.: Liquid crystal polymers containing Ni(II), Pd(II), or VO(II) in the main chain. *Macromolecules* 31, 1439-1445, 1998.
103. Puertolas J.A., Carod E., Diaz-Calleja R., Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano J.L.: Influence of the metal cross-linking on the dielectric, mechanical, and thermal properties of a liquid crystalline polyazomethines. *Macromolecules* 30, 773-779, 1997.
104. Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano J.L.: Alternative synthetic strategies for Schiff base derived liquid crystal polymers: A comparative study. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 34, 2603-2611, 1996.
105. Dean D., Geil P.H.: Unique morphology of poly(azomethine ethers) sheared in the liquid crystalline state. *Acta Polym.* 48, 149-163, 1997.

106. Yang H., Natansohn A.: Polyimines from terephthalaldehyde and aliphatic diamines. 3. Copolymers with odd-even combinations of the number of methylene units in the flexible spacer. *Macromolecules* 25, 5798-5804, 1992.
107. Cano M., Oriol L., Pinol M., Serrano J.L.: Photopolymerization of reactive mesogenic Schiff bases and related metallomesogens. *Chem. Mater.* 11, 94-100, 1999.
108. Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano J.L., Alonso P.J., Puertolas J.A., Iribarren I., Guerra S.M.: Influence of hydroxyl functionalization and metal cross-linking on fiber properties of liquid-crystalline polyazomethines. *Macromolecules* 32, 3565-3573, 1999.
109. Kim H., Park S-B., Jung J.C., Zin W-C.: Structure and cholesteric behaviour of polyazomethines having flexible (n-alkoxy)methyl side chains. *Polymer* 37, 2845-2852, 1996.
110. Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano J.L.: Copper-containing semiflexible hydroxypolyazomethines: Metallomesogenic units inducing enhanced mechanical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7581-7582, 1997.
111. Harris F.W., Sridhar K.: Synthesis and characterization of thermotropic poly(azomethine ethers) containing ethylene oxide units. *Polym. Preprints* 29, 304-305, 1988.
112. Galewski Z., Coles H.J.: Liquid crystalline properties and phase situations in 4-chlorobenzylidene-4'-alkylanilines. *J. Mol. Liq.* 79, 77-87, 1999.
113. Gray G.W., Gooby J.W.: *Smectic liquid crystals-textures and structures.* Leonard Hill, 1-162, Glasgow & London 1984.
114. Sudhakar S., Narasimhaswamy T., Srinivasan K.S.V.: Synthesis, characterization and thermal properties of 4,4'-bis (4-n-alkoxybenzoyloxy) benzylideneanilines and bis (4-benzylidene-4'-n-alkoxyaniline) terephthalates. *Liq. Cryst.* 27, 1525-1532, 2000.
115. Godzwon J., Sienkowska M.J., Galewski Z.: Liquid crystalline properties of 4-hexyloxybenzylidene-4'-alkyloxylanilines. *Liq. Cryst.* 34, 911-917, 2007.
116. Godzwon J., Sienkowska M.J., Galewski Z.: Liquid-crystalline properties of 4-octyloxybenzylidene-4'-alkyloxylanilines and their mixtures with 4-pentyloxybenzylidene-4'-heptylaniline. *Thermochimica Acta* 491, 71-79, 2009.
117. Godzwon J., Sienkowska M.J., Galewski Z.: Smectic polymorphism of 4-nonyloxybenzylidene-4'-alkyloxylanilines. *J. Mol. Struct.* 844-845, 259-267, 2007.
118. Godzwon J., Sienkowska M.J., Galewski Z.: Smectic polymorphism of 4-decyloxybenzylidene-4'-alkyloxylanilines and their mixtures with polar standards of mesophases. *Phase Transitions* 80, 217-229, 2007.
119. Godzwon J., Sienkowska M.J., Galewski Z.: Smectic polymorphism of 4-dodecyloxybenzylidene-4'-alkyloxylanilines. *Phase Transitions* 80, 653-664, 2007.
120. Majumdar K.C., Chakravorty S., Pal N., Rao N.V.S.: Synthesis and thermal behavior of chiral oligomers derived from cholesterol. *Tetrahedron* 65, 152-157, 2009.
121. Naito Y., Ishige R., Itoh M., Tokita M., Watanabe J.: Smectic A Formation by twin dimers assuming U-shaped conformation. *Chem. Lett.* 37, 880-881, 2008.
122. Srinivasan K.S.V., Padmavathy T.: Liquid crystalline properties of unsegmented and segmented polyurethanes synthesised from high aspect ratio mesogenic diols. *Macromol. Symp.* 199, 277-292, 2003.
123. Henderson P.A., Imrie C.T.: Semiflexible liquid crystalline tetramers as models of structurally analogous copolymers. *Macromolecules* 38, 3307-3311, 2005.
124. Imrie C.T., Stewart D., Remy C., Christie D.W., Hamley I.W., Harding R.: Liquid crystal tetramers. *J. Mater. Chem.* 9, 2321-2325, 1999.
125. Kishikawa K., Muramatsu N., Kohmoto S., Yamaguchi K., Yamamoto M.: Control of molecular aggregations by doping in mesophases: Transformation of smectic C phases to smectic CA phases by addition of long bent-core molecules possessing a central strong dipole. *Chem. Mater.* 15, 3443-3449, 2003.
126. Buruiana E.C., Oлару M., Simionescu B.C.: Synthesis and properties of some new polyazomethine-urethanes. *Eur. Polym. J.* 38, 1079-1086, 2002.

