



Silesian University of Technology
Faculty of Chemistry
Department of Physical Chemistry and
Technology of Polymers



Welisson de Pontes Silva

DOCTORAL DISSERTATION

*Design, Synthesis, and Investigation of the Photophysical and
Electrochemical Properties of Selected Conjugated Molecules Belonging
to Various Classes of Compounds*

Promoter: Prof. Dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Assistant Promoter: Dr inż. Radosław Motyka

Gliwice 2023

Autoreferat

Wprowadzenie

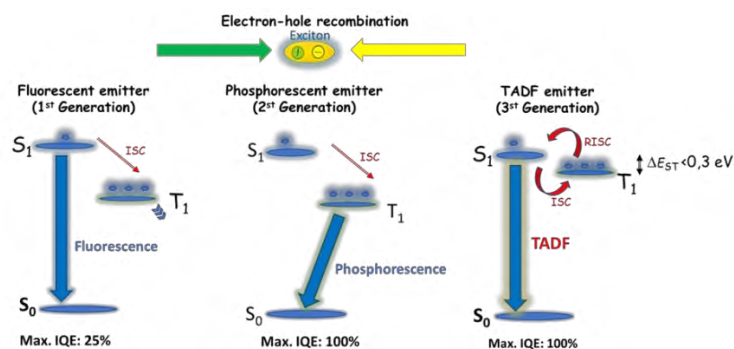
Spółczesność jest w dużej mierze uzależniona od sztucznego światła. Pokazuje to, jak ważne jest poszukiwanie nowych technologii związanych ze źródłami przyjaznymi dla środowiska, aby podnieść jakość życia i zmniejszyć zużycie energii. Ostatnio badania w dziedzinie optoelektroniki skupiają się na organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) i organicznych ogniwach fotowoltaicznych (OPV), które wydają się być alternatywną strategią uzyskania wydajnych emiterów światła i wytwarzania energii.¹ Przyszłość rynku oświetleniowego widzi się w poszukiwaniu bardziej wydajnych urządzeń, które mogą pracować przy niższych napięciach i posiadać szeroką gamę dostępnych kolorów. π -Sprzężone materiały organiczne są już stosowane w urządzeniach elektronicznych i dają doskonałe wyniki w porównaniu do typowych półprzewodników nieorganicznych, które na ogół zawierają drogie i rzadkie metale ciężkie. Elastyczność i przetwarzalność, jaką materiały organiczne mogą zaoferować urządzeniom elektronicznym, minimalizują koszty i zwiększają możliwości zastosowań w przemyśle elektronicznym co jest związane z różnorodnością funkcjonalizacji możliwej do przeprowadzenia w sprzężonych cząsteczkach organicznych. Materiały organiczne można już spotkać w komercyjnych diodach OLED, OPV oraz organicznych tranzystorach polowych (OFET). Uniwersalność π -sprzężonych materiałów organicznych polega na możliwości wykorzystania ich jako aktywnych warstw organicznych jednocześnie w diodach, tranzystorach, ogniwach słonecznych i innych urządzeniach.^{2,3} W tym kontekście poszukiwanie nowych materiałów spełniających parametry niezbędne do zastosowania w tego typu urządzeniach, charakteryzujących się wysoką wydajnością, czystością barw i stabilnością, nadal stanowi wyzwanie. Ponadto w przypadku zastosowań w urządzeniach typu OPV czy OFET, konieczne jest projektowanie i synteza coraz to nowszych związków, aby zrozumieć mechanizmy związane z ich działaniem i poprawić ich wydajność. Sprawia to, że projektowanie i synteza nowych sprzężonych związków organicznych jest przyszłością tej dziedziny. Niniejsza praca koncentruje się na projektowaniu i syntezie nowych związków ambipolarnych jako kandydatów do zastosowań w elektronice organicznej, zwłaszcza w urządzeniach typu OLED. Ponadto przeprowadzone charakterystyki fotofizyczne i elektrochemiczne pozwolą zrozumieć mechanizmy związane z generowaniem światła.

Podstawy teoretyczne

Badania nad mechanizmami emisji światła przez związki organiczne mają fundamentalne znaczenie dla ich racjonalnego projektowania pod zastosowania optoelektroniczne. Emisja światła w odpowiedzi na absorpcję energii nazywana jest luminescencją. Proces ten może zachodzić, gdy cząsteczka absorbuje niezbędną ilość energii, aby umożliwić przejścia elektronowe ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. Kolejno, gdy wzbudzona cząsteczka relaksuje się do stanu podstawowego w wyniku rozpadu promienistego, może się to zdarzyć z emisją światła widzialnego. Wzbudzenie cząsteczki może zachodzić na różne sposoby, takie jak reakcje chemiczne

(chemiluminescencja), wzbudzenie elektryczne (elektroluminescencja) i absorpcja światła (fotoluminescencja).⁴ OLED to dioda elektroluminescencyjna (LED), która zawiera w swojej strukturze związki organiczne jako warstwę emisyjną, umożliwiając emisję światła poprzez wzbudzenie prądem elektrycznym.⁵ Od czasu pierwszych doniesień konstrukcje urządzeń OLED uległy licznym modyfikacjom. Zazwyczaj konstrukcja obejmuje cienką organiczną warstwę emisyjną, umieszczoną pomiędzy dwiema elektrodami, przy czym jedna z nich jest przezroczysta.

W celu zbudowanie wydajnych i tanich urządzeń trzy generacje diod OLED opracowywano równolegle (**Rysunek 1**). Urządzenia OLED pierwszej i drugiej generacji miały swoje ograniczenia. Dla pierwszej generacji związane one były z wydajnością, ponieważ całe światło pochodziło z ekscytonów singletowych, których maksymalna teoretyczna ilość jest ograniczona do 25%, co pozwala osiągnąć w urządzeniu zewnętrzną wydajność kwantową (EQE) nie większą niż 5%. Warstwy emisyjne w tego rodzaju urządzeniach charakteryzowały się sztywną, π -sprzężoną strukturą molekularną i dobrą stabilnością termiczną. Wyzwania tutaj wiążą się z wygaszaniem emisji na skutek agregacji w stanie stałym spowodowanym efektywnym tworzeniem π -stosów i przyciągającymi interakcjami typu dipol-dipol. Druga generacja (fosforescencyjne diody OLED) została oparta na pozostałych 75% ekscytonów trypletowych. Urządzenia te są zazwyczaj oparte na fosforyzujących kompleksach metali ciężkich. Atomy metali ciężkich, takich jak iryd czy platyna, mogą wzmacniać sprzężenie spin-orbita (SOC) i ułatwiać proces przejścia międzysystemowego (ISC). Jeżeli ISC jest bardzo skuteczne, ekscytony singletowe można wykorzystać do osiągnięcia 100% IQE. Jednak wyzwaniem w przypadku fosforyzujących diod OLED jest konieczność użycia do ich uzyskania drogich i rzadkich metali.^{6,7} Trzecia generacja diod OLED opiera się na procesie opóźnionej fluorescencji. Strategia zwiększenia wydajności urządzenia polega na wykorzystaniu mechanizmów konwersji trypletów do stanów singletowych w celu osiągnięcia 100% IQE. W tym celu odwrotne przejście międzysystemowe (RISC) ze stanów trypletowych (T_1) do stanów singletowych (S_1) musi być skuteczne, aby zapewnić wydajny proces opóźnionej fluorescencji.⁸ Mechanizm konwersji trypletów do stanów singletowych jest możliwy dzięki zjawisku termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF). Proces ten można osiągnąć stosując emiterzy czysto organiczne. Z tego powodu różne grupy badawcze skupiają się na projektowaniu i syntezy emiterów TADF do zastosowania w organicznych urządzeniach emitujących światło.⁹



Rysunek 1. Generacje urządzeń OLED. Zaadaptowane z literatury.⁵

Proces opóźnionej fluorescencji (DF) może zachodzić na dwa sposoby (**Rysunek 1**). Pierwszym jest opóźniona fluorescencja typu E (lub termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja – TADF), która jest związana z różnicą energii pomiędzy stanami singletowymi i trypletowymi. Kiedy przerwa energetyczna jest bardzo mała ($\Delta E_{ST} < 0,3$ eV), wzbudzone cząsteczki w stanach trypletowych mogą przejść do stanów singletowych poprzez odwrotne przejście międzysystemowe (RISC). Proces RISC jest wspomagany termicznie odpowiednią energią z cząsteczki poprzez intensywny proces przenoszenia ładunku. Maksymalna skuteczność tego mechanizmu może osiągnąć 100%. Drugim jest opóźniona fluorescencja typu P (Triplet-Triplet Anihilation -TTA) jest ona związana z dwiema wzbudzonymi cząsteczkami w stanie trypletowym, których interakcja tworzy jedną cząsteczkę w stanie podstawowym (S0) i jedną we wzbudzonym stanie singletowym (S1) (fuzja trypletowa). Cząsteczka wzbudzona może następnie przejść do stanu podstawowego poprzez emisję fotonów w mechanizmie opóźnionej fluorescencji. Głównym problemem tego procesu jest niska wydajność (poniżej 50%).^{5,7}

Projektowanie nowych związków TADF to trudne zadanie, które wiąże się ze spełnieniem kilku istotnych warunków jednocześnie.¹⁰ Warunki te obejmują: a) minimalizację przerwy energetycznej (ΔE_{ST}) pomiędzy stanami wzbudzonymi singletowymi i trypletowymi; b) minimalizowanie niepromienistych ścieżek rozpadu, aby zapewnić utrzymanie wzbudzonego stanu trypletowego przez dłuższy czas, zwiększając prawdopodobieństwo skutecznej konwersji trypletów poprzez aktywowany termicznie mechanizm odwrotnego przejścia międzysystemowego (RISC); c) maksymalizację wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY).

Redukcja ΔE_{ST} ma zasadnicze znaczenie dla maksymalizacji stałej szybkości RISC (k_{RISC}), jak wskazuje równanie zależności temperaturowej: $k_{RISC} \propto e^{\frac{-\Delta E_{ST}}{k_B T}}$, gdzie k_B to stała Boltzmanna, a T to temperatura. Z tego równania wynika, że dla wyższych wartości ΔE_{ST} będziemy mieli niższą wartość k_{RISC} i odwrotnie.¹¹ Dlatego projektowanie molekularne pozwalające uzyskać cząsteczki o właściwościach TADF musi opierać się na równowadze pomiędzy kontrolą wielkości przerw energetycznych takich jak HOMO-LUMO czy różnicy energii singlet-tryplet, powiązanych z długością fali emitowanego światła, PLQY a wydajnością procesu RISC.^{8,12}

Rozwój nowych materiałów organicznych w oparciu o właściwości TADF opiera się na syntezie związków ambipolarnych, ale nie tylko w określonych standardowych układach D-A. Związki ambipolarne mogą występować w różnych układach, takich jak Donor-Akceptor (D-A), Donor-Akceptor-Donor (D-A-D), Donor- π -łącznik-Akceptor- π -łącznik-Donor (D- π -A- π -D), D₃-A, D₃- π -A, D₄-A i innych, które mogą charakteryzować się intensywnym procesem międzycząsteczkowego transferu ładunku (ICT), modulującego ΔE_{ST} w celu uzyskania aktywowanego termicznie procesu RISC.^{13,14}

Konieczne stają się dalsze badania w celu znalezienia struktur o zrównoważonym i wydajnym procesie RISC oraz wysokich wartościach PLQY. Parametry takie można uzyskać w układach z silnymi akceptorami i kilkoma słabszymi donorami, np. w konfiguracjach D-A-D i D₃A, w celu zwiększenia

charakteru donorowego w strukturach. Ostatnio kontrolę Δ EST prowadzono także w układach z efektem wielorezonansowym.¹⁵ Dodatkowo, rozszerzenie stopnia π -sprężenia i potencjałów redoks ma również kluczowe znaczenie w projektowaniu wydajnych związków TADF, które mogą pomóc w pokryciu długości fali emisji w obszarze widzialnym od niebieskiego do czerwonego ze stabilnością i czystością kolorów.¹⁶

Związki typu D-A - pochodne pirydochinoksalin: synteza i badanie właściwości fotofizycznych i elektrochemicznych

