

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
“Academia Scientiarum Thoruniensis”

Noctiluca S.A.



Rozprawa doktorska

**Synteza i badanie właściwości heterocyklicznych
emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej
fluorescencji (TADF) w organicznych diodach
elektroluminescencyjnych**

mgr Alicja Anna Zielińska

Promotor: dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK

Promotor pomocniczy: dr Mariusz Bosiak

Toruń 2024

Pragnę serdecznie podziękować

Dr. Mariuszowi Bosiakowi za pomoc i wsparcie, które umożliwiły mi złożenie tej dysertacji.

Pracownikom firm Noctiluca S.A., Synthex Technologies Sp. z o.o. oraz Fresh Inset S.A. – moi drodzy, stanowicie oparcie oraz inspirację na wielu płaszczyznach – naukowej, zawodowej, jak również prywatnej. To wy tworzycie to wspaniałe środowisko pozwalające na tak wielotorowy rozwój. Mam nadzieję, że na tym się nie zatrzymacie i wychowacie kolejne pokolenia wspaniałych chemików!

Prof. Jackowi Nowaczykowi za zaufanie i wsparcie w trakcie trwania studiów.

Dr. Braveenthowi Ramanaskandzie, dr Kasi Madajskiej, mgr. Pawłowi Nowakowi za nieocenioną pomoc, wsparcie oraz odporność na pracę pod (moją) presją.

Dr. Marcinowi Budnemu za niezłomną wiarę w moje możliwości, wsparcie podczas wielu lat wspólnej pracy oraz ogromny trud włożony w bycie pierwszym recenzentem.

Największe podziękowania pragnę skierować do moich bliskich, którzy na każdym etapie mojego życia są niewyczerpującymi się źródłami inspiracji, siły, wiary i miłości.

- *Czy nie mógłby mnie pan poinformować, którądy powinnam pójść?*
- *To zależy w dużej mierze od tego, dokąd pragnęłabyś dojść* – odparł Kot – *Dziwak.*
- *Właściwie wszystko mi jedno.*
- *W takim razie wszystko jedno, którądy pójdziesz.*
- *Chciałabym tylko dostać się dokądś* – dodała Alicja w formie wyjaśnienia.
- *Ach, na pewno się tam dostaniesz, jeśli tylko będziesz szła dość długo.*

Lewis Carroll, Alicja w Krainie Czarów

Spis treści

Dorobek naukowy	7
Wykaz skrótów i oznaczeń.....	12
Streszczenie	16
Abstrakt	17
1. Wprowadzenie.....	18
2. Część literaturowa	19
2.1. Rys historyczny	19
2.2. Procesy emisyjne.....	21
2.3. Diody OLED	23
2.3.1. Budowa i zasada działania diody	24
2.3.2. Generacje.....	26
2.3.2.1. 1. generacja – fluorescencja	27
2.3.2.2. 2. generacja – fosforescencja	29
2.3.2.3. 3. generacja – termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF).....	30
2.3.2.4. 4. generacja – hiperfluorescencja	32
2.4. Emitery TADF	33
2.4.1. Emitery TADF na bazie donorów, zawierających jednostkę 9-fenylo-9 <i>H</i> -fluorenylową.....	40
2.4.2. Emitery TADF na bazie <i>N</i> -alkilowo podstawionego diindolokarbazolu	50
3. Część badawcza.....	55
3.1. Cel badań.....	55
3.2. Emitery TADF na bazie donora, który zawiera jednostkę 9-fenylo-9 <i>H</i> -fluorenylową.....	57
3.2.1. Synteza, charakterystyka strukturalna oraz właściwości termiczne.....	57
3.2.2. Właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne	64
3.2.3. Właściwości elektroluminescencyjne	74

3.3.	TADF na bazie <i>N</i> -alkilodiindolokarbazolu	80
3.3.1.	Synteza, charakterystyka strukturalna oraz właściwości termiczne	80
3.3.2.	Właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne.....	84
3.3.3.	Właściwości elektroluminescencyjne	90
4.	Podsumowanie oraz wnioski	95
5.	Część eksperymentalna.....	99
5.1.	Metody eksperymentalne.....	99
5.2.	Przygotowanie warstw uzyskiwanych metodą spin-coating	101
5.3.	Przygotowanie organicznych diod elektroluminescencyjnych.....	101
5.4.	Odczynniki i rozpuszczalniki.....	102
5.5.	Synteza grup elektronodonorowych i emiterów	102
5.5.1.	Synteza związków 123 i 124	103
5.5.2.	Synteza związku 130	104
5.5.3.	Synteza związku 131	105
5.5.4.	Synteza związków 125 i 126	105
5.5.5.	Synteza związku 132	106
5.5.6.	Synteza związku 133	106
5.5.7.	Synteza związków 76 i 127	107
5.5.8.	Synteza związku 134	108
5.5.9.	Synteza związku 135	108
5.5.10.	Synteza związków 128 i 129	109
5.5.11.	Synteza związku 136	109
5.5.12.	Synteza związku 137	110
5.5.13.	Synteza związku 141	110
5.5.14.	Synteza związku 143	111
5.5.15.	Synteza związku 144	111
5.5.16.	Synteza związku 142	112