127. Cozan V., Gasper M., Butuc E., Stoleriu A.: Azomethine sulfone macromers with thermotropic liquid crystalline behavior. *Eur. Polym. J.* 37, 1-8, 2001.
128. Yu Y., Wang M., Liu X., Zhao L., Tang X., Li S.J.: Synthesis and cure of liquid crystalline diallyl modifiers for bismaleimide resin. *Appl. Polym. Sci.* 101, 4366-4371, 2006.
129. Ribera D., Mantecon A., Serra A.: Liquid crystalline thermosets from dimeric LC epoxy resins cured with primary and tertiary amines. *Macromol. Symp.* 199, 267-276, 2003.
130. Ribera D., Mantecon A., Serra A.: Synthesis and crosslinking of a series of dimeric liquid-crystalline diglycidylester compounds containing imine groups. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 40, 4344-4356, 2002.
131. Choi E.-J., Ahn H.-K., Lee J. K., Jin J.-I.: Liquid crystalline twin epoxy monomers based on azomethine mesogen: Synthesis and curing with aromatic diamines. *Polymer* 41, 7617-7625, 2000.
132. Castell P., Galia M., Serra A.: Synthesis of new epoxy liquid-crystalline monomers with azo groups in the central mesogenic core. Crosslinking with amines. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 1649-1657, 2001.
133. Bhowmik P.K., Han H., Nedeltchev A.K., Mandal H.D., Jimenez-Hernandez J.A., McGannon P.M., Lopez L., Kang S-W., Kumar S.: Synthesis and characterization of thermotropic liquid-crystalline dimers of azomethine dimers. *Liq. Cryst.* 36, 1389-1399, 2009.
134. Sepelj M., Lesac A., Baumeister U., Diele S., Nguyen H.L., Bruce D.W. Intercalated liquid-crystalline phases formed by symmetric dimers with an α, ω -diiminoalkylene spacer. *J. Mater. Chem.* 17, 1154-1165, 2007.
135. Izumi T., Kang S., Niori T., Takanishi Y., Takezoe H., Watanabe J.: Smectic mesophase behavior of dimeric compounds showing antiferroelectricity, frustration and chirality. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 1506-1514, 2006.
136. Izumi T., Naitou Y., Shimbo Y., Takanishi Y., Takezoe H., Watanabe J.: Several types of bilayer smectic liquid crystals with ferroelectric and antiferroelectric properties in binary mixture of dimeric compounds. *J. Phys. Chem. B* 110, 23911-23919, 2006.
137. Imrie C.T., Henderson P.A.: Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers. *Chem. Soc. Rev.* 36, 2096-2124, 2007.
138. Stamatoiu O., Bubnov A., Tarcomnicu I., Iovu M.: Synthesis and spectral characterisation of new amido-ether Schiff bases, *J. Mol. Struct.* 886, 187-196, 2008.
139. Smith J.A., DiStasio Jr. R.A., Hannah N.A., Winter R.W., Weakley T.J.R., Gard G.L., Rana-navare S.B.: SF₆-Terminated fluorinated Schiff base liquid crystals. *J. Phys. Chem. B* 108, 19940-19948, 2004.
140. Narasimhaswamy T., Srinivasan K.S.V.: Synthesis and characterization of novel thermotropic liquid crystals containing a dimethylamino group. *Liq. Cryst.* 31, 1457-1462, 2004.
141. Nesrullajev A., Bilgin-Eran B.: Mesomorphic, morphologic and thermotropic properties of 4-hexyl-N-(4-hexadecyloxysalicylidene) aniline. *Mat. Chem. Phys.* 93, 21-25, 2005.
142. Eran B.B., Nesrullajev A., Canli N.Y.: Characterization and investigation of the mesogenic, thermo- morphologic and thermotropic properties of new chiral (S)- 5- octyloxy- 2-[[4-(2-methylbutoxy)- phenylimino (methyl) phenol liquid crystalline compound. *Mat. Chem. Phys.* 111, 555-558, 2008.
143. Yelamaggad C.V., Shashikala I.S., Liao G., Rao D.S.S., Prasad S.K., Li Q., Jakli A.: Blue phase, smectic fluids, and unprecedented sequences in liquid crystal dimers. *Chem. Mater.* 18, 6100-6102, 2006.
144. Imrie C.T.: Non-symmetric liquid crystal dimers: how to make molecules intercalate. *Liq. Cryst.* 33, 1449-1454, 2006.
145. Attard G.S., Date R.W., Imrie C.T., Luckhurst G.R., Roskilly S.J., Seddon J.M., Taylor L.: Non-symmetric dimeric liquid crystals. The preparation and properties of the α -(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)- ω -(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy) alkanes. *Liq. Cryst.* 33, 1455-1485, 2006.
146. Henderson P.A., Imrie C.T.: Non-symmetric liquid crystal dimers. *Liq. Cryst.* 32, 673-682, 2005.
147. Narasimhaswamy T., Somanathan N., Lee D.K., Ramamoorthy A.: Synthesis and ¹³C CP/MAS NMR characterization of novel thiophene-based nematogens. *Chem. Mater.* 17, 2013-2018, 2005.

148. Kuvatov Z.Kh., Safarov M.G., Murza M.M.: New derivatives of thiazole with mesomorphic properties. *Chem. Heterocyc. Comp.* 40, 500-502, 2004.
149. Thaker B.T., Patel P.H., Vansadiya A.D., Kanojiya J.B.: Substitution effects on the liquid crystalline properties of thermotropic liquid crystals containing Schiff base chalcone linkages. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 515, 135-147, 2009.
150. Marin L., Destri S., Porzio W., Bertini F.: Synthesis and characterization of new azomethine derivatives exhibiting liquid crystalline properties. *Liq. Cryst.* 36, 21-32, 2009.
151. Ha S-T., Koh T-M., Lee S-L., Yeap G-Y, Lin H-C., Ong S-T.: Synthesis of new Schiff base ester liquid crystals with benzothiazole core. *Liq. Cryst.* 37, 547-554, 2010.
152. Bilgin-Eran B., Yorur C., Tschierske C., Prehm M., Baumeister U.: Liquid crystals based on semiperfluorinated imines and salicylalidimato metal complexes. A comparative study of alkyl, alkoxy and polyether substituents. *J. Mater. Chem.* 17, 2319-2328, 2007.
153. Kadkin O.N., Han H., Galyametdinov Y.G.: Synthesis, computational modelling and liquid crystalline properties of some [3] ferrocenophane-containing Schiff's bases and aminovinylketone: Molecular geometry- phase behaviour relationship. *J. Organomet. Chem.* 692, 5571-5582, 2007.
154. Deun R.V., Binnemans K.: Mesomorphic lanthanide complexes with azomethine ligands. *J. All. Comp.* 303-304, 146-150, 2000.
155. Paschke R., Liebsch S., Tschierske C., Oakley M.A., Sinn E.: Synthesis and mesogenic properties of binuclear copper (II) complexes derived from salicylaldimine Schiff bases. *Inorg. Chem.* 42, 8230-8240, 2003.
156. Lee S.K., Tokita M., Watanabe J.: Mesomorphic behavior of bent-shaped molecules with non-aromatic central core based on bis (p- hydroxyphenyl) methane. *Chem. Lett.* 37, 1134-1135, 2008.
157. Nadasi H., Weissflog W., Eremin A., Pelzl G., Diele S., Das B., Grande S.: Ferroelectric and antiferroelectric " banana phases" of new fluorinated five- ring bent-core mesogens. *J. Mater. Chem.* 12, 1316-1324, 2002.
158. So B-K., Kim W-J., Lee S-M., Jang M-C., Song H.H., Park J-H.: Novel bent-shaped liquid crystalline compounds: III. Synthesis of Schiff base liquid crystal dimers. *Dyes and Pigments* 75, 619-623, 2007.
159. Hartung H., Stettler A., Weissflog W.: Crystal structures of mesogens with a bent molecular shape: 4,6- dichloro-1,3- phenylene bis-[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoates]. *J. Mol. Struct.* 526, 31-40, 2000.
160. Yelamaggad C.V., Shashikala I.S., Li Q.: Liquid crystal trimers composed of banana-shaped and rod-like anisometric segments: Synthesis and characterization. *Chem. Mater.* 19, 6561-6568, 2007.
161. Lesac A., Nguyen H.L., Narancic S., Baumeister U., Diele S., Bruce D.W.: Bent-core mesogens based on semi-flexible dicyclohexylmethane spacers. *Liq. Cryst.* 33, 167-174, 2006.
162. Yoshizawa A.: Unconventional liquid crystal oligomers with a hierarchical structure. *J. Mater. Chem.* 18, 2877-2889, 2008.
163. Majumdar K.C., Pal N., Debnath P., Rao N.V.S.: A columnar mesophase from a disc-shaped molecule derived from triphenylamine: synthesis, mesomorphic behaviour and optical properties. *Tetrahedron Lett.* 48, 6330-6333, 2007.
164. Funahashi M., Shimura H., Yoshio M., Kato T.: Functional liquid-crystalline polymers for ionic and electronic conduction. *Struct. Bond.* 128, 151-179, 2008.
165. Rudnicka I., Witkiewicz Z.: Termotropowe polimery ciekłokrystaliczne. *Polimery*, 291-297, 1986.
166. Pietkiewicz D., Roslaniec Z.: Blokowe ciekłokrystaliczne kopolimery eterowo-estrowe. *Polimery* 2, 69-80, 2000.
167. Roviello A., Sirigu A.: Generalized composite degradation kinetics for polymeric systems under isothermal and nonisothermal conditions. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 13, 455-463, 1975.
168. Bagheri M., Entezami A., Ghanadzadeh A.: Synthesis and guest-host interaction of liquid crystal like materials. *J. Mol. Liq.* 94, 249-259, 2001.
169. Hernandez S.A., Yang Y-H., Zhou Q-F., Garay R.O.: Steric and electronic effects on mesophase stability of segmented liquid crystalline polymers with arylazomethine pendant groups. *Polym. Bulletin* 45, 31-38, 2000.