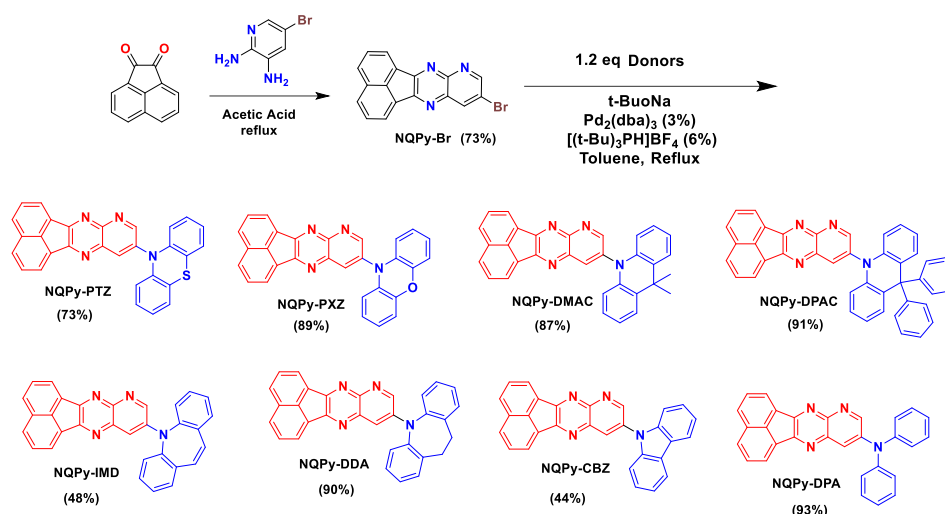
Materiały na bazie rdzenia chinoksalinowego były szeroko badane pod kątem zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych ze względu na wysoki poziom nośników transportu ładunku i wysokie wydajności kwantowe fotoluminescencji (PLQY).^{17,18} Pirydochinoksaliny wykazywały wyższy charakter akceptorowy w porównaniu z chinoksalinami ze względu na dodatkowy atom azotu w układzie, który zwiększa elektroujemność w rdzeniu. Do otrzymania wydajnych materiałów TADF wykorzystywano związki ambipolarne oparte na chinoksalinach jako jednostkach akceptorowych i pospolitych donorach.¹⁹⁻²¹ Syntetyczna wszechstronność rodziny pirydochinoksalin jest bardzo atrakcyjna ze względu na proste i tanie otrzymywanie w reakcji kondensacji 2,3-diaminopirydyn z pochodnymi dikarbonyłowymi. W celu funkcjonalizacji rdzenia wystarczy zastosować różne podstawniki w substratach reakcji kondensacji. Do tej pory zbadano wiele związków typu D-A opartych na tych układach w celu otrzymania materiałów wielofunkcyjnych^{22,23}, przy czym rzadko spotkać można prace z wykorzystaniem acenafto-1,2-dionu jako wyjściowego karbonylu.²⁴ Naftalen nadaje takim układom sztywną planarną strukturę z dużą delokalizacją elektronów π , dzięki czemu acenafto-1,2-dion może być doskonałym substratem przy syntezie nowego rdzenia wykazującego właściwości wielofunkcyjne.

Przedstawiona tutaj część badań opiera się na projektowaniu, syntezie i badaniu właściwości fotofizycznych i elektrochemicznych nowej serii związków opartych na acenaftopirydochinoksalinie jako rdzeniu akceptorowym i jednostkach donorowych, takich jak karbazol, difenylamina, fenotiazyna, fenoksazyne, pochodne akrydyny i pochodne azepiny, w celu określenia związku pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami fotofizycznymi pod kątem zastosowania w urządzeniach OLED o dużej gamie dostępnych kolorów.

Zaprojektowane związki zsyntetyzowano w dwóch etapach co przedstawia schemat 1. Strukturę wszystkich związków potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości (HRMS).

Właściwości elektrochemiczne produktów badano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) w celu oszacowania poziomów energii HOMO i LUMO. Oszacowany potencjał jonizacji (IP) i powinowactwo elektronowe (EA) (na podstawie początkowych potencjałów utleniania (E_{ox}) i redukcji (E_{red})) są skorelowane odpowiednio z poziomami energii HOMO (E_{HOMO}) i LUMO (E_{LUMO}), które

można obliczyć z wykorzystaniem następujących równań: przy użyciu następującego wzoru równania: $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 5.1)$; $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} + 5.1)$.²⁵ Wyniki pomiarów podsumowano w **Tabeli 1**.



Schemat 1. Droga syntezy produktów serii NQPy. Donory: PTZ, PXZ, DMAC, DPAC, IMD, DDA, CBZ i DPA.

Tabela 1. Parametry elektrochemiczne otrzymane w wyniku pomiarów CV i obliczeń DFT.

Compound	Woltamperometria cykliczna ^a			Obliczenia ^b		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
NQPy-PTZ	-5.49	-3.45	2.04	-5.79	-3.68	2.11
NQPy-PXZ	-5.56	-3.56	2.00	-5.79	-3.68	2.11
NQPy-DMAC	-5.68	-3.44	2.24	-5.95	-3.62	2.33
NQPy-DPAC	-5.77	-3.44	2.33	-6.00	-3.64	2.36
NQPy-DDA	-5.90	-3.19	2.69	-6.04	-3.56	2.48
NQPy-IMD	-5.87	-3.18	2.71	-6.13	-3.53	2.60
NQPy-CBZ	-6.01	-3.49	2.52	-6.27	-3.60	2.77
NQPy-DPA	-5.85	-3.41	2.44	-6.08	-3.40	2.68

^a Pomiary wykonywano dla 1 mM roztworów badanych związków w obecności 100 mM tetrafluoroboranu tetrabutylamonowego i kalibrowano przy użyciu pary redoks ferrocenu. ^b Wyniki uzyskane na poziomie teorii B3LYP/6-31G**.

Wszystkie materiały wykazały dobrą stabilność i odwracalność w zakresie przyłożonego napięcia, zwłaszcza w procesie redukcji skupionej na rdzeniu acenaftopirydochinoksaliny. Energie poziomów LUMO badanych związków nie różniły się znacząco między sobą. Wydaje się jednak, że ma na nie niewielki wpływ częściowe sprzężenie z donorem. Pierwszy proces utleniania był stosunkowo wyraźny i odwracalny dla NQPy-PTZ i NQPy-PXZ, pozostałe związki natomiast charakteryzowały się procesem bardziej nieodwracalnym. Donorowy charakter związków można ocenić, biorąc pod uwagę poziomy energii HOMO zmieniające się w szeregu NQPy-CBZ < NQPy-DDA < NQPy-IMD, NQPy-DPA < NQPy-DPAC < NQPy-DMAC < NQPy-PXZ < NQPy-PTZ. Przerwa energetyczna (E_g) ma małe wartości dla kombinacji D-A z silnymi donorami, podczas gdy dla związków ze słabszymi donorami elektronów E_g wzrasta. Wyniki uzyskane za pomocą obliczeń DFT wykazują dobrą korelację z doświadczalnymi danymi elektrochemicznymi, co widać w **Tabeli 1**.

Wyniki badań fotoluminescencji (PL) w roztworach podsumowano w **Tabeli 2**. Analizując widma PL możemy zaobserwować emisję dla wszystkich związków z wyjątkiem **NQPy-PXZ** w dichlorometanie (DCM). Można to przypisać polarności DCM-u, który może stabilizować stan wzbudzony ^1CT , prowadząc do wygaszenia emisji.^{26,27} Wszystkie związki wykazywały emisję typu CT (o profilu Gaussowskim) lub CT+LE (o profilu wibracyjnym).

Tabela 2. Podsumowanie charakterystyk fotofizycznych badanych luminoforów typu D-A.

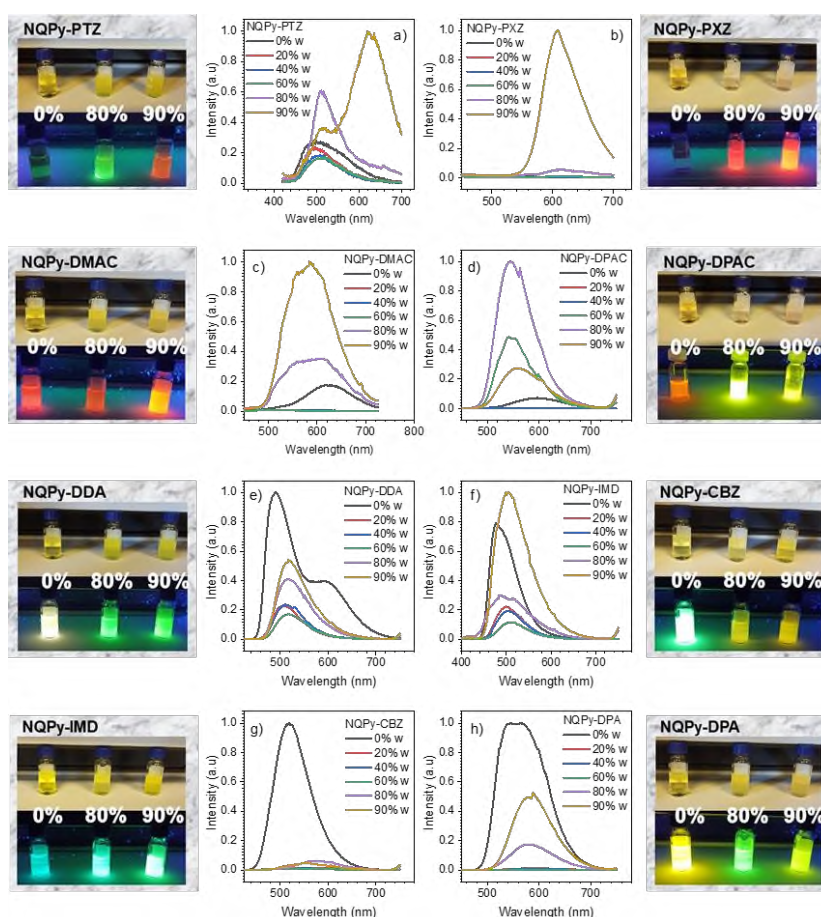
Związek	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ [$\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ^a	λ_{em} [nm] DCM	λ_{em} [nm] Toluene	PLQY [%] DCM/TOL
NQPy-PTZ	322 [30.1], 418 [8.4], 485 [2.6]	518	476, 656	<1/<1
NQPy-PXZ	322 [63.9], 472 [2.3], 566 [0.8]	-	638	-/1.7
NQPy-DMAC	322 [80.4], 447 [3.9]	657	580	<1/19.1
NQPy-DPAC	322[14.2], 440 [1.3]	627	557	3.8/26.5
NQPy-DDA	307 [25.1], 348 [16.2], 426 [12.5]	500, 624	473, 545	10.3/31.2
NQPy-IMD	304 [31.2], 345 [21.2], 417 [14.8]	495	472	2.9/11.8
NQPy-CBZ	292[10.4], 317 [19.0], 419 [4.76]	537	485	81.9/43.8
NQPy-DPA	312 [69.7], 351 [24.6], 444 [26.3]	581	529	77.5/99.6

^a Widma absorpcyjne zarejestrowane w roztworach DCM (1×10^{-5} M).

Produkty **NQPy-PTZ**, **NQPy-PXZ**, **NQPy-DMAC** i **NQPy-DPAC** wykazały wzrost intensywności emisji w pomiarach wykonanych po odgazowaniu roztworów, co wskazuje, że związki te mogą emitować z wykorzystaniem mechanizmów obejmujących stany trypletowe, co byłoby zgodne z właściwościami TADF. Związki **NQPy-DMAC** i **NQPy-DPAC** charakteryzowały się wysokimi wartościami przyrostu emisji, odpowiednio 1,8x i 2,5x, co można powiązać z bardziej wydajnym procesem RISC dla tych molekuł.