5.5.17.	Synteza związku 145	112
5.5.18.	Synteza związku 118	113
5.5.19.	Synteza związku 146	113
6.	Bibliografia.....	115
7.	Spis rysunków	125
8.	Spis tabel	128

Dorobek naukowy

Summary Impact Factor (IF) = 7,498 (stan na dzień 1.09.2024)

Publikacje naukowe

1. Mariusz J. Bosiak, **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Dariusz Kędziera, Jörg Adams, „*Buchwald-Hartwig amination of aryl halides with heterocyclic amines in the synthesis of highly fluorescent benzodifuran-based star-shaped organic*” *Journal of Organic Chemistry*, 86, 17594–17605, 2021
2. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Marcin Budny, Mariusz Bosiak, „*Kumada-Tamao-Corriu type reaction of aromatic bromo- and iodoamines with Grignard reagents*” *Journal of Organic Chemistry*, 88, 16167–16175, 2023
3. **Alicja A. Zielińska**, Odugu Pavan Kumar, Hae Ung Kim, Mariusz J. Bosiak, Ramanaskanda Braveenth, Jang Hyuk Kwon, „*Arylmethylated-acridine donor-based TADF emitters achieved over 36 % external quantum efficiency in the pure blue region*” w recenzji

Konferencje naukowe

Prezentacje ustne

1. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, „*Nowe pochodne 2,12-di-tert-butylo-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracenu do zastosowań w optoelektronice*” Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 29-30.06.2023, Toruń – wyróżnienie

Prezentacje plakatowe

1. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, „*Synteza pochodnych benzodifuranu do zastosowań w optoelektronice*” Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, 7.09.2020, Toruń
2. Piotr Trzaska, Mariusz Bosiak, Jacek Nowaczyk, Dariusz Kędziera, Justyna Gromowska, Daria Szadkowska, **Alicja A. Zielińska**, „*Synteza i zastosowanie pochodnych 4-(fenylosulfonylo)benzonitrylu jako emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji*” Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, 7.09.2020, Toruń

3. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, „*Synteza i badanie właściwości pochodnych dimezytyloboranu o potencjalnym zastosowaniu w OLED-ach*” 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 13-16 września 2021, Toruń
4. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, „*Synteza i badanie właściwości diarylowych pochodnych związków boroorganicznych o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice*” Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 20-22 września 2021, Toruń
5. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Jacek Nowaczyk, Mariusz J. Bosiak, „*Synteza i badanie właściwości związków boroorganicznych o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice*” Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 20-22.06.2022, Toruń
6. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Jacek Nowaczyk, Mariusz J. Bosiak, „*Synteza pochodnych 2,12-di-tert-butylo-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracenu o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice*” Sympozjum Młodych Naukowców Wydział Fizyki UW, 20-22.09.2022, Toruń
7. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Jacek Nowaczyk, Mariusz J. Bosiak, „*New 2,12-di-tert-butyl-5,9-dioxa-13b-boranafto [3,2,1-de]anthracene derivatives for optoelectronic applications*” The 31st International Conference on Photochemistry, 23-28.07.2023, Sapporo, Japonia
8. Kinga Mylkie, Piotr Trzaska, **Alicja A. Zielińska**, Mariusz J. Bosiak, „*Donor-acceptor emitters for OLEDs applications*” The 31st International Conference on Photochemistry, 23-28.07.2023, Sapporo, Japonia
9. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, „*Derivatives of 2,12-di-tert-butyl-5,9-dioxa-13b-boranaphtho[3,2,1-de]anthracene for organic-light emitting diodes application*” 17th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE24), 1-4.07.2024, Thessaloniki, Grecja
10. **Alicja A. Zielińska**, Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, „*Derivatives of 2,12-di-tert-butyl-5,9-dioxa-13b-boranaphtho[3,2,1-de]anthracene for organic-light emitting diodes application*” 18th International Summer Schools on "Nanosciences & Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine" (ISSON24), 29.06-6.07.2024, Thessaloniki, Grecja
11. Odugu Pavan Kumar, **Alicja A. Zielińska**, Hae Ung Kim, Mariusz J. Bosiak, Ramanaskanda Braveenth, Jang Hyuk Kwon, „*Impact of a new donor as TADF*

sensitizer for pure blue hyperfluorescence OLEDs”, IMID2024, 20-24.08.2024, Jeju, Korea Południowa

Patenty

1. Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, Alicja A. Zielińska, Marcin Rakowiecki, Andrzej Wolan, „TADF