170. Sasaki T., Fukunaga G.: Photorefractive effect in liquid-crystalline polymers containing hydrogen-bonding moiety. *Chem. Mater.* 17, 3433-3438, 2005.
171. Cozan V., Avram E.: Side chain thermotropic liquid crystalline polysulfone obtained from polysulfone udel by chemical modification. *Eur. Polym. J.* 39, 107-114, 2003.
172. Marin L., Cozan V., Bruma M.: Compatative study of new thermotropic polyazomethines. *Polym. Adv. Technol.* 17, 664-672, 2006.
173. Marin L., Cozan V., Bruma M., Grigoras V.C.: Synthesis and thermal behaviour of new poly(azomethine- ether). *Eur. Polym. J.* 42, 1173-1182, 2006.
174. Adell J.M., Alonso M.P., Oriol B.L., Pinol M., Serrano J.L.: Structural modifications and fibre processing of hydroxy-functionalised mesogenic polyazomethines. *Polymer* 44, 7829-7841, 2003.
175. Aly K.I., Khalaf A.A., Alkskas I.A.: Liquid crystalline polymers VII. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine- ethers)s conraining debenzylidene derivatives in the main chain. *Eur. Polym. J.* 39, 1035-1044, 2003.
176. Choi E-J., Ahn J-C., Chien L-C., Lee C-K., Zin W-C., Kim D-C., Shin S-T.: Main chain polymers containing banana-shaped mesogens: Synthesis and mesomorphic. *Macromolecules* 37, 71-78, 2004.
177. Kannan P., Raja S., Sakthivel P.: Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(azomethine ethers). *Polymer* 45, 7895-7902, 2004.
178. Sauer B.B., Kampert W.G., McLean R.: Thermal and morphological properties of main chain liquid crystalline polymers. *S. Polymer* 44, 2721-2738, 2003.
179. Shukla U., Rao K.V., Rakshit K.A.: Thermotropic liquid-crystalline polymers: Synthesis characterization, and properties of poly (azomethine esters). *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 153-160, 2003.
180. Choi E-J., Kim E-C., Ohk C-W., Zin W-C., Lee J-H, Lim T-K.: Synthesis and mesomorphic properties of main-chain polymers containing V-shaped bent-core mesogens with acute-subtended angle. *Macromolecules* 43, 2865-2872, 2010.
181. Mija A., Navard P., Peiti C., Babor D., Guigo N.: Shear induced structuration of liquid crystalline epoxy thermosets. *Eur. Polym. J.* 46, 1380-1387, 2010.
182. Racles C., Cozan V., Sajo I.: Influence of chemical structure on processing and thermotropic properties of poly (siloxane- azomethine)s. *High Perform. Polym.* 19, 541-552, 2007.
183. Bronnikov S., Racles C., Cozan V.: Kinetics of the nematic phase growth across the isotropic-nematic phase transition in polymer-dispersed liquid crystals. *Liq. Cryst.* 36, 319-328, 2009.
184. Bronnikov S., Racles C., Nasonov A., Cazacu M.: Kinetics of the nematic ordered phase growth during a temperature quench of an isotropic siloxane-azomethine polymer. *Liq. Cryst.* 33, 1015-1019, 2006.
185. Bronnikov S., Nasonov A., Racles C., Cozan V.: Kinetics of the isotropic-ordered phase transition in binary mixtures of mesogenic monomers and polymers. *Soft Mater* 6, 119-128, 2008.
186. Lafuente E., Pinol M., Martinez M.T., Munoz E., Oriol L., Serrano J.L.: Preparation and characterization of nematic polyazomethine/single-walled carbon nanotube composites prepared by in situ polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 47, 2361-2372, 2009.
187. Meijer E.W., van Genderen H.P.: Dendrimers set to self-destruct. *Nature* 426, 128-129, 2003.
188. Smith D.K.: Dendritic supermolecules-towards controllable nanomaterials. *Chem. Comm.* 34-44, 2006.
189. Klajnert B., Bryszewska M.: Dendrimers: properties and applications. *Acta Biochimica Polonica* 48, 199-208, 2001.
190. Beletskaya I.P., Chuchurjukin A.V.: Synthesis and properties of functionalized dendrimers. *Russ. Chem. Rev.* 69, 639-660, 2000.
191. Boas U., Christensen J.B. Heegaard P.M.H.: Dendrimers: design, synthesis and chemical properties. *J. Mater. Chem.* 16, 3785-3798, 2006.
192. Frechet J.M.J.: Dendrimers and other dendritic macromolecules: From building blocks to functional assemblies in nanoscience and nanotechnology. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 41, 3713-3725, 2003.
193. Lo S-C., Burn P.L.: Development of dendrimers: Macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells. *Chem. Rev.* 107, 1097-1116, 2007.