Aby lepiej zrozumieć właściwości optyczne związków serii NQPy w stanie zagregowanym, badano ich zachowanie fotoluminescencyjne w mieszaninach THF/woda o różnej zawartości wody (f_w) przy stężeniu równym 100 μM . Wyniki eksperymentów oraz fotografie (**Rysunek 2**) pokazują, że związki wykazują odmienną emisję w mieszaninach THF/woda. **NQPy-PTZ** i **NQPy-PXZ** charakteryzują się niską emisją w roztworach THF, która wzrasta po dodaniu wody ($f_w = 80\text{-}90\%$), co wskazuje na wyraźne zachowanie polegające na wzmocnieniu emisji indukowanej agregacją (AIEE). Dodatkowo zaobserwowano, że **NQPy-PXZ** ma bardzo niską wydajność kwantową fotoluminescencji w toluenie (PLQY około 2%) i jeszcze niższą w DCM lub THF. Zauważono jednak, że intensywność fotoluminescencji (PL) **NQPy-PXZ** wzrasta 50 do 100-krotnie po wytrąceniu. Oznacza to, że **NQPy-PXZ** wykazuje zachowanie zgodne bardziej z procesem emisji indukowaną agregacją AIE, niż z procesem wzmocnienia emisji indukowanej agregacją AIEE.²⁸ Interesujące zachowanie wykazują także **NQPy-DMAC**, **NQPy-DPAC** i **NQPy-DPA**, dla których początkowo stosunkowo silnie luminescencyjne roztwory w THF-ie wykazują znacznie niższą intensywność PL lub jej prawie całkowite wygaszenie, po początkowym dodaniu wody. Taki efekt można interpretować jako wygaszanie CT PL związane ze wzrostem polarności rozpuszczalnika spowodowanym dodatkiem

wody. Dodanie kolejnych porcji wody powoduje względny ~100-900-krotny wzrost intensywności PL, co jest powszechnie interpretowane jako AIE.²⁸ NQPy-DDA, NQPy-IMD i NQPy-CBZ wykazały podobne zachowanie do NQPy-DMAC, NQPy-DPAC i NQPy-DPA, jednak ogólny wzrost intensywności fotoluminescencji po agregacji ($f_w > 60\%$) jest niższy. Co ważne, dla NQPy-CBZ zaobserwowano, że intensywność PL przy dużej zawartości wody jest znacznie niższa niż w suchym THF, co jest efektem zgodnym z wygaszaniem wywołanym agregacją (ACQ). Dla związków NQPy-DMAC i NQPy-DPAC obserwujemy przesunięcie ku fioletowi w widmach luminescencji przy wysokim $f_w = 80-90\%$ w odniesieniu do roztworu w czystym THF. Ten efekt może wynikać ze słabszych oddziaływań molekularnych pomiędzy fluoroforami niż z rozpuszczalnikiem kiedy są one dobrze zdyspergowane w roztworze. Ponadto środowisko zagregowane jest znacznie sztywniejsze w porównaniu do roztworu, co również może przyczynić się do przesunięcia PL ku fioletowi.²⁹⁻³¹

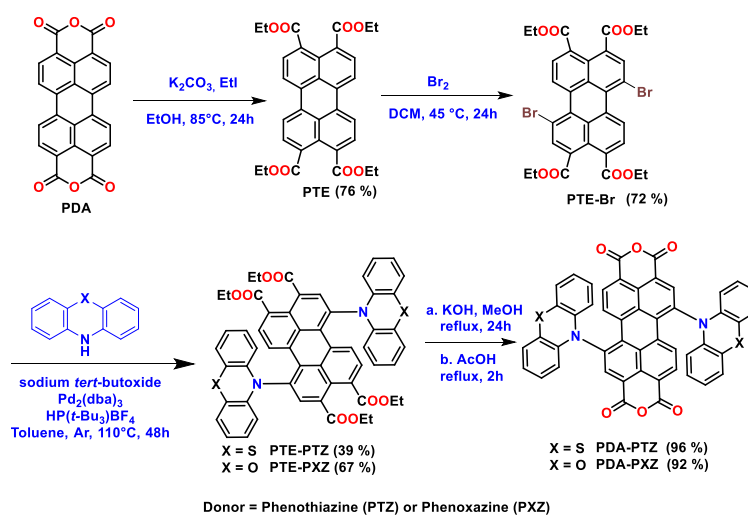


Rysunek 2. a-g) Widma emisyjne zarejestrowane w mieszaninach THF/woda dla zawartości wody $f_w=0-90\%$. Po bokach fotografie roztworów i dyspersji związków serii NQPy w THF ($f_w = 0\%$) i mieszaninach THF/woda ($f_w = 80-90\%$). Górne zdjęcia wykonano w świetle otoczenia, natomiast dolne zostały zarejestrowane przy oświetleniu światłem UV.

Nowe związki typu D-A-D – pochodne perylenu: projektowanie, synteza i charakterystyka

Peryleny stanowią ważną klasę związków, które charakteryzują się wysokim stopniem π -koniugacji. Materiały zawierające pochodne perylenu znalazły szerokie zastosowanie przy otrzymywaniu organicznych ogniw fotowoltaicznych (OPV),³² ciekłych kryształów (LC),³³ materiałów fotoemisyjnych,³⁴ czujników,³⁵ i innych.^{35–37} Urządzenia oparte na diodach OLED, OPV, i organicznych tranzystorach polowych (OFET) są obecnie bardzo ważne, a badania skupiające się na zastosowaniu rdzenia perylenowego mogą przyczynić się do uzyskania inteligentnych materiałów o wielofunkcyjnych właściwościach, dzięki dostrojeniu parametrów fotofizycznych i elektrochemicznych.³⁸ Badania nad pochodnymi perylenu wykazującymi efekt TADF jak do tej pory nie są szeroko omawiane w literaturze, co otwiera nowe wyzwania dla wykorzystania tego rdzenia akceptorowego w połączeniu z różnymi ugrupowaniami donorowymi. Rdzenie pochodzące od dibezwodnika perylenu (PDA) są bardzo atrakcyjne ze względu na prostotę ich funkcjonalizacji za pomocą różnych typów reakcji organicznych oraz użyteczność właściwości fotofizycznych w zastosowaniach optoelektronicznych, wynikającą z ich wyjątkowej stabilności fotochemicznej oraz silnej i szerokiej absorpcji w obszarze widzialnym.³⁹

Struktury zawierające rdzeń perylenowy z dołączonymi jednostkami donorowymi wybrano aby ułatwić proces przeniesienia ładunku (CT) poprzez przestrzenną separację orbitali HOMO-LUMO. Dołączone donory mogą również pomóc w zwiększeniu rozpuszczalności standardowych systemów opartych o PDA ze względu na wymuszenie skręconej konformacji końcowego produktu. Donory w postaci fenotiazyny i fenoksazyny wybrano ze względu na ich silne właściwości elektrodonorowe w celu zrównoważenia dużego niedoboru elektronów w systemach typu PTE i PDA.



Schemat 2. Droga syntezy związków **PDA-PTZ** i **PDA-PXZ**.

Syntezę nowych pochodnych perylenu przedstawiono na schemacie 2. Pierwszym etapem reakcji była estryfikacja dibezwodnika (PDA) do tetraestru (PTE). W wyniku bromowania PTE uzyskano mieszaninę izomerów (związków mono i dibromowanych), z której po oczyszczeniu metodą chromatografii kolumnowej wyodrębniono związek PTE-Br. Kolejnym krokiem było użycie reakcji sprzężeni krzyżowego typu C-N. Reakcje przeprowadzono przy użyciu odpowiedniej jednostki

donorowej (PTZ lub PXZ) w wyniku czego po oczyszczeniu metodą chromatografii kolumnowej uzyskano produkty typu PTE-Donor z umiarkowaną wydajnością (40%). Ostatnim etapem była reakcja hydrolizy produktów serii PTE, w wyniku której otrzymano produkty serii PDA (PDA-Donor) z wydajnościami ilościowymi.

Właściwości elektrochemiczne produktów obu serii badano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) w celu oszacowania poziomów energii HOMO i LUMO (**Tabela 3**).

Tabela 3. Parametry elektrochemiczne otrzymane w wyniku pomiarów CV i obliczeń DFT.

Compounds	Woltamperometria cykliczna ^a			Obliczenia teoretyczne ^b		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
PTE-PTZ	-5.42	-3.75	1.67	-5.88	-3.95	1.93
PTE-PXZ	-5.51	-3.81	1.70	-5.83	-4.01	1.82
PDA-PTZ	-5.55	-4.50	1.05	-6.32	-4.89	1.43
PDA-PXZ	-5.69	-4.53	1.16	-6.18	-4.94	1.24

^a Pomiary wykonywano dla 1 mM roztworów badanych związków w obecności 100 mM tetrafluoroboranu tetrabutylamonowego i kalibrowano przy użyciu pary redoks ferrocenu. ^b Wyniki uzyskane na poziomie teorii B3LYP/6-31G**.

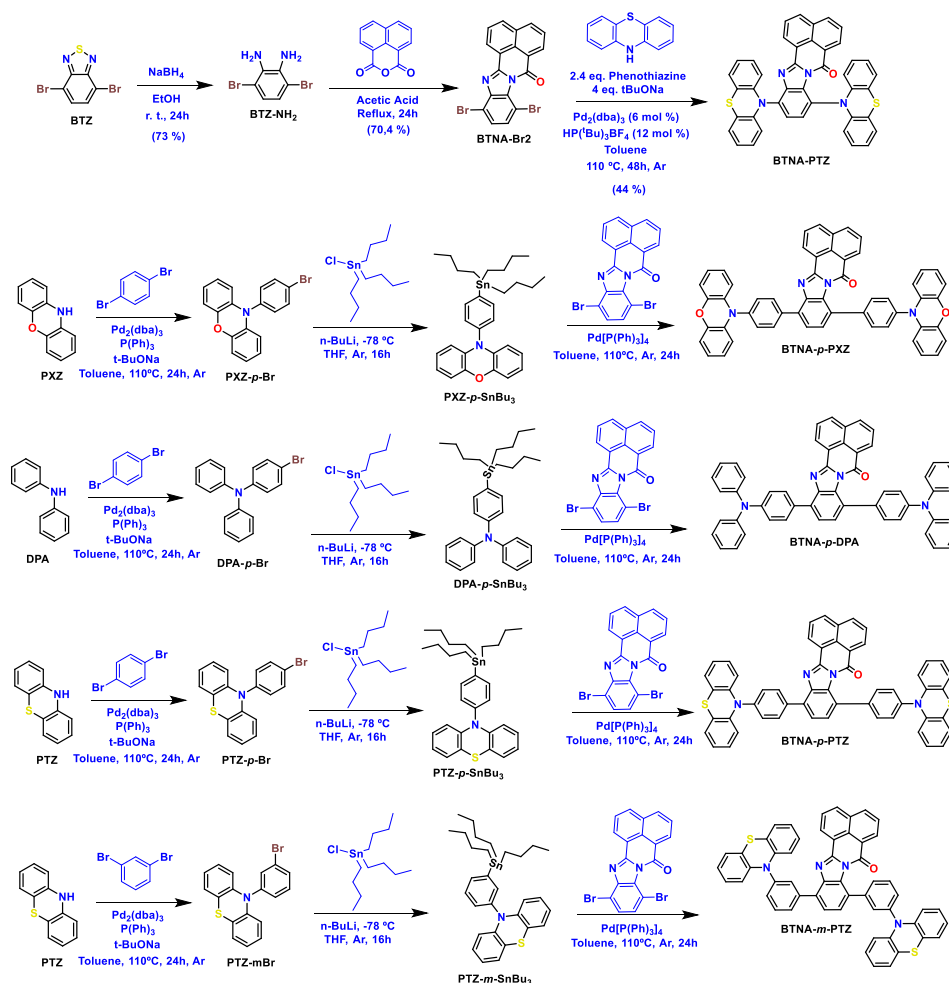
Badane związki wykazały bardzo dobrą stabilność i odwracalną odpowiedź elektrochemiczną w zakresie przyłożonego napięcia. Wszystkie cząsteczki charakteryzowały się jednoetapowym, odwracalnym procesem utleniania z udziałem donorowej jednostki fenoksazyny (PXZ) lub fenotiazyny (PTZ) oraz stabilnym, odwracalnym dwuetapowym procesem redukcji, typowym dla 1,7-dipodstawionych pochodnych PTE i PDA.⁴⁰ Wartości energii HOMO nie wykazały zbyt wielu różnic, prezentując nieco wyższe wartości dla pochodnych PDA. Z drugiej strony na energię LUMO duży wpływ miała reakcja wzajemnej konwersji **PTE-PTZ** i **PTE-PXZ** (odpowiednio -3,75 eV i -3,81 eV) do **PDA-PTZ** i **PDA-PXZ** (-4,50 eV i -4,53 eV), wykazując wyższe wartości dla serii PDA, co wskazuje na łatwą redukcję tych związków. Prowadzi to również do niższych wartości energii przerwy energetycznych HOMO-LUMO dla związków serii PDA o około 1 eV (1,05 eV dla **PDA-PTZ** i 1,16 eV dla **PDA-PXZ**) w porównaniu ze związkami serii PTE (1,67 dla **PDA-PTZ** i 1,70 dla **PDA-PXZ**). Zaobserwowano również wpływ siły donora, gdzie pochodne PTZ wykazywały niższe E_g w stosunku do pochodnych PXZ.

Asymetryczne związki typu D-A-D – pochodne naftalenobenzimidazolu: projektowanie, synteza, właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne

Naftalenobenzimidazol jest bardzo interesującym bogatym w azot akceptorem ze względu na jego wysoką elektroujemność związaną ze sprzężeniem grupy karbonylowej z układem imidazolowym.³² Część naftalenowa odpowiada za wzrost stopnia π -koniugacji, co przyczynia się do minimalizacji przerwy energetycznej HOMO-LUMO.⁴¹ Asymetryczny rdzeń z bromami w pozycjach 4 i 7 części benzimidazolowej jest bardzo interesujący syntetycznie, gdyż pozwala na funkcjonalizację

poprzez dodanie różnych ugrupowań donorowych. Bromy mogą brać udział w wielu typach reakcji ze szczególnym uwzględnieniem sprzęgań typu C-C i C-N.

W tej części pracy opisano projektowanie, syntezę i badanie zachowania fotofizycznego i elektrochemicznego nowej serii związków opartych na asymetrycznym naftalenobenzimidazolu jako rdzeniu akceptorowym oraz fenotiazynie, fenoksazynie i difenyloaminie jako jednostkach donorowych. Dodatkowo pomiędzy jednostki donorowe i akceptorowe wprowadzono grupę fenylową pełniącą rolę π -łącznika, co pozwala zbadać związek między strukturą molekularną a właściwościami fotofizycznymi i elektrochemicznymi.