194. Caminade A-M., Maraval V., Laurent R., Turrin C-O., Sutra P., Leclaire J., Griffe L., Marchand P., Dehoux C.B., Rebout C., Majoral J-P.: Phosphorous dendrimers: from synthesis to applications. *C.R. Chimie* 6, 791-801, 2003.
195. Marcos M., Omenat A., Serrano J.L.: Structure-mesomorphism relationship in terminally functionalised liquid crystal dendrimers. *C. R. Chimie* 6, 947-957, 2003.
196. Barbera J., Marcos M., Omenat A., Serrano J.L.: Copper-containing dendromesogens: The influence of the metal on the mesomorphism. *Liq. Cryst.* 27, 255-262, 2000.
197. McKenna M.D., Barbera J., Marcos M., Serrano J.L.: Discotic liquid crystalline poly(propylene imine) dendrimers based on triphenylene. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 619-625, 2005.
198. Rapun R.M., Marcos M., Omenat A., Serrano J.L., Luckhurst G.R., Mainal A.: Poly(propyleneimine) liquid crystal dendrimers bearing laterally and terminally attached promesogenic groups. *Chem. Mater.* 16, 4969-4979, 2004.
199. Barbera J., Donnio B., Gehringer L., Guillon D., Marcos M., Omenat A., Serrano J.L.: Self-organization of nanostructured functional dendrimers. *J. Mater. Chem.* 15, 4093-4105, 2005.
200. Cho S.Y., Allcock H.R.: Dendrimers derived from polyphosphazene-poly(propyleneimine) systems: Encapsulation and triggered release of hydrophobic guest molecules. *Macromolecules* 40, 3115-3121, 2007.
201. Ong W., McCarley R.L.: Positive dendritic effects on the electric-donating potencies of poly(propylene imine) dendrimers. *Org. Lett.* 7, 1287-1290, 2005.
202. Cook A.G., Baumeister U., Tschierske C.: Supramolecular dendrimers: Unusual mesophases of ionic liquid crystals derived from protonation of DAB dendrimers with facial amphiphilic carboxylic acids. *J. Mater. Chem.* 15, 1708-1721, 2005.
203. Sękowski Sz., Gabryelak T.: Oddziaływanie dendrymerów poliamidoaminowych (PAMAM) z jonami metali i jego zastosowanie. *Kosmos, Problemy Nauk Biologicznych* 56, 99-106, 2007.
204. Moriya K., Suzuki T., Yano S., Kajiwara M.: Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene. *Liq. Cryst.* 18, 795-800, 1995.
205. Moriya K., Nakagawa S., Yano S., Kajiwara S.: Ferroelectric liquid crystalline phase transition of (S)-hexakis(4-(4'-(6-methyloctyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene. *Liq. Cryst.* 18, 919-921, 1995.
206. Moriya K., Mizusaki H., Kato M., Suzuki T., Yano S., Kajiwara M., Tashiro K.: Thermal and structural study on liquid-crystalline phase transition in hexakis(4-(4'-alkyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene. *Chem. Mater.* 9, 255-263, 1997.
207. Moriya K., Suzuki T., Kawanishi Y., Masuda T., Mizusaki H., Nakagawa S., Ikematsu H., Mizuno K., Yano S., Kajiwara M.: Liquid-crystalline phase transition in organophosphazenes. *Appl. Organomet. Chem.* 12, 771-779, 1998.
208. Moriya K., Kawanishi Y., Yano S., Kajiwara M.: Mesomorphic phase transition of a cyclotetraphosphazene containing Schiff base moieties: Comparison with the corresponding cyclotriphosphazene. *Chem. Comm.* 13, 1111-1112, 2000.
209. Moriya K., Suzuki T., Yano S., Miyajima S.: P-31 and C-13 NMR studies of a liquid-crystalline cyclotriphosphazene derivative: Orientational characteristics and contrasting shielding anisotropies for inorganic and organic moieties. *J. Phys. Chem. B* 105, 7920-7927, 2001.
210. Moriya K., Ikematsu H., Nakagawa S., Yano S., Negita K.: Dielectric properties of ferroelectric liquid crystal hexakis(4-(4'-(s)-6-methyloctyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene). *Jpn J. Appl. Phys.* 40, L340-L342, 2001.
211. Barbera J., Bardaji M., Jimenez J., Laguna A., Pilar Martinez M., Oriol L., Serrano J.L., Zaragoza I.: Columnar mesomorphic organizations in cyclotriphosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8994-9002, 2005.
212. Barbera J., Jimenez J., Laguna A., Oriol L., Perez S., Serrano J.L.: Cyclotriphosphazene as a dendritic core for the preparation of columnar supermolecular liquid crystals. *Chem. Mater.* 18, 5437-5445, 2006.
213. Xu J., Ling T.C., He C.: Hydrogen bond-directed self-assembly of peripherally modified cyclotriphosphazenes with a homeotropic liquid crystalline phase. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 46, 4691-4703, 2008.

214. Singler R.E., Willingham R.A., Lenz R.W., Furukawa A., Finkelmann H.: Liquid crystalline side-chain phosphazenes. *Macromolecules* 20, 1727-1728, 1987.
215. Kim C., Allcock H.R.: Liquid crystalline poly(organophosphazene). *Macromolecules* 20, 1726-1727, 1987.
216. Kumaresan S., Kannan P.: Substituent effect on azobenzene-based liquid-crystal line organophosphorus polymers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 41, 3188-3196, 1988.
217. Allcock H.R., Kim C.: Liquid crystalline phosphazenes. High polymeric and cyclic trimeric systems with aromatic azo side groups. *Macromolecules* 22, 2596-2602, 1989.
218. Allcock H.R., Kim C.: Substituent effect on azobenzene-based liquid-crystalline organophosphorus polymers. *Macromolecules* 23, 3881-3887, 1990.
219. Allcock H.R., Klingenberg E.H.: Synthesis of liquid crystalline phosphazenes containing chiral mesogens. *Macromolecules* 28, 4351-4360, 1995.
220. Launay N., Caminade A-M., Majoral J-P.: Synthesis of bowl-shaped dendrimers from generation 1 to generation 8. *J. Organomet. Chem.* 529, 51-58, 1997.
221. Lartigue M.L., Donnadiou B., Galliot C., Caminade A-M., Majoral J-P.: Large dipole moments of phosphorus-containing dendrimers. *Macromolecules* 30, 7335-7337, 1997.
222. Majoral J-P., Caminade A-M.: Dendrimers containing heteroatoms (Si, P, B, Ge, or Bi). *Chem. Rev.* 99, 845-880, 1999.
223. Turrin C-O., Maraval V., Caminade A-M., Majoral J-P., Mehdi A., Reyé C.: Organic-inorganic hybrid materials incorporating phosphorus-containing dendrimers. *Chem. Mater.* 12, 3848-3856, 2000.
224. Majoral J-P., Caminade A-M., Maraval V.: The specific contribution of phosphorus in dendrimer chemistry. *Chem. Comm.* 2929-2942, 2002.
225. Caminade A-M., Maraval V., Laurent R., Turrin C-O., Sutra P., Leclaire J., Griffe L., Marchand P., Baudoin-Dehoux C., Rebout C., Majoral J-P.: Phosphorus dendrimers: from synthesis to applications. *C.R. Chimie* 6, 791-801, 2003.
226. Trevisiol E., Le Berre-Anton V., Leclaire J., Prativiel G., Caminade A-M., Majoral J-P., Francois J.M., Meunier B.: Dendrilsides, dendrichips: a simple chemical functionalization of glass slides with phosphorus dendrimers as an effective means for the preparation of biochips. *New J. Chem.* 27, 1713-1719, 2003.
227. Turrin C-O., Maraval V., Leclaire J., Dantras E., Lacabanne C., Caminade A-M., Majoral, J-P.: Surface, core, and structure modifications of phosphorus-containing dendrimers. Influence on the terminal stability. *Tetrahedron* 59, 3965-3973, 2003.
228. Leclaire J., Coppel Y., Caminade A-M., Majoral J-P.: Nanometric sponges made of water-soluble hydrophobic dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2304-2305, 2004.
229. Caminade A-M., Majoral J-P.: Nanomaterials based on phosphorus dendrimers. *Acc. Chem. Res.* 37, 341-348, 2004.
230. Marchand P., Griffe L., Caminade A-M., Majoral J-P., Destarac M., Leising F.: Thioacylation reactions for the surface functionalization of phosphorus-containing dendrimers. *Org. Lett.* 6, 1309-1312, 2004.
231. Kanibolotsky A., Roquet S., Cariou M., Leriche P., Turrin C-O., de Bettignies R., Caminade A-M., Majoral J-P., Khodorkovsky V., Gorgues A.: Does charge carrier dimensionality increase in mixed-valence salts of tetrathiafulvalene-terminated dendrimers. *Org. Lett.* 6, 2109-2112, 2004.
232. Caminade A-M., Maraval A., Majoral J-P.: Phosphorus-containing dendrons: Synthesis, reactivity, properties, and use as building blocks for various dendritic architectures. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5, 887-901, 2006.
233. Brauge L., Vériot G., Franc G., Deloncle R., Caminade A-M., Majoral J-P.: Synthesis of phosphorus dendrimers bearing chromophoric end groups: toward organic blue light-emitting diodes. *Tetrahedron* 62, 11891-11899, 2006.
234. Servin P., Rebout C., Laurent R., Perezzi M., Caminade A-M., Majoral J-P.: Reduced number of steps for the synthesis of dense and highly functionalized dendrimers. *Tetrahedron Lett.* 48, 579-583, 2007.

235. Caminade A-M., Servin P., Laurent R., Majoral J-P.: Dendrimeric phosphines in asymmetric catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 37, 56-67, 2008.
236. Caminade A-M., Turrin C.O., Majoral J-P.: *Chem. Eur. J.* 14, 7422-7432, 2008.
237. Caminade A-M., Wei Y.Q., Majoral J-P.: *C. R. Chimie* 12, 105-120, 2009.
238. Rolland O., Turrin C.O., Caminade A-M., Majoral J-P.: Dendrimers and nanomedicine: Multivalency in action. *New J. Chem.* 33, 1809-1824, 2009.
239. Caminade A-M., Hameau A., Majoral J-P.: *Chem. Eur. J.* 15, 9270-9285-7432, 2009.
240. Demus D., Richter L.: *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, Leipzig, 1st Ed., 1-228, 1978.
241. Leroy J., Boucher N., Sergejev S., Sferrazza M., Geerts J.H.: Symmetrical and nonsymmetrical liquid crystalline oligothiophenes: Convenient synthesis and transition-temperature engineering. *Eur. J. Org. Chem.* 2007, 1256-1261, 2007.
242. Kaya I., Koyuncu S., Culhaoglu S.: Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units. *Polymer* 49, 703-714, 2008.
243. Wilfrid G.S., Glenn H.B.: The mesomorphic state: The mesomorphic 4,4'-di(n)alkoxybenzalazines. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2532-2537, 1959.
244. Barbera J., Marcos M., Serrano J.L.: A study of the structure: mesogenic behaviour relationship in three types of liquid crystals (6-n-alkoxy-3-pyridinecarboxaldehyde derivatives, 5-n-alkoxy-2-pyridinecarboxaldehyde derivatives and 4-n-alkoxybenzaldehyde derivatives) using spectroscopic and semi-empirical methods of calculation (MNDO). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 149, 225-241, 1987.
245. Bennur S.C., Gault J.D., Kroin T., Ouriques G.R., Taylor T.R.: Mesomorphic properties of the 4, 4'-di(n) alkoxybenzalazines. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 154, 267-275, 1988.
246. Kodaka M., Shah S.N., Tomohiro T., Chudgar N.K.: Theoretical analysis of mesogenic properties of benzalazine and benzopyran derivatives. *J. Phys. Chem. B* 102, 1219-1223, 1998.
247. Van Deun R., Parac-Vogt T.N., Van Hecke K., Van Meervelt L., Binnemans K., Guillon D., Donnio B.: Liquid-crystalline azines formed by the rare-earth promoted decomposition of hydrazide "habbe" ligands: structural and thermal properties. *J. Mater. Chem.* 13, 1639-1645, 2003.
248. Sandhya K.Y., Pillai C.K.S., Kumar K.S.: New liquid-crystalline poly(ester amide): The role of nitro groups in the phase behavior. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 42, 1289-1298, 2004.
249. Singh B., Pandey A.: Liquid crystalline properties of unsymmetrical N-(ohydroxybenzylidene)-N'-(4-n-alkoxybenzoyloxybenzylidene)azines: Synthesis and characterization. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 517, 148-158, 2010.
250. Wei Q., Shi L., Cao H., Wang L., Yang H., Wang Y.: Synthesis and mesomorphic properties of two series of new azine-type liquid crystals. *Liq. Cryst.* 35, 581-585, 2008.
251. Roviello A., Sirigu A.: Solid and liquid crystalline phases of aliphatic esters of 4,4' - dihydroxybenzalazine. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 35, 155-170, 1976.
252. Petrov V.F.: Nitrogen-containing fused heterocycles as the structural fragments in calamitic liquid crystals. *Liq. Cryst.* 28, 217-240, 2001.
253. Bundgaard E., Krebs F.C.: Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 954-985, 2007.
254. Ando S., Kumaki D., Nishida J., Tada H., Inoue Y., Tokito S., Yamashita Y.: Synthesis, physical properties and field-effect transistors of novel thiazolothiazole-phenylene co-oligomers. *J. Mater. Chem.* 17, 553-558, 2007.
255. Shinji A., Junichi J., Elichi F., Hirokazu T., Youji I., Shizuo T., Yoshiro Y.: Characterization and field-effect transistor performance of heterocyclic oligomers containing a thiazolothiazole unit. *Chem. Lett.* 33, 1170-1171, 2004.
256. Kuvatov Z.Kh., Safarov M.G., Murza M.M.: New derivatives of thiazole with mesomorphic properties. *Chem. Heterocyc. Comp.* 40, 500-502, 2004.
257. Ha S-T., Koh T-M., Lee S-L., Yeap G-Y, Lin H-C., Ong S-T.: Synthesis of new Schiff base ester liquid crystals with benzothiazole core. *Liq. Cryst.* 37, 547-554, 2010.
258. Al-Dujaili A.H., Atto A.T., Al-Kurde A.M.: Synthesis and liquid crystalline properties of models and polymers containing thiazolo[5,4-d]thiazole and siloxane flexible spacers. *Eur. Polym. J.* 37, 927-932, 2001.