Schemat 3. Ścieżki syntetyczne zastosowane podczas otrzymywania produktów: **BTNA-PTZ**, **BTNA-p-PTZ**, **BTNA-p-PXZ**, **BTNA-p-DPA** and **BTNA-m-PTZ**.

Drogi syntezы otrzymanych związków przedstawiono na schemacie 3. Najpierw rdzeń **BTZ** otwarto w reakcji redukcji, w wyniku czego z dobrą wydajnością otrzymano związek **BTZ-NH₂**. Otrzymaną diaminę zastosowano w kolejnym etapie kondensowano z bezwodnikiem 1,8-naftalenowym, w wyniku czego uzyskano związek **BTNA-Br₂**. Sprzęganie typu C-N przeprowadzono przy użyciu dwóch równoważników fenotiazyny jako donora, aby otrzymać związek **BTNA-PTZ** z umiarkowaną wydajnością. Aby przeprowadzić reakcje sprzęgania Stille'a (typu C-C), konieczne było wcześniejsze przygotowanie odczynnika Stille'a. Otrzymane pochodne Stille'a reagowano z rdzeniem **BTNA-Br₂**

w obecności tetrakis(trifenylfosfiny)palladu (0) jako katalizatora, otrzymując związki **BTNA-*p*-PTZ**, **BTNA-*m*-PTZ**, **BTNA-*p*-PXZ** i **BTNA-*p*-DPA**. Wszystkie nowo zsyntetyzowane związki w pełni scharakteryzowano za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H i ^{13}C NMR) oraz spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości (HRMS) dla końcowych cząsteczek.

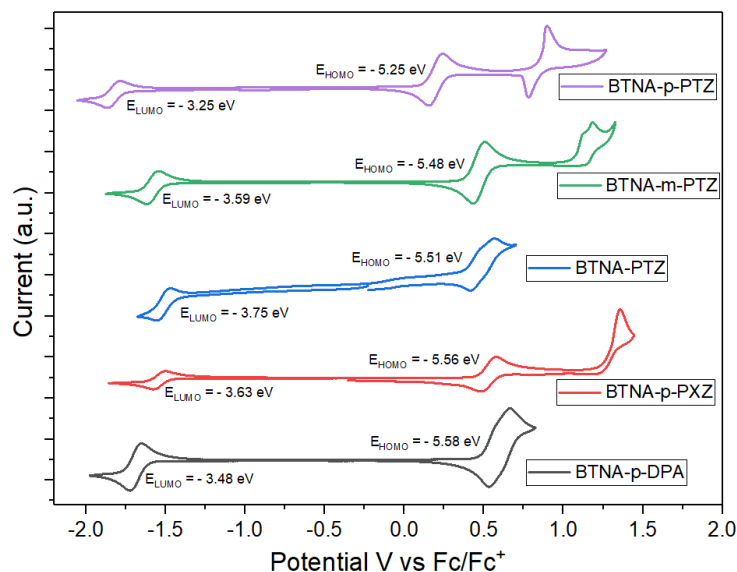
Właściwości elektrochemiczne produktów serii BTNA badano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV), co pozwoliło na określenie wartości IP i EA. Oszacowane IP i EA są skorelowane z poziomami energii HOMO (E_{HOMO}) i LUMO (E_{LUMO}).²⁵ Wyniki pomiarów podsumowano w **Tabeli 4**, a woltamogramy zestawiono na **Rysunku 3**.

Tabela 4. Energie orbitali molekularnych HOMO i LUMO oszacowane z pomiarów CV i obliczeń DFT.

ZWIĄZEK	Woltamperometria cykliczna ^a			Obliczenia teoretyczna ^b		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
BTNA-<i>p</i>-DPA	-5.58	-3.48	2.10	-5.76	-3.70	2.06
BTNA-<i>p</i>-PXZ	-5.56	-3.63	1.93	-5.65	-3.94	1.71
BTNA-<i>p</i>-PTZ	-5.25	-3.25	2.00	-5.66	-3.96	1.70
BTNA-<i>m</i>-PTZ	-5.48	-3.59	1.89	-5.64	-3.95	1.69
BTNA-PTZ	-5.51	-3.75	1.76	-5.67	-3.94	1.73

^a Pomiary wykonywano dla 1 mM roztworów badanych związków w obecności 100 mM tetrafluoroboranu tetrabutylamonowego i kalibrowano przy użyciu pary redoks ferrocenu. ^b Wyniki uzyskane na poziomie teorii B3LYP/6-31G**.

Produkty wykazały dobrą stabilność i odwracalność w zakresie przyłożonego napięcia, przy czym proces redukcji zachodził na jednostce naftalenobenzimidazolowej (rdzeń **BTNA**), a proces utleniania zachodził na jednostkach donorowych. Poziomy LUMO badanych związków wykazywały zauważalne różnice w wartościach, wahające się od -3,25 eV do -3,75 eV, w zależności od sprzężonego donora i wstawienia łącznika fenyloвого pomiędzy rdzeń naftalenobenzimidazolowy a donora. Proces redukcji jest odwracalny dla wszystkich związków co sugeruje wysoką stabilność elektrochemiczną rdzenia BTNA. Proces utleniania również był odwracalny i przechodzący przez co najmniej dwa etapy utleniania, co może być powiązane z obecnością dwóch ugrupowań donorowych. Szczególnie pierwszy etap utleniania był odwracalny dla wszystkich związków. Związki wykazywały także drugi etap utleniania z odwracalnością dla **BTNA-*p*-PTZ**, **BTNA-PTZ** i **BTNA-*p*-DPA**. Z drugiej strony nie był on odwracalny w przypadku **BTNA-*m*-PTZ** i **BTNA-*p*-PXZ**. **BTNA-*p*-DPA** i **BTNA-PTZ** posiadały, dwa sygnały utleniania bardzo blisko siebie, które na siebie nachodziły. Elektrochemiczna przerwa wzbroniona (E_g) miała najniższą wartość dla związku bez łącznika fenyloвого (**BTNA-PTZ**, 1,76 eV), co wskazuje na niższy stopień π -sprzężenia dla tego związku.



Rysunek 3. Woltamperogramy 1mM roztworów związków z serii **BTNA-Donor** w 100mM roztworach tetrafluoroboranu tetrabutylamonowego w DCM.

Tabela 5 podsumowuje właściwości fotofizyczne produktów z serii BTNA. Widma PL dla **BTNA-PTZ** wykazały dwa pasma emisji skupione przy $\lambda_{\text{PL}} = 479$ (bardziej intensywne) i $\lambda_{\text{PL}} = 610$ nm (mniej intensywne). Zachowanie to można przypisać możliwości wystąpienia dwóch przejść ^1CT spowodowanych asymetrią rdzenia naftalenobenzimidazolowego, gdzie każda z jednostek fenotiazyny daje osobne przejście CT.⁴² Dodatkowa możliwość wystąpienia dwóch przejść ^1CT spowodowana może być przyjmowaniem przez cząsteczkę dwóch stabilnych konformacji takich jak *kwazi*-aksjalna i *kwazi*-ekwatorialna, z których każda charakteryzuje się osobnym przejściem CT.⁴³ Związek **BTNA-p-PTZ** (z fenylową grupą π -łącznikową) również wykazał dwa piki emisji skupione przy $\lambda_{\text{PL}} = 542$ nm i $\lambda_{\text{PL}} = 577$ nm do czego także przypisać można poprzednie wyjaśnienia. Przesunięcie ku czerwieni w pierwszym pikie (w porównaniu do **BTNA-PTZ**) jest związane ze wzrostem stopnia π -koniugacji spowodowanym dodaniem fenylowej grupy dystansującej. Porównując pozycje *para* i *meta* (**BTNA-m-PTZ**) obserwujemy przesunięcie ku czerwieni w emisji ze względu na zmniejszony charakter donorowy fenotiazyny w pozycji *meta*. Związki **BTNA-p-PXZ** wykazywały emisję wibracyjną przy maksimum długości fali emisji $\lambda_{\text{PL}} = 583$ nm. Natomiast **BTNA-p-DPA** wyraźnie wykazywało charakter CT ze względu na Gaussowski profil emisji z maksimum przy $\lambda_{\text{PL}} = 594$ nm.

Związki charakteryzowały się umiarkowanymi PLQY, gdzie najwyższą wartość wykazywał **BTNA-p-PXZ** (16,4%). Wszystkie związki wykazywały wzrost intensywności emisji w warunkach próżni, co wskazuje, że stany trypletowe biorą udział w mechanizmie emisji, co jest charakterystyczne dla zachowań związanych z procesem TADF.

Tabela 5. Właściwości fotofizyczne związków serii **BTNA** w roztworze i w matrycy zeonex.

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ [$\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ^a	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ ^b	PLQY ^c (%)	Increase	PLQY x Increase (%)
BTNA-<i>p</i>-PTZ	258 [33.6], 314 [11.4], 398sh [4.5]	542, 577	13.7	1.12	15.3
BTNA-<i>m</i>-PTZ	258 [34.7], 294 [11.5], 310 [11.6], 395sh [4.8]	578, 595	15.3	1.66	26.0
BTNA-<i>p</i>-PXZ	240 [44.7], 270 [10.1], 315 [13.7], 394sh [5.5]	553, 583	16.4	1.15	18.9
BTNA-<i>p</i>-DPA	232 [24.4], 303 [20.0], 363 [20.4], 465 [2.8]	594	8.3	1.09	9.1
BTNA-PTZ	257 [30.2], 289 [6.6], 301 [7.6], 381 [5.6]	479, 610	<1	1.26	1.1

^a Absorpcja mierzona w roztworach DCM 0.01 mM. ^{b,c} Otrzymano w matrycy zeonex.

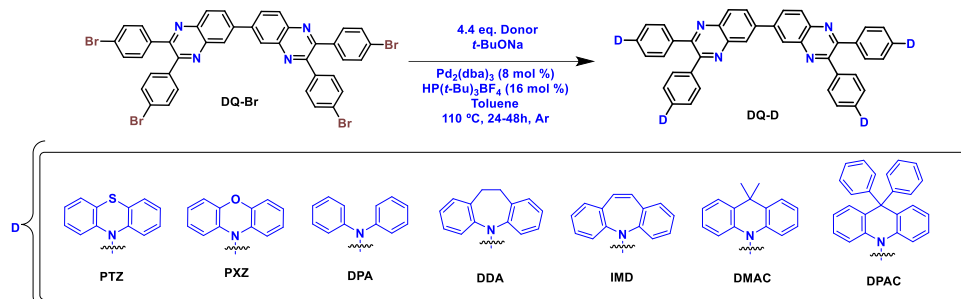
Nowe związki typu D-A-A-D – pochodne elastycznych/sztywnych dichinoksalin/fenazyń: projektowanie, synteza, właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne

Chinoksaliny są ważnymi materiałami, które charakteryzują się wysokim stopniem koniugacji, dobrym transportem nośników ładunku i wysokim charakterem elektronoakceptorowym.⁴⁴ Obecność atomów azotu w układzie aromatycznym zwiększa właściwości akceptorowe, dodatkowo można je również modulować liczbą pierścienie chinoksalinowych w strukturze molekularnej. Chinoksaliny można otrzymać z bardzo dobrą wydajnością w wyniku reakcji odwodnienia pomiędzy związkami *ortho*-diaminowymi i aromatycznymi związkami dikarbonyłowymi.²³ Dzięki temu można projektować materiały o właściwościach TADF, stosując różne chinoksaliny. Brak planarności rdzenia dichinoksaliny wpływa na właściwości fotofizyczne, co związane jest z dużą ilością możliwych konformacji w tych układach.

Na tym etapie badań zaprojektowano i zsyntetyzowano nową serię związków opartych na elastycznej strukturze dichinoksaliny (rdzeń DQ) i sztywnej strukturze bidibenzo[*a,c*]fenazyń (rdzeń NQ) jako akceptorach i różnych ugrupowaniach donorowych. Elastyczna dichinoksalina (DQ) umożliwia swobodną rotację łącznika fenyłowego znajdującego się pomiędzy akceptorem i czterema ugrupowaniami donora. Z drugiej strony rdzeń NQ nie zawiera takiego łącznika. Cechy te umożliwiają uzyskanie różnych właściwości fotofizycznych poprzez kontrolę geometrii cząsteczek.

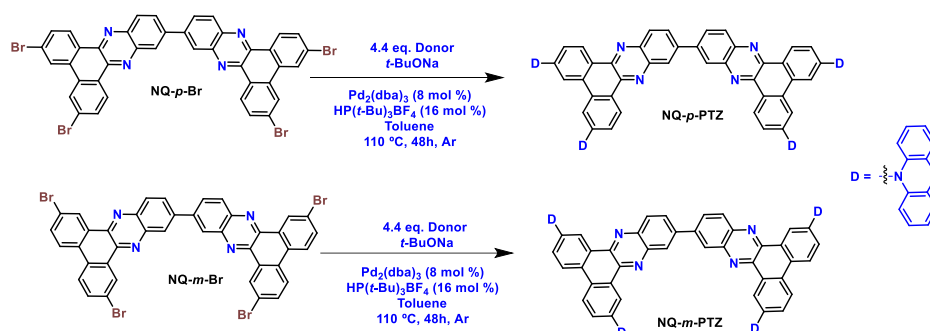
DQ-Br zsyntetyzowano w reakcji kondensacji 4,4'-dibromobenzylu i 3,3'-diaminobenzydyny. W podobny sposób zsyntetyzowano sztywne bisfenazyń z bromem w pozycjach *para* (**NQ-*p*-Br**) i *meta* (**NQ-*m*-Br**), stosując związki dikarbonyłowe, odpowiednio fenantren-9,10-dion⁴⁵ i 3,6-dibromofenantren-9,10-dion.⁴⁶ Następny etap opierał się na reakcji sprzęgania węgiel-azot katalizowanej palladem, jak pokazano na **Schemacie 4**. Reakcje przeprowadzono w odgazowanym

toluenu jako rozpuszczalnika, stosując różne jednostki donorowe (pochodne fenotiazyny, fenoksazyny, difenylaminy, azepiny i akrydyny) w celu otrzymania końcowych związków **DQ-PTZ**, **DQ-PXZ**, **DQ-DPA**, **DQ-DDA**, **DQ-IMD**, **DQ-DMAC** i **DQ-DPAC** z umiarkowaną do dobrej wydajnością po oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej i wytrąceniu w metanolu.



Schemat 4. Droga syntezy dla związków serii **DQ**.

W przypadku akceptorów bisfenazynowych **NQ-p-Br** i **NQ-m-Br**, jako jednostki donorowe zastosowano fenotiazynę, używając podobnych procedur jak dla serii **DQ**, uzyskując końcowo **NQ-p-PTZ** i **NQ-m-PTZ** z umiarkowanymi wydajnościami po oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej (**Schemat 5**).



Schemat 5. Droga syntezy dla związków **NQ-p-PTZ** i **NQ-m-PTZ**.

Właściwości elektrochemiczne otrzymanych produktów zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) w celu oszacowania poziomów energii HOMO i LUMO. Wyniki podsumowano w **Tabeli 6**, a woltamogramy przedstawiono na **Rysunkach 4 i 5**.

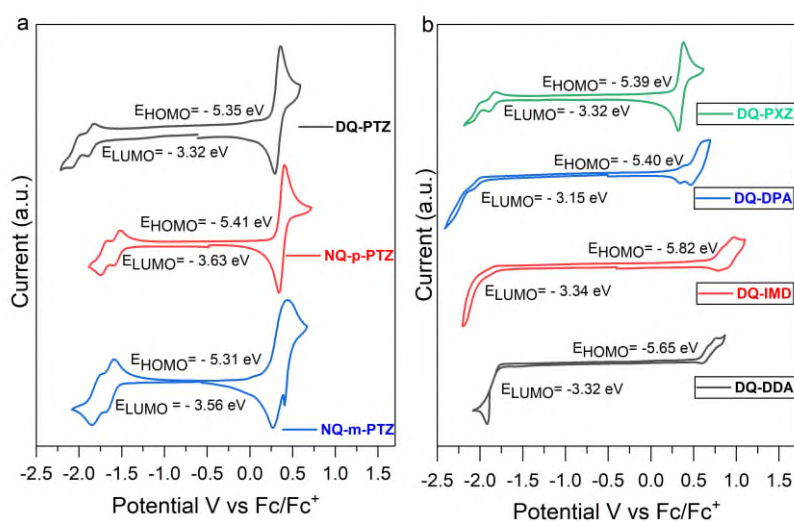
Tabela 6. Energia poziomów HOMO i LUMO oszacowana z pomiarów CV związków serii **DQ** i **NQ**.

Związek	Woltamperometria cykliczna ^a		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
DQ-PXZ	-5.39	-3.32	2.07
DQ-DPA	-5.40	-3.15	2.25
DQ-IMD	-5.82	-3.34	2.48
DQ-DDA	-5.65	-3.32	2.33
DQ-DMAC	-5.68	-3.54	2.14
DQ-DPAC	-5.91	-3.65	2.26
DQ-PTZ	-5.35	-3.32	2.03

NQ-<i>p</i>-PTZ	-5.41	-3.63	1.78
NQ-<i>m</i>-PTZ	-5.31	-3.56	1.75

^aPomiary wykonywano dla 1 mM roztworów badanych związków w obecności 100 mM tetrafluoroboranu tetrabutylamonowego i kalibrowano przy użyciu pary redoks ferrocenu.

DQ-PTZ, **NQ-*p*-PTZ** i **NQ-*m*-PTZ** wykazywały odwracalną dwustopniową redukcję co jest zgodne z obecnością dwóch jednostek chinoksaliny lub fenazyny w układach oraz jednostopniowym procesem utleniania. Wskazuje to na ich wysoką stabilność elektrochemiczną tych związków, odpowiednią do wstrzykiwania/transportu nośnika w materiałach optoelektronicznych. Poziomy orbitali HOMO i LUMO oszacowano odpowiednio na podstawie potencjału utleniania i pierwszego potencjału redukcji. Przerwa energetyczna HOMO-LUMO dla **DQ-PTZ** (2,03 eV) była większa niż dla **NQ-*p*-PTZ** (1,78 eV) i **NQ-*m*-PTZ** (1,75 eV). Związek **DQ-PXZ** wykazywał podobny profil w CV, charakteryzując się odwracalnym dwustopniowym procesem redukcji i jednostopniowym odwracalnym procesem utleniania. Zaobserwowano, że **DQ-PXZ** charakteryzował się energią poziomu HOMO (-5,39 eV) nieco niższą niż **DQ-PTZ** (-5,35 eV), co było zgodne z oczekiwaniami ze względu na silniejszy charakter elektrodonorowy fenotiazyny. Procesy redukcji i utleniania dla związków **DQ-DDA** i **DQ-IMD** miały charakter nieodwracalny.



Rysunek 4. Woltamogramy pojedynczego skanu dla 1mM roztworów związków: a) **DQ-PTZ**, **NQ-*p*-PTZ** i **NQ-*m*-PTZ**; b) **DQ-PXZ**, **DQ-DPA**, **DQ-IMD** i **DQ-DDA**.

Krzywe CV dla związków **DQ-DPA**, **DQ-DMAC** i **DQ-DPAC** przedstawiono na **Rysunku 4**. **DQ-DPA** wykazało nieodwracalny charakter procesu redukcji przy szacowanej energii LUMO na poziomie -3,15 eV. Podczas gdy związki **DQ-DMAC** i **DQ-DPAC** wykazują odwracalny charakter z szacowanymi energiami LUMO odpowiednio -3,54 eV i -3,65 eV. Dla pierwszych potencjałów utleniania możliwe było oszacowanie energii HOMO, gdzie DPA wykazało pierwsze utlenianie przy niższych potencjałach niż DMAC i DPAC.

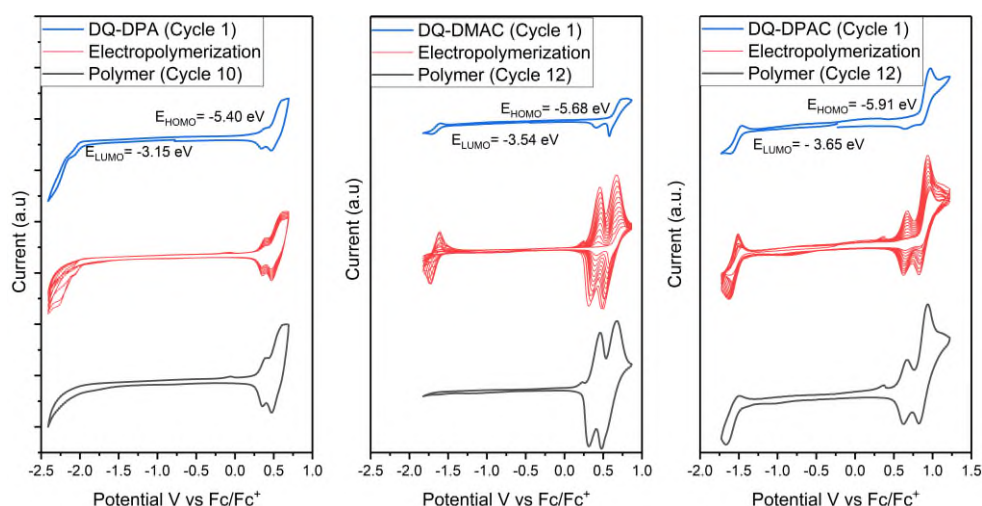


Figure 5. *Woltamperometria cykliczna 1mM roztworów DQ-DPA, DQ-DMAC i DQ-DPAC w DCM Bu₄NBF₄ (0.1 M) jako elektrolit w różnym zakresie potencjałów. Pierwszy cykl – monomer (niebieska linia); elektropolimeryzacja na czerwono i elektrochemicznie otrzymany polimer w ostatnim cyklu na czarno.*

Badane związki dodatkowo ulegały procesowi polimeryzacji elektrochemicznej, gdy zwiększono liczbę cykli w pomiarach CV, w drugim i kolejnych skanach można zauważyć pojawienie się nowych sygnałów przy niższych potencjałach. Obecność nowych pików wskazuje na reakcje elektrochemiczne tworzące nowe związki w celce pomiarowej. Jeśli porównamy potencjały utleniania monomeru i nowo utworzonej formy, zaobserwujemy niższy potencjał utleniania, co wskazuje na wyższy stopień koniugacji powstałego polimeru w stosunku do monomerów. Ponadto wzrost prądu podczas dodatkowych skanów sugeruje elektroosadzanie materiału na powierzchni elektrody.

Tabela 7 przedstawia wyniki pomiarów fotoluminescencji (PL) dla związków serii DQ i NQ w badaniach solwatochromizmu od mniej polarnych do bardziej polarnych rozpuszczalników. Emitery wykazują szeroką gamę dostępnych kolorów, od niebieskich do pomarańczowo-czerwonych pasm w widmach PL, w zależności od dołączonych donorów i polarności rozpuszczalników. Dla związków **DQ-DPA**, **DQ-DDA** i **DQ-IMD** obserwujemy wyraźne przesunięcie ku czerwieni od MCH do ACN, w zakresie od zielonego do pomarańczowego ($\lambda_{PL} = 470-600$ nm), co wskazuje na silny charakter ¹CT stanów S₁, które są wrażliwe na polarność rozpuszczalników i stabilizowane w tych bardziej polarnych. **DQ-PXZ** wykazywał różne zachowanie w mniej polarnych i bardziej polarnych rozpuszczalnikach. Od MCH ($\lambda_{PL(MCH)} = 521$ nm) do TOL ($\lambda_{PL(TOL)} = 594$ nm) obserwujemy wyraźne przesunięcie ku czerwieni w widmach PL, co jest zgodne ze stabilizacją przejść ¹CT. W przeciwieństwie do bardziej polarnego THF ($\lambda_{PL(THF)} = 434$ nm), gdzie obserwujemy przesunięcie ku fioletowi, które można przypisać procesom agregacji wywołanym poprzez ograniczenie ruchów wewnątrzcząsteczkowych. **DQ-DMAC** i **DQ-DPAC** wykazały przesunięcie ku czerwieni od MCH do DCM w zakresie od zielonego do pomarańczowo-czerwonego (530-650 nm), co sugeruje stabilizację przejść ¹CT. Związki te nie były emisyjne w ACN, co wskazuje na wygaszanie przejść ¹CT w bardzo polarnych rozpuszczalnikach. Dodatkowo obserwujemy solwatochromowe przesunięcie ku czerwieni dla **DQ-PTZ** z MCH ($\lambda_{PL(MCH)}$

= 555 nm) do ACN ($\lambda_{PL(ACN)} = 618$ nm). Natomiast dla związków **NQ-*p*-PTZ** i **NQ-*m*-PTZ** emisja wygasza się w bardziej polarnych rozpuszczalnikach. Ale nadal możemy zaobserwować przesunięcie ku czerwieni z MCH do TOL. Różnicę pomiędzy dichinoksaliną (DQ) i bisfenazyną (NQ) można zaobserwować, porównując emisję w toluenie, przesuniętą ku czerwieni dla pary **DQ-PTZ** ($\lambda_{PL(TOL)} = 606$ nm) i **NQ-*p*-PTZ** ($\lambda_{PL(TOL)} = 667$ nm), wskazując na większe skrócenie donora przyłączonego do rdzenia akceptorowego.