259. Bhosale Sh.V., Jani C.H., Langford S.J.: Chemistry of naphthalene diimides. *Chem. Soc. Rev.* 37, 331-342, 2008.
260. Gawrys P., Boudinet D., Zagorska M., Djurado D., Verilhac J.-M., Horowitz G., Pecaud J., Pouget S., Pron A.: Solution processible naphthalene and perylene bisimides: Synthesis, electrochemical characterization and application to organic field effect transistors (OFETs) fabrication. *Synth. Met.* 159, 1478-1485, 2009.
261. Kim J.Y., Bard A.J.: Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide. *Chem. Phys. Lett.* 383, 11-15, 2004.
262. An Z., Yo J., Domercq B., Jones S.C., Barlow S., Kippelen B., Marder S.R.: Room-temperature discotic liquid-crystalline coronene diimides exhibiting high charge-carrier mobility in air. *J. Mater. Chem.* 19, 6688-6698, 2009.
263. Wicklein A., Lang A., Muth M., Thelakkat M.: Swallow-tail substituted liquid crystalline perylene bisimides: Synthesis and thermotropic properties. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 14442-14453, 2009.
264. Wang Z., Kim C., Facchetti A., Marks T.J.: Anthracenedicarboximides as air-stable N-channel semiconductors for thin-film transistors with remarkable current on-off ratios. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 13362-13363, 2007.
265. Dingemans T.J., Picken S.J., Murthy N.S., Mark P., StClair T.L., Samulski E.T.: Wholly aromatic ether-imides. Potential materials for n-type semiconductors. *Chem. Mater.* 16, 966-974, 2004.
266. Bialecka-Florjanczyk E., Orzeszko A.: Some novel liquid crystalline derivatives of 4-carboxyphthalimide. *Liq. Cryst.* 15, 255-258, 1993.
267. Orzeszko A.: Liquid crystallinity of poly(ester-imide)s derived from biphenyl-4,4-diol and -amino acids. Studies on low molecular weight model compounds. *Macromol. Chem. Phys.* 197, 2461-2465, 1996.
268. Sledzinska I., Bialecka-Florjanczyk E., Orzeszko A.: Synthesis and liquid crystalline properties of cholesteryl bisester imides with poly(ethylene oxide)s as central spacer. *Eur. Polym. J.* 32, 1345-1350, 1996.
269. Bialecka-Florjanczyk E., Orzeszko A., Sledzinska I., Gorecka E.: J. Evidence of the smectic antiphase in 4-decyloxybiphenyl ester imide derivatives. *E. J. Mater. Chem.* 9, 371-374, 1999.
270. Kricheldorf H.R., Linzer V.: Liquid crystalline polyimides: 18. Thermotropic polyimides based on biphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic anhydride. *Polymer* 36, 1893-1902, 1995.
271. Kricheldorf H.R.: Liquid-crystalline polyimides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 254, 87-108, 1994.
272. Orzeszko A.: Liquid crystallinity of poly(ester-imide)s derived from biphenyl-4,4-diol and -amino acids. Studies on low molecular weight model compounds. *Macromol. Chem. Phys.* 197, 2461-2465, 1996.
273. Kricheldorf H.R.: Liquid-crystalline polyimides. *Adv. Polym. Sci.* 141, 84-188, 1999.
274. Mourik P.V., Norder B., Mendes E., Picken S.J., Dingemans T.J.: Kinetics of fast and slow transitions in a liquid crystalline polyimide. *High Perform. Polym.* 21, 16-30, 2009.
275. Liu S.L., Chung T.S., Geng J.X., Zhou E.L., Tamai S.: Phase transition and transition kinetics of a thermotropic poly(amide-imide) derived from 70 pyromellitic dianhydride, 30 terephthaloyl chloride, and 1,3-bis[4-(4'-aminophenoxy)cumyl]benzene. *Macromolecules* 34, 8710-8719, 2001.
276. Inoue T., Kakimoto M., Imai Y., Watanabe J.: First observation of a thermotropic liquid crystal in a simple polyimide derived from 1,11-diaminoundecane and 4,4"-terphenyltetracarboxylic acid. *Macromolecules* 28, 6368-6370, 1995.
277. Kricheldorf H.L., Pakull R.: New polymer synthesis. 20. Liquid-crystalline poly(ester imide)s derived from trimellitic anhydride, α,ω -diaminoalkanes and 4,4'-dihydroxybiphenyl. *Macromolecules* 21, 551-557, 1988.
278. Sapich B., Stumpe J., Kricheldorf H.R., Fritz A., Schonhals A.: Synthesis, dielectric, and photochemical study of liquid crystalline main chain poly(ester imide)s containing cinnamoyl moieties. *Macromolecules* 34, 5694-5701, 2001.
279. Leland M., Wu Z., Ho R.-M., Cheng S.Z.D.: Phase transitions involving molecular reorientation in a series of copoly(ester imide)s. *Macromolecules* 31, 22-29, 1998.