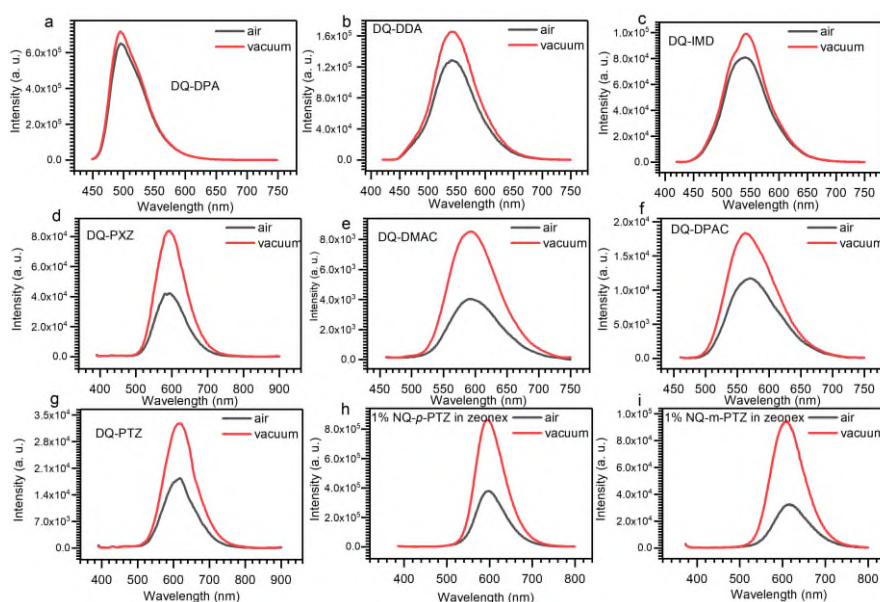
Tabela 7. Zestawienie wyników pomiarów fotofizycznych wykonanych dla związków z serii **DQ** i **NQ**.

Związek	λ_{Abs}/nm [$\epsilon/10^3 M^{-1} cm^{-1}$] ^a	λ_{Em} [nm] MCH	λ_{Em} [nm] TOL	λ_{Em} [nm] THF	λ_{Em} [nm] DCM	λ_{Em} [nm] ACN	PLQY (%)	Wzrost ^b	PLQY x Wzrost
DQ-PTZ	257, [121], 378 [11.6], 421 [6.09] 263 [26.4], 270 [27.1],	555	606	600	606	618	7.7 ^b ; 9.3 ^c ; 34 ^d	1.93	14.9 ^b
DQ-PXZ	289 [19.5], 328 [13.1], 375 [12.4] 263 [23.9], 269 [23.9], 305 [26.4], 334 [20.1], 440 [16.6]	521	594	434	463	463	17.7 ^b ; 9.6 ^c ; 36.5 ^d	2.03	35.9 ^b
DQ-DPA	262 [31.6], 269 [29.0], 287 [21.3], 420 [23.8]	525	543	554	557	579	59.9 ^b ; 17.6 ^c ; 32.4 ^d	1.16	9.4 ^b
DQ-IMD	262 [33.4], 268 [29.3], 313 [14.7], 429 [27.3]	508	542	561	566	584	8.1 ^b ; 14.3 ^d	1.28	31.4 ^b
DQ-DDA	262 [22.4], 269 [23.4], 284 [23.8], 325 [37.7], 357 [11.6], 450 [2.97]	539	593	629	651	-	6.1 ^b	2.04	12.4 ^b
DQ-DMAC	293 [25.8], 326 [49.7], 358 [13.8], 444 [4.35]	527	559	604	630	-	14.7 ^b	1.52	22.3 ^b
DQ-DPAC	259 [46.4], 308 [20.8], 422 [11.0], 467 [6.37]	587	667	-	-	-	9.0 ^b	2.24	20.1 ^b
NQ-P-PTZ	258 [75.6], 306 [28.7], 423 [19.0]	610	656	-	-	-	2.4 ^b	3.21	7.68 ^b

^a w DCM 0.01 mM; ^b w toluenie 0.01 mM; ^c w matrycy zeonex; ^d w matrycy CBP.

Aby zbadać występowanie procesu TADF, przeprowadzono pomiary w warunkach równowagi powietrznej i próżni, aby sprawdzić, czy tlen wygasza wzbudzone stany trypletowe.⁴⁷ **Rysunek 6** przedstawia widma PL w środowisku zawierającym powietrze (czarne linie) i w warunkach próżniowych (czerwone linie). Dla wszystkich związków obserwowano wzrost intensywności PL

w warunkach próżniowych. To zachowanie wskazuje, że wzbudzone stany trypletowe biorą udział w mechanizmie emisji światła i są wygaszane przez tlen.⁴⁸ Usunięcie tlenu z układu umożliwia wydajny proces RISC, który wspiera właściwości TADF. Związki **DQ-DPA**, **DQ-DDA** i **DQ-IMD** wykazały mniejszy wzrost PL w porównaniu z innymi związkami, wahający się odpowiednio od 1,09x, 1,16x do 1,28x. Sugeruje to, że słabsze donory elektronów przyłączone do dichinoksaliny powodują niewielki udział opóźnionej fluorescencji. Odwrotnie, związki z donorami o większej zdolności do oddawania elektronów implikują wzrost intensywności PL w warunkach próżniowych, aż do 3,2x dla **NQ-m-PTZ**. **NQ-p-PTZ** i **DQ-PTZ** wykazują wzrost intensywności PL do 2,2x i 1,9x, co sugeruje, że rdzeń bisfenazynowy (NQ) implikuje większy udział opóźnionej fluorescencji. **DQ-PXZ** i **DQ-DMAC** wykazały wzrost intensywności PL aż do 2x, co świadczy o ich dobrej przydatności jako donorów elektronów w projektowaniu urządzeń wykorzystujących proces TADF.



Rysunek 6. Widma fotoluminescencji (PL) dla związków serii **DQ** w toluenie w warunkach tlenowych (czarna linia) i pod próżnią (czerwona linia). Dla **NQ-p-PTZ** and **NQ-m-PTZ** (1%) w matrycy zeonex.

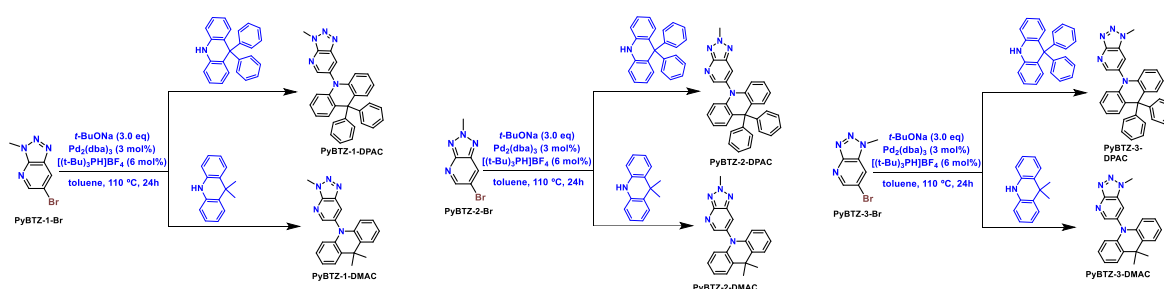
Związki typu D-A – pochodne asymetrycznych izomerów pirydynobenzotriazoli: synteza, charakterystyka elektrochemiczna i fotofizyczna

W produkcji diod OLED bardzo istotna jest możliwość przetwarzania używanych materiałów, na którą pozytywnie wpływa zastosowanie emiterów organicznych o niskiej masie cząsteczkowej, ze względu na łatwe odparowanie termiczne (naparowywanie) lub nanoszenie z roztworów, co pozwala uniknąć wysokich kosztów przygotowania urządzeń.^{49,50} Dlatego rozwój nowych, niskocząsteczkowych emiterów organicznych o stosunkowo prostej syntezie jest obecnie jednym z głównych wyzwań w tej dziedzinie.^{51,52} Bada się różne akceptory do zastosowania w diodach OLED wykorzystujących proces TADF/RTP, takie jak fenazyny,^{20,21} chinoksaliny⁵⁵ czy triazyn,⁵⁶ w połączeniu z różnorodnymi jednostkami donorowymi. Takie jednostki akceptorowe charakteryzują się systemami bogatymi w azot,

które mogą zwiększać ich charakter elektroakceptorowy i sprzyjać sprzężeniu spin-orbita, będąc alternatywą dla atomów metali ciężkich w emiterach fosforescencyjnych.⁵⁸ Inne badania koncentrujące się na wzroście charakteru elektroakceptorowego wykorzystują w tym celu pierścienie pirydyny, które wprowadza się do końcowych układów.⁶⁰

Triazol jest pięcioczłonowym pierścieniem z trzema atomami azotu, który może promować wyższą zdolność akceptowania elektronów. Ze względu na wszechstronność syntezy, pochodne triazolu są szeroko badane, głównie w chemii medycznej ze względu na ich aktywność biologiczną⁶¹⁻⁶³, ale także w materiałoznawstwie z zastosowaniem w projektowaniu ciekłych kryształów.⁶⁵ Z drugiej strony ich zastosowanie jako rdzenia akceptorowego w warstwach emitujących urządzeń OLED opartych o proces TADF nie zostało dotychczas zbadane, co otwiera możliwości badań w tym zakresie. Dlatego w tym rozdziale skupiono się na syntezie i badaniu pierścienia triazolowego skondensowanego z pierścieniem pirydynowym, mając na celu zwiększenie zachowania elektroakceptorowego. Aby zrozumieć związek między strukturą a zachowaniem fotofizycznym, zbadano trzy izomeryczne pochodne [1,2,3]triazolo[4,5-*b*]pirydyny (PyBTZ). W izomerach tych, grupa metylowa jest przyłączona w trzech różnych pozycjach pierścienia triazolowego, dzięki czemu uzyskuje się różne momenty dipolowe w jednostkach akceptorowych. W ten sposób otrzymano nowe, niepublikowane do tej pory związki typu D-A będące pochodnymi [1,2,3]triazolo[4,5-*b*]pirydyny z dołączonymi w pozycji 6 pierścienia pirydynowego, powrzechnymi donorami, takimi jak dimetyloakrydyna (DMAC) i difenylakrydyna (DPAC). Badanie regioizomerów **PyBTZ** może pomóc w ocenie możliwości różnych zastosowań, ponieważ zapewniają one szeroki zakres zróżnicowanych właściwości strukturalnych i elektronowych.

Schemat 6 przedstawia ścieżkę syntezy dla otrzymanych związków z serii **PyBTZ**. Donory przyłączono poprzez katalizowane palladem sprzężanie typu C-N w reakcji Buchwalda-Hartwiga z użyciem DMAC i DPAC jako ugrupowań donorowych. Docelowe związki po oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej, otrzymano z doskonałą wydajnością (82-96%).



Schemat 6. Ścieżka syntezy związków typu D-A z użyciem izomerów [1,2,3]triazolo[4,5-*b*]pirydyny jako jednostki akceptorowej.

Właściwości elektrochemiczne produktów badano za pomocą voltamperometrii cyklicznej (CV) w celu oszacowania poziomów energii HOMO i LUMO z wielkości IP i EA. Wyniki podsumowano w **Tabeli 8**.

Table 8. Energie poziomów HOMO i LUMO oszacowane na podstawie pomiarów CV.

Związek	Voltamperometria cykliczna ^a
---------	---

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
PyBTZ-1-DMAC	-5.90	-3.10	2.80
PyBTZ-2-DMAC	-5.83	-3.15	2.68
PyBTZ-3-DMAC	-5.98	-3.23	2.75
PyBTZ-1-DPAC	-5.97	-3.10	2.87
PyBTZ-2-DPAC	-5.97	-3.14	2.83
PyBTZ-3-DPAC	-6.05	-3.23	2.82

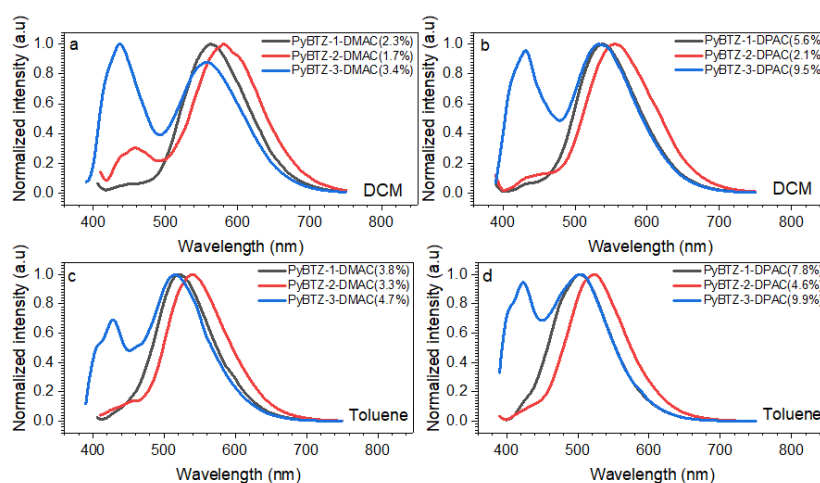
^a Pomiary wykonywano dla 1 mM roztworów badanych związków w obecności 100 mM tetrafluoroboranu tetrabutylamonowego i kalibrowano przy użyciu pary redoks ferrocenu.

Wszystkie związki wykazały dobrą stabilność w zakresie przyłożonego napięcia, przy nieodwracalnym procesie redukcji zachodzącym na pierścieniu pirydynobenzotriazolowym. Energie poziomów LUMO były podobne pod względem wartości dla wszystkich związków. Wydaje się jednak, że ma na nie niewielki wpływ pozycja grupy metylowej w pierścieniu triazolowym. Proces utleniania również wydaje się być nieodwracalny i zachodzi na ugrupowaniach donorowych (DMAC i DPAC). Wszystkie związki wykazywały nieodwracalny proces redukcji i utleniania. Największą wartość energii LUMO wykazały pochodne z DMAC dla **PyBTZ-1-DMAC** (-3,10 eV), a dla związków z DPAC jako donorem najwyższą energię LUMO uzyskano dla związku **PyBTZ-1-DPAC** (-3,10 eV). Pokazuje to, że izomer 1, implikuje proces redukcji w niższych potencjałach, zgodnie z sekwencją 1>2>3. Na oszacowane energie poziomów HOMO większy wpływ miała zmiana donora z DMAC na DPAC niż zmiana izomeru w rdzeniu akceptorowym, czego spodziewano się ze względu na różnicę w elektronodonorowości. Zmiany donora i pozycji grupy metylowej w pierścieniu triazolowym implikują zmiany w wielkości przerwy energetycznej HOMO-LUMO (E_g). Pokazuje to, że odpowiednie kombinacje D-A są bardzo ważne w modulacji E_g , na którą wpływ wywiera zarówno siła donora, jak i rodzaj izomeru użytego jako akceptora.

Tabela 9 i **Rysunek 7** przedstawiają dane z pomiarów fotoluminescencji w zależności od rodzaju izomeru rdzenia i przyłączonego donora w różnych rozpuszczalnikach. Biorąc pod uwagę ten sam rodzaj donora, obserwujemy podobny Gaussowski kształt charakterystyki emisji 1CT dla izomerów 1 i 2. Obserwujemy także przesunięcie ku czerwieni od 1 do 2, a dodatkowo wyraźnie inny profil emisji dla izomeru 3, który charakteryzuje się dwoma pasmami emisji, bardziej widocznymi w DCM niż w TOL. To zachowanie sugeruje mieszaninę charakteru $^1LE+^1CT$ dla przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ w izomerze 3, z maksimami długości fal w DCM skupionymi przy 437 i 556 nm dla **PyBTZ-3-DMAC** oraz przy 421 i 504 nm dla **PyBTZ-3-DPAC**. Można także zaobserwować dwa pasma emisyjne dla tych związków w roztworach TOL, jednak pierwsze z nich jest mniej intensywne, co wskazuje na stabilizację emisji przejścia 1CT wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika. PLQY mierzony w obecności tlenu w DCM i TOL wykazał wzrost w mniej polarnym rozpuszczalniku, co sugeruje wygaszanie przejść 1CT w bardziej polarnych rozpuszczalnikach.

Tabela 9. Zestawienie wyników pomiarów fotofizycznych wykonanych dla związków z serii **PyBTZ**

Związek	λ_{Abs}/nm [$\epsilon/10^3M^{-1}cm^{-1}$] ^a	λ_{Em} [nm] MCH	λ_{Em} [nm] TOL	λ_{Em} [nm] THF	λ_{Em} [nm] DCM	λ_{Em} [nm] ACN	PLQY [%] DCM/TOL
PyBTZ-1-DMAC	277 [11.0], 391 [0.4]	514	520	534	565	576	2.3/3.8
PyBTZ-2-DMAC	284 [9.15], 400 [0.3]	529	539	555	581	457; 597	1.7/3.3
PyBTZ-3-DMAC	282 [8.9], 392 [0.3]	424; 512	428; 518	431; 541	437; 556	438; 580	3.4/4.7
PyBTZ-1-DPAC	288 [9.7], 381 [0.5]	497	502	516	538	550	5.6/7.8
PyBTZ-2-DPAC	288 [8.2], 391 [0.5]	513	524	538	556	573	2.1/4.6
PyBTZ-3-DPAC	284 [10.8], 382 [0.6]	421; 504	422; 503	424; 516	431; 538	431; 544	9.5/9.9



Rysunek 6. Widma fotoluminescencji dla związków serii **PyBTZ** w 0,1 mM roztworach DCM i TOL

Związki typu D-A – regioizomeryczne pochodne benzopirydoimidazoizochinolinonu i fosfaniminy: projektowanie, synteza i właściwości fotofizyczne/elektrochemiczne

Materiały oparte na bogatych w azot rdzeniach akceptorowych na bazie imidazochinolinonów szeroko bada się pod kątem zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych ze względu na występujący w nich wysoki poziom nośników transportu ładunku.⁶⁶ Imidazoizochinolinon można otrzymać w reakcji odwodnienia pomiędzy *orto*-diamino i bezwodnikami kwasowymi. Mają one wysoki charakter akceptorowy ze względu na obecność w układzie atomu azotu i grupy karbonylowej, co zwiększa elektroujemność w rdzeniu.⁶⁷

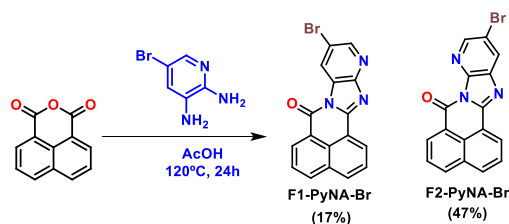
Reakcja kondensacji z użyciem asymetrycznych diamin aromatycznych prowadzi do otrzymania izomerów w różnych proporcjach. Wynika to z zachowania elektronodonorowego bądź elektronoakceptorowego grup funkcyjnych w pierścieniu diamin, co wpływa na nukleofilowość grupy aminowej. Zatem grupy elektronodonorowe (EDG) w pozycjach *orto* lub *para* diamin prowadzą do wzrostu nukleofilowości, pomagając zwiększyć wydajność reakcji. Z drugiej strony grupy elektronoakceptorowe (EWG) w pozycjach *orto* lub *para* zmniejszają reaktywność i sprzyjają tworzeniu

się izomerów z grupą karbonylową i EWG po przeciwnych stronach cząsteczki, jak udowodnili Anzenbacher i współautorzy.⁶⁸

Chemię związków fosforoorganicznych szeroko bada się pod kątem różnych zastosowań. Zastosowanie tych związków w materiałoznawstwie nie jest jednak jak do tej pory szeroko opisane, głównie ze względu na niską stabilność wiązań C=P i P=P.⁶⁹ Tylko niektóre klasy związków fosforoorganicznych, takie jak triarylofosfiny, fosfole i fosfazeny, mają stabilność wystarczającą na zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych. Główne zastosowanie polega jednak na używaniu tego typu związków jako ligandów metali grup przejściowych.⁷⁰ Inne klasy związków na bazie fosforu, takie jak fosfazeny (lub fosfaniminy), to związki organiczne, w których atomy P i N są połączone wiązaniem podwójnym (P=N).⁷¹ Ze względu na wysoką polarność takiego wiązania nie ma dowodów na sprzężenie w fosfazenach, ponieważ zachowują się one jak ylidy. Związki te charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną i hydrolityczną. To sprawia, że bada się je pod kątem zastosowań jako emiterów do diod OLED i elektrolitów do barwnikowych ogniw słonecznych (DSSC). Podobnie jak dla układów z wiązaniem P=O bada się tutaj możliwość ich zastosowania jako *hostów*. W literaturze badania skupiające się na zastosowaniu trifenylofosfaniminy nie są liczne.⁷² Obecność grupy trifenylowej związanej z ugrupowaniem P=N może zwiększyć stopień koniugacji w strukturze molekularnej. Jak do tej pory nie prowadzono badań nad połączeniami trifenylofosfaniminy (Ph₃P=N) z powszechnie stosowanymi donorami w celu uzyskania układów z procesem TADF. Projektowanie nowych związków na bazie Ph₃P=N może okazać się doskonałym sposobem otrzymywania materiałów wielofunkcyjnych do zastosowań optoelektronicznych.

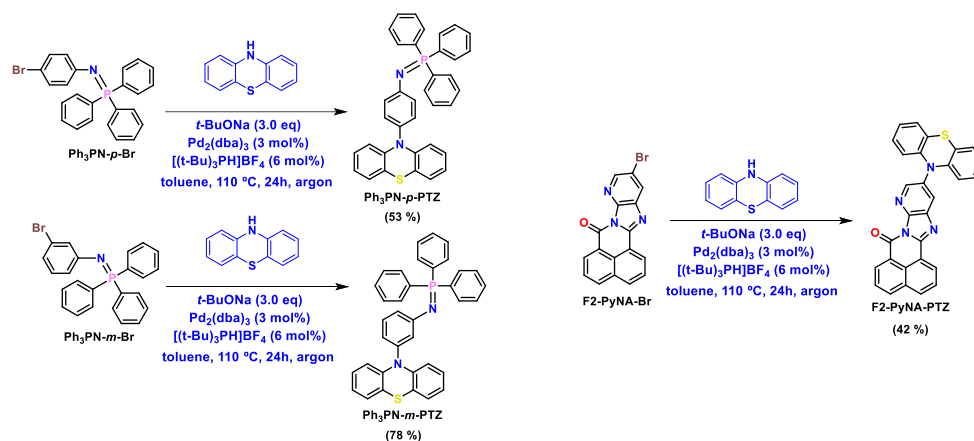
Z tego względu w tej części pracy przedstawiony zostanie projekt i synteza dwóch różnych regioizomerycznych rdzeni połączonych z jednakowym donorem, którym będzie fenotiazyna. Jeden rdzeń oparty jest na bazie trifenylofosfaniminy (**Ph₃PN**) z fenotiazyną połączoną w pozycjach *para* i *meta*, w celu oceny właściwości elektrochemicznych i fotofizycznych pod kątem przydatności w zastosowaniach optoelektronicznych. Drugi system oparty na benzopirydoimidazoizochinolinonie (**PyNA**) jako rdzeniu akceptorowym, również powiązany z fenotiazyną, badano w celu zbadania zachowania elektrochemicznego i fotofizycznego.

Izomery benzimidazolu **PyNA-Br** zsyntetyzowano w oparciu o reakcję kondensacji bezwodnika naftalowego i 2,3-diamino-5-bromopirydyny (**Schemat 7**). Ponieważ zastosowano asymetryczną diaminę, w reakcji uzyskano dwa izomery w stosunku 7:3, z wydajnością sumaryczną dla uzyskanej mieszaniny równą 72%. Izomery rozdzielono za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując gradient chloroform/heksan (6:1) do czystego chloroformu jako eluent. Azot pierścienia pirydonowego w 2,3-diamino-5-bromopirydynie jest w pozycji *orto* w stosunku do diaminy, z tego powodu większość produktu reakcji kondensacji powinna zawierać grupę karbonylową i azot pirydynowy po tej samej stronie, a w konsekwencji brom po przeciwnej stronie grupy karbonylowej (**F2-PyNA-Br**) co było zgodne z wydajnością otrzymanych regioizomerów.



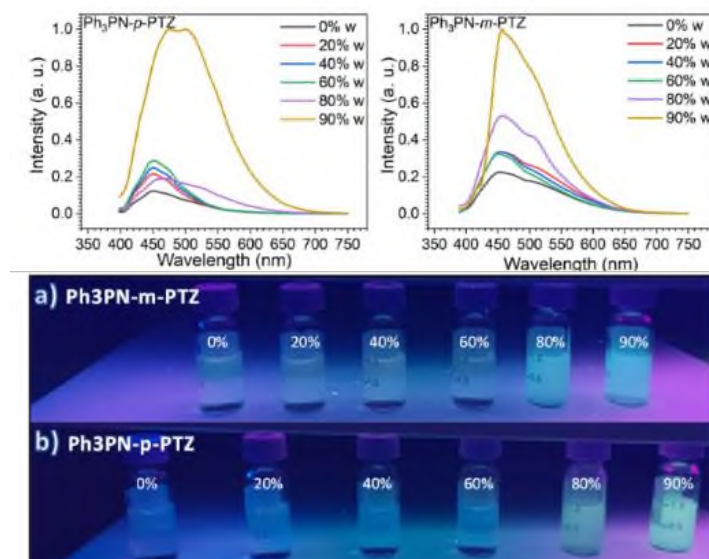
Schemat 7. Synteza izomerów bromo-benzopyridoimidazochinolinonu **F1,F2-PyNA-Br**.