280. Dingemans T.J., Mendes E., Hinkley J.J., Weiser E.S., StClair T.L.: Poly(ether imide)s from diamines with para-, meta-, and ortho-arylene substitutions: Synthesis, characterization, and liquid crystalline properties. *Macromolecules* 41, 2474-2483, 2008.
281. Mahoney Ch.M., Gardella J.A., Rosenfeld Jr.J.C.: Synthesis and characterization of poly(imide-siloxane) copolymers containing two siloxane segment lengths: Surface composition and its role in adhesion. *Macromolecules* 35, 5256-5266, 2002.
282. Krea M., Roizard D., Moulai-Mostefa N., Sacco D.: New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation. *J. Membr. Sci.* 241, 55-64, 2004.
283. Hamciuc E., Hamciuc C., Cazacu M.: Poly(1,3,4-oxadiazole-ether-imide)s and their polydimethylsiloxane-containing copolymers. *Eur. Polym. J.* 43, 4739-4749, 2007.
284. Qiu F., Da Z., Yang D., Cao G., Li P.: The synthesis and electro-optic properties of polyimide/silica hybrids containing the benzothiazole chromophore, *Dyes and Pigments* 77, 564-569, 2008.
285. Shoji Y., Ishige R., Higashihara T., Watanabe J., Ueda M.: Thermotropic liquid crystalline polyimides with siloxane linkages: Synthesis, characterization, and liquid crystalline behavior. *Macromolecules* 43, 805-810, 2010.
286. Regev O., Leaver M.S., Zhou R., Puntambekar S.: Counterion effects on aggregate size and shape in dilute binary solutions of fluorinated ammonium carboxylate surfactants. *Langmuir* 17, 5141-5149, 2001.
287. Rankin S.E., Tan B., Lehmler H., Hindman K.P., Knutson B.L.: Well-ordered mesoporous silica prepared by cationic fluorinated surfactant templating. *Microporous Mesoporous Mater.* 73, 197-202, 2004.
288. Ogawa K., Harada J., Fujiwara T., Yoshida S.: Thermochromism of salicylideneanilines in solution: Aggregation-controlled proton tautomerization. *J. Phys. Chem. A* 105, 3425-3427, 2001.
289. Ohshima A., Momotake A., Arai T.: Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162, 473-479, 2004.
290. Tsang D., Bourgeaux M., Skene W.G.: Demystifying the triplet state and the quenching mechanism of self-assembled fluorenoazomethines. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 192, 122-129, 2007.
291. Gierschner J., Cornil J., Egelhaaf H-J.: Optical band gaps of p-conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory. *Adv. Mater.* 19, 173-191, 2007.
292. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna, część 2, rozdział 11*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
293. Grabiec E., Schab-Balcerzak E., Jarzabek B., Domagała W., Iwan A.: New conjugated polyimides with special architecture: Photoluminescence of violet, blue and green polyimides in solution and in blend with poly(methylmethacrylate), "Handbook of Light Emitting and Schottky Diode Research", Nova Science Publishers Inc., New York, Edytor N.P. Chen, 2009, rozdz. 8, 239-290.
294. Shirakawa H.: The discovery of polyacetylene film: the drawing of an era of conducting polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2574-2580, 2001.
295. MacDiarmid A.G.: Synthetic metals: a novel role for organic polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2581-2590, 2001.
296. Heeger A.J.: Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2591-2611, 2001.
297. Ng S.C., Chan H.S.O., Wong P.M.L., Tan K.L., Tan B.T.G.: Novel heteroarylene polyazomethines: their syntheses and characterizations. *Polymer* 39, 4963-4968, 1998.
298. El-Shekeil A.G., Al-Saady H.A., Al-Yusufy F.A.: Synthesis and characterization of some soluble conducting polyazomethine polymers. *New Polym. Mater.* 5, 131-140, 1998.
299. El-Shekeil A.G., Khalid M.A., Al-Yusufy F.A.: A comparative study of some undoped aromatic polyazomethines. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2971-2979, 2001.
300. Bhatt V.D., Ray A.: Synthesis, characterization and electrical conductivity of polyesters containing azomethine linkages. *Inter. J. Polym. Mater.* 49, 355-366, 2001.

301. <http://www.imagemet.com/WebHelp/spip.htm#roughness.htm>
302. Palewicz M., Iwan A.: Polimerowe ogniwa słoneczne. *Polimery* 56, 99-107, 2011.
303. Blom P.W.M., Mihailetschi V.D., Koster L.J., Markov, D.E.: Device physics of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* 19, 1551-1566, 2007.
304. Palewicz M., Iwan A.: Photovoltaic phenomenon in polymeric thin layer solar cells, *Curr. Phys. Chem.* 27-54, 2011.
305. Gunes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S.: Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* 107, 1324-1338, 2007.
306. Thompson B.C., Frechet M.J.: Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 58-77, 2008.
307. Sanetra J.: Efekt fotowoltaiczny w organicznych ogniwach słonecznych. Monografia, Politechnika Krakowska, rozdział 7, 131-134, 2006.
308. Kippelen B., Yoo S., Haddock J.A., Domercq B., Barlow S., Minch B., Xia W., Marder S.R., Armstrong N.R.: Liquid-crystal approaches to organic photovoltaics. rozdz. 11, 271-298, w *Organic photovoltaics. Mechanism, materials and devices.* Sun S-S., Sariciftci N.S. (edytorzy). CRC Press, Taylor&Francis, 2005.
309. Hindson J.C., Ulgut B., Friend R.H., Greenham N.C., Norder B., Kotlewski A., Dingemans T.J.: All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications. *J. Mater. Chem.* 20, 937-944, 2010.
310. Sharma G.D., Sandogaker S.G., Roy M.S.: Electrical and photoelectrical properties of poly(9-phenyl azomethine furane) thin films devices. *Thin Solid Films* 278, 129-134, 1996.
311. IEC 60904-1 Photovoltaic devices – Part 1: Measurement of PV current-voltage characteristics.
312. IEC 60904-3 Photovoltaic devices – Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data.
313. IEC 60904-9 Photovoltaic devices – Part 9: Solar simulator performance requirements.
314. Luszczynska B., Dobruchowska E., Glowacki I., Danel A., Ulanski J.: Thermoluminescence of the blue light-emitting system based on poly(9-vinylcarbazole) doped with a pyrazoloquinoline dye. *J. Lumin.* 129, 1215-1218, 2009.
315. Puchalska M., Bilski P.: GlowFit-a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. *Radiation Measurements* 41, 659-664, 2006.
316. Iwan A., Janeczek H., Oswald F., Rannou P.: Cristaux liquides semi-conducteurs organiques: Synthèse, mésomorphisme et propriétés (opto)électroniques, Colloque Francophone des Cristaux Liquides – CFCL 2007, Pessac, France 10-13.09.2007.
317. Iwan A., Janeczek H., Kwiatkowski R., Sęk D., Rannou P.: Ionically self-assembled terephthalylidene-bis-4-alkyl/alkoxy aniline π -conjugated supramolecular liquid crystals: tuning up selforganization & (opto)electronic properties of TBAA-based LC organic semiconductors through non-covalent interactions, 3th Meeting on Molecular Electronics, Grenoble, France 11-15.12.2006.
318. Iwan A., Janeczek H., Martins S., Mathevet F., Rannou P., Sęk D.: Optoelectronic properties of ionically self-assembled azomethine-based liquid crystals, 6th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials – ICEPOM-6, GURZUF (Great Yalta), Krym, Ukraine 25-29.09.2006.
319. Kwiatkowski R., Iwan A., Janeczek H., Sęk D., Rannou P.: WAXS and time-resolved SAXS/WAXS investigations of TBAA-based liquid crystalline organic semi-conductors, IX International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Kraków 8-12.07.2007.
320. Iwan A., Oswald F., Janeczek H., Hiekkataipale P., Ikkala O.T., Rannou P.: Synthesis, self-assembly & self-organization of π -conjugated multi-block liquid crystals for supramolecular electronics, International Polymer Seminar, Gliwice 26.06.2008.
321. Iwan A., Mielcarek W.: X-ray study of new thermotropic azomethine based on 4,4'-(butane-1,4-diyl)bis(oxy)bis(butane-4,1-diyl) bis(4-aminobenzoate), 51 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 24-25.06.2009.
322. Iwan A., Palewicz M., Pocięcha D., Bilski P.: Ciekłokrystaliczne azometyny i poliazometyny i ich

- wybrane właściwości opto(elektryczne), XVII Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2010, Polanica Zdrój 13-17.09.2010. Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010.
323. Iwan A., Palewicz M., Chmielowiec J., Paściak G., Mazurek B.: Związki organiczne dla zastosowań w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych, XI Sympozjum Technologie, Konstrukcje i Automatyka w Nowoczesnej Produkcji, Augustów 9-10.09.2010.
324. Iwan A., Janeczek H., Poulet E., de Geyer A., Rannou P.: Liquid crystalline dendrimers: Synthesis, self-assembly, and (opto)electronic properties, *Materiaux et Nanostructures pi-Conjugues – MNPC07*, Montpellier, le Grau du Roi – Port Camargue, Francja 17-21 09.2007.
325. Iwan A., Janeczek H., Rannou P.: Optical, Thermal, and Electrical Properties of Phosphorous-Based Thermotropic Liquid Crystalline Dendrimers, XVIII Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications, Augustów 14-18.09.2009.
326. Iwan A., Palewicz M., Hreniak A., Sikora A.: Thermal and opto(electrical) properties of poly(azomethine)s with aliphatic chains, XII Ukrainian Conference on Macromolecules, Kijów, Ukraina 18-21.10.2010.
327. Iwan A., Palewicz M., Sibiński M., Mazurek B.: Ogniwa fotowoltaiczne na bazie poliazometin i fulerenów, XVII Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2010, Polanica Zdrój 13-17.09.2010. Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010.
328. Palewicz M., Iwan A., Sibiński M., Sikora A., Mazurek B.: Organic photovoltaic devices based on polyazomethine and fullerene, EMRS 2010 Fall Meeting, Warszawa 13-17.09.2010.
329. Iwan A., Gruenke N., Janeczek H., Sadki S., Rannou P.: Thiazolo[5,4-d]triazole-based liquid crystals: Self-organized semiconductor for (supra)molecular (opto)electronic applications, 5th French-Korea Meeting On Functional Nanostructured Materials for magnetic & Optoelectronic Applications, Strasbourg, Francja 2-4.07.2009.
330. Gruenke N., Iwan A., Janeczek H., Oswald F., Sadki S., Rannou P.: Electrochemical and photophysical characterizations of thiazolo[5,4-d]triazole and fullerene-based organic semiconductor for solar cells, ACS Southeastern regional meeting, San Juan (Puerto Rico) 21-24.10.2009.
331. Iwan A., Janeczek H., Prandi M., Sadki S., de Geyer A., Rannou P.: Self-Organized Thiazolo[5,4-d]Thiazole-based Liquid Crystalline Organic SemiConductors: Synthesis, Mesomorphism, and (Opto)Electronic Properties, 23th International Liquid Crystal Conference ILCC'2010, Kraków 11-16.07.2010.
332. Węgrzyn M., Schab-Balcerzak E., Janeczek H., Iwan A., Prandi M., Sadki S., de Geyer A., Rannou P.: Liquid Crystalline Electron-Accepting Arylenetetracarboxylic Diimide-alt-Oligo(1,4-butanediol) Alternated Copolymers for Organic (Opto)Electronics, 23th International Liquid Crystal Conference ILCC'2010, Kraków 11-16.07.2010.

Rękopis dostarczono dnia 17.03.2011 r.

NEW AZOMETHINES AND POLYAZOMETHINES
WITH LINEAR, STAR-SHAPED AND DENDRIMER
STRUCTURE: SYNTHESIS, PHASE TRANSITIONS
AND SELECTED OPTOELECTRICAL PROPERTIES

Agnieszka IWAN

ABSTRACT

In this work, 93 liquid crystalline (LC) imines and polyazomethines having different shapes (linear, star, dendrimers) and symmetries (symmetrical and asymmetrical) were investigated as liquid crystalline materials for potential optoelectronic and photovoltaic applications.

The geometrical analyses included rod, bent and disc-shaped azomethines. Thermotropic polyazomethines having an imine band in the main chain were characterized. Among star-shaped compounds, thiophosphoryl and cyclotriphosphasene dendrimers with different generations ranging from 0 to 5 were investigated as liquid crystalline materials. Additionally, diimides, bisthiazolothiazoles, azines and polyimides were synthesized and their performances as liquid crystalline materials were compared with those of azomethines and polyazomethines. The thermotropic liquid crystalline behavior of different compounds was examined by the differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM). LC properties of selected compounds were detected by X-ray diffraction (WAXS/SAXS). Optical properties of obtained compounds, including UV-vis absorption and photoluminescence (PL), were studied in solution. UV-vis properties of selected compounds in the form of thin films were investigated on a quartz substrate. Some compounds were irradiated with a test dose of 1 or 2 Gy Co-60 gamma-rays to detect their thermoluminescence properties in the temperature range 25-200 °C. In order to assess electrical performance, these materials were characterized by impedance spectroscopy at different temperatures. Additionally, the films were characterized by AFM technique and roughness (R_a , RMS) along with skew and kurtosis. Finally, the photovoltaic properties of bulk heterojunction (BHJ) and monolayer devices were investigated in the dark and during irradiation with xenon lamp under STC conditions (AM1,5G, 1000 W/m² at room temperature 25°C).



Dr Agnieszka IWAN w 1998 roku ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, uzyskując tytuł magistra chemii. W 2004 roku na Politechnice Śląskiej w Gliwicach uzyskała stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Temat realizowany w ramach pracy doktorskiej pt.: „*Badania nad syntezą i właściwościami poliketanili*” został wytypowany przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji do prezentacji na Forum Polskiej Nauki i Technologii „Dni Nauki Polskiej we Francji” w Paryżu (2003). W 2006 roku otrzymała roczne stypendium naukowe Centre National De La Recherche Scientifique (CNRS). W latach 2006-2007 jako stypendystka pro-

wadziła badania w CEA-CNRS w Grenoble we Francji. Tematyka badań dotyczyła dendrymerów o właściwościach ciekłokrystalicznych.

Od 1999 do 2009 roku pracowała w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzcu na stanowisku adiunkta. W marcu roku 2009 rozpoczęła pracę w Instytucie Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu w Pracowni Nowych Technologii na stanowisku adiunkta.

Jest autorką i współautorką sześćdziesięciu sześciu publikacji (w tym pięćdziesięciu w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej), pięciu rozdziałów w książkach anglojęzycznych oraz siedemdziesięciu jeden prezentacji na konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych.

Jest recenzentem publikacji naukowych publikowanych przez wydawnictwo American Chemical Society (ACS) i Elsevier. W przedziale czasowym 2006-2011 opracowała recenzję trzydziestu czterech prac. Była również recenzentem trzech projektów Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (POIG).

Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego i Ekspertem Zewnętrznym ds. Analiz Delphi Narodowego Programu Foresight Polska 2020.

Była głównym wykonawcą lub kierownikiem 7 projektów naukowych, a obecnie jest kierownikiem 3 projektów naukowych.

Jest redaktorem głównym książki pt.: "*Liquid crystalline organic compounds and polymers as materials XXI century: From synthesis to applications*" (wydawca Research Signpost).

Zainteresowania A. Iwan skupiają się wokół związków o właściwościach ciekłokrystalicznych, polimerowych ogniw słonecznych i materiałów dla zastosowań w optoelektronice.