Synteza rdzeni fosfaniminowych przebiegła według typowych procedur literaturowych.⁷³ Pierwszy etap obejmował tworzenie azydków arylowych poprzez sole diazoniowe w *para*- i *meta*-bromoaryloaminach, z następczym podstawienia azydkiem sodu. Drugi etap opierał się na reakcji azydku bromoarylu z tryfenylofosfiną, w wyniku której otrzymano *para*- i *meta*-bromowane rdzenie tryfenylofosfaniminowe (**Ph₃PN-*p,m*-Br**) z doskonałą wydajnością. Bromowane rdzenie zastosowano jako substrat w reakcjach sprzęgania krzyżowego Buchwalda-Hartwiga typu C-N z użyciem fenotiazyny jako ugrupowań donorowych. Warunki przedstawiono na **Schemacie 8**. Dla **Ph₃PN-*p*-PTZ** i **Ph₃PN-*m*-PTZ** uzyskano odpowiednio 53% i 78% wydajności. W odniesieniu do rdzenia **PyNA** przeprowadzono sprzęganie typu C-N z dwoma izomerami w tych samych warunkach, jednak **F1-PyNA-Br** nie reagował z fenotiazyną w tych warunkach. Brak reakcji w **F1-PyNA-Br** sugeruje, że karbonyl i brom po tej samej stronie cząsteczki utrudniają połączenie fenotiazyny z powodu zawady przestrzennej. Z drugiej strony **F2-PyNA-PTZ** otrzymano z umiarkowaną wydajnością (42%) po oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej. Wskazując, że grupa bromowa i karbonylowa po przeciwnych stronach zwiększają reaktywność.

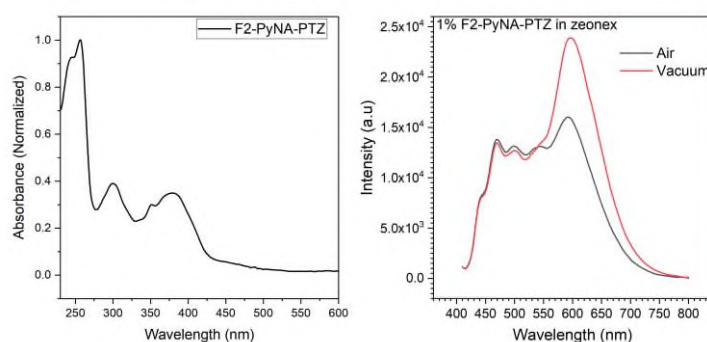


Scheme 8. Ścieżki syntetyczne otrzymywania regioizomerycznych związków opartych o rdzenie fosfaniminy i benzopyridoimidazochinolinonu.

Właściwości optyczne związków **Ph₃PN-*p,m*-PTZ** badano w roztworze i stanie zagregowanym w mieszaninach THF/woda o różnych zawartościach wody (f_w) przy stężeniu równym 0,1 mM. Wyniki eksperymentów i fotografie (**Rysunek 8**) pokazują, że widma emisyjne związków wykazują podobne zachowanie w mieszaninach THF/woda. **Ph₃PN-*p*-PTZ** i **Ph₃PN-*m*-PTZ** wykazują bardzo niską emisję w roztworach THF, podczas gdy emisja wzrasta po dodaniu wody ($f_w = 80-90\%$), co wskazuje na wyraźne zachowanie polegające na wzmocnieniu emisji wywołanej agregacją (AIEE).



Rysunek 7. Badania emisji wywołanej agregacją dla *Ph₃PN-p-PTZ* i *Ph₃PN-m-PTZ* przy różnej zawartości wody (f_w) w 0,1 mM roztworach THF.



Rysunek 8. Widmo absorpcji w 0,01 mM roztworze w DCM oraz widmo PL w warunkach tlenowych i beztlenowych dla 1% *F2-PyNA-PTZ* w matrycy Zeonex.

Rysunek 9 przedstawia widma absorpcji UV-Vis w DCM i fotoluminescencji (PL) w matrycy zeonex w warunkach równowagi powietrznej i próżni związku *F2-PyNA-PTZ*. Obserwujemy silne pasmo absorpcji w okolicach 250 nm, które można podpisać przejściem $\pi \rightarrow \pi^*$ w układach aromatycznych związanych z rdzeniem benzopirydoimidazochinolinonu (**PyNA**).⁶⁶ Możemy zauważyć mniej intensywne szerokie pasmo absorpcji w okolicach 380 nm, które można przypisać przejściom CT z jednostki donora do rdzenia akceptorowego.⁷⁴ Fotoluminescencję badano w warunkach nasycenia powietrzem i próżni, możemy tutaj zauważyć wzrost intensywności PL w próżni, co wskazuje, że w mechanizm emisji zaangażowane są wzbudzone stany trypletowe. Możemy również zauważyć, że emisja PL charakteryzuje się bardzo dużym szerokim pasmem o maksimum długościach fal wahającym się w przedziale 468 do 600 nm, prowadzi to do emisji bliskiej bieli, co jest interesującym zachowaniem fotofizycznym.

Wnioski

Niniejsza praca opisuje projektowanie i syntezę kilku serii wielofunkcyjnych związków należących do odrębnych klas związków. W sumie zaprojektowano i zsyntetyzowano 35 całkowicie nowych cząsteczek, których pełną charakterystykę strukturalną przeprowadzono za pomocą NMR i HRMS. Reakcje katalizowane Pd, takie jak sprzężanie krzyżowe C-N i C-C, były reakcjami podstawowymi umożliwiającymi łączenie donorów i akceptorów elektronów w różnych układach, takich jak D-A, D-A-D i D-A-A-D. Synteza akceptory elektronów obejmowały szeroki zakres reakcji chemicznych. Do otrzymania materiałów funkcjonalnych wykorzystano chemię chinoksalin, perylenu, benzotriazoli, fosfamiminy i benzimidazoli.

Dodatkowo zbadano zachowanie elektrochemiczne i fotofizyczne, aby sprawdzić przydatność nowych związków do zastosowań optoelektronicznych. Właściwości elektrochemiczne i fotofizyczne modulowano za pomocą różnych projektów molekularnych, w których powszechnie używane donory elektronów łączono z nowymi akceptorami w celu ich zbadania. Związki wykazują różne zachowania, w zależności od rodzaju rdzenia, regioizomerów i dołączonych donorów. Zaobserwowano, że bogate w azot akceptory elektronów, takie jak chinoksalina, są atrakcyjnymi kandydatami do połączenia z silnymi lub umiarkowanymi donorami elektronów, takimi jak fenotiazyna, fenoksazyne i pochodne akrydyny, aby wykazywać właściwości TADF ze względu na silny charakter CT. Z drugiej strony słabsze donory, takie jak difenylamina, pochodne azepiny i karbazole, implikując większe nakładanie się orbitali HOMO i LUMO zmniejszają zachodzenie procesu TADF.

Literatura

- 1 Y. Huang, et al, *Light Sci. Appl.*, , DOI:10.1038/s41377-020-0341-9.
- 2 J. Yao, et al, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 11293–11302.
- 3 M. U. Chaudhry, et al, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 1–15.
- 4 B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, 2012, 49–51.
- 5 G. Hong, et al, *Adv. Mater.*, , DOI:10.1002/adma.202005630.
- 6 W. P. Lustig, F. Wang, S. J. Teat, Z. Hu, Q. Gong and J. Li, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7250–7256.
- 7 P. Data and Y. Takeda, *Chem. - An Asian J.*, 2019, **14**, 1613–1636.
- 8 F. B. Dias, et al, *Methods Appl. Fluoresc.*, , DOI:10.1088/2050-6120/aa537e.
- 9 T. Zhang, Yet al, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2023, **17**, 955.
- 10 X. Liang, Z. L. Tu and Y. X. Zheng, *Chem. - A Eur. J.*, 2019, **25**, 5623–5642.
- 11 Z. Yang, Zet al, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 915–1016.
- 12 M. Godumala, et al, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 2172–2198.
- 13 L. Zhan, et al, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2019, **58**, 17651–17655.
- 14 Z. Xu, D. Hean, C. Climent, D. Casanova and M. O. Wolf, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 5777–5784.
- 15 D. Hall, et al, *Mater. horizons*, 2022, **9**, 1068–1080.
- 16 H. Z. Li, F. M. Xie, Y. Q. Li and J. X. Tang, *J. Mater. Chem. C*, 2023, 6471–6511.
- 17 H. Li, et al, *Chempluschem*, 2021, **86**, 95–102.

- 18 T. Huang, D. Liu, J. Jiang and W. Jiang, *Chem. - A Eur. J.*, 2019, **25**, 10926–10937.
- 19 L. Yu, Z. Wu, G. Xie, W. Zeng, D. Ma and C. Yang, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 1385–1391.
- 20 B. Sk, S. Sharma, A. James, S. Kundu and A. Patra, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 12943–12950.
- 21 F. M. Xie, et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 26144–26151.
- 22 L. Yu and C. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 17265–17286.
- 23 G. H. Kim, et al, *Mater. Horizons*, 2017, **4**, 619–624.
- 24 T. Goya, et al, *Asian J. Org. Chem.*, 2022, **11**, 1–7.
- 25 C. M. Cardona, et al, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2367–2371.
- 26 M. Urban, et al, *Angew. Chemie Int. Ed.*, , DOI:10.1002/anie.202217530.
- 27 P. Data, et al, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2016, **55**, 5739–5744.
- 28 Y. Hong, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2009, 4332.
- 29 Y. Liu, S. et al, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 5184–5189.
- 30 Z. Yang, et al, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 7352–7359.
- 31 M. Cekaviciute, et al, *Molecules*, , DOI:10.3390/molecules25030445.
- 32 C. Li and H. Wonneberger, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 613–636.
- 33 M. Zhu, Y. Chen, H. Guo, F. Yang and X. Song, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 8998–9005.
- 34 C. Huang, S. Barlow and S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 2386–2407.
- 35 R. K. Dubey, et al, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 3517–3532.
- 36 R. R. Reghu, et al, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 7811–7819.
- 37 M. Imran, et al, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 8305–8319.
- 38 A. G. Macedo, et al, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2019, **30**, 15803–15824.
- 39 A. Nowak-Król and F. Würthner, *Org. Chem. Front.*, 2019, **6**, 1272–1318.
- 40 N. Pearce, E. S. Davies and N. R. Champness, *Dye. Pigment.*, 2020, **183**, 108735.
- 41 M. Gao, et al, *Nanomaterials*, , DOI:10.3390/nano12234117.
- 42 M. Okazaki, et al, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 2677–2686.
- 43 P. Data and Y. Takeda, *Chem. - An Asian J.*, 2019, **14**, 1613–1636.
- 44 J. X. Chen, Yet al, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 13263–13269.
- 45 W. Wang, et al, *Dye. Pigment.*, 2023, **218**, 111444.
- 46 E. Chatir, et al, *Chem. - A Eur. J.*, , DOI:10.1002/chem.202103755.
- 47 S. Kumar, et al, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**, 2820–2830.
- 48 K. L. Woon, et al, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 12400–12410.
- 49 T. Huang, W. Jiang and L. Duan, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 5577–5596.
- 50 Y. Zou, S. Gong, G. Xie and C. Yang, *Adv. Opt. Mater.*, 2018, **6**, 1800568.
- 51 M. Y. Wong and E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.*, , DOI:10.1002/adma.201605444.
- 52 Z. Chen, et al, *Adv. Sci.*, 2023, 2207003.
- 53 L. Yu, et al, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 12445–12449.
- 54 T. Hosono, et al, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 4905–4913.

- 55 X. Y. Wang, et al, *New J. Chem.*, 2022, 18854–18864.
- 56 R. Braveenth, et al, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 7672–7680.
- 57 T. Matulaitis, et al, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 23618–23625.
- 58 K. Rayappa Naveen, et al, *Chem. – A Eur. J.*, , DOI:10.1002/chem.202103532.
- 59 M. Hempe, et al, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 8221–8227.
- 60 T. Huang, D. Liu, J. Jiang and W. Jiang, *Chem. – A Eur. J.*, 2019, **25**, 10926–10937.
- 61 G. Zoidis, et al, *ChemMedChem*, 2021, **16**, 134–144.
- 62 D. P. Vala, et al, *ACS Omega*, 2022, **7**, 36945–36987.
- 63 A. Lauria, et al, *European J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 3289–3306.
- 64 G. Y. Yeap, et al, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 1906–1911.
- 65 N. Gimeno, et al, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 16791–16800.
- 66 S. R. Nayak, et al, *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127, 10291–10302.
- 67 U. Yildiz, et al, *Mol. Biol. Rep.*, 2020, **47**, 1563–1572.
- 68 M. Mamada, et al, *Chem. - A Eur. J.*, 2014, **20**, 11835–11846.
- 69 D. A. Smith, et al, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2009, **48**, 9109–9113.
- 70 S. Ullrich, et al, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2019, **58**, 10335–10339.
- 71 P. Rotering, L. F. B. Wilm, J. A. Werra and F. Dielmann, *Chem. - A Eur. J.*, 2020, **26**, 406–411.
- 72 D. Joly, P. A. Bouit and M. Hissler, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 3686–3698.
- 73 A. C. Savva, et al, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 7564–7575.
- 74 H. Zhang, et al, *Macromolecules*, 2019, **52**, 9364–9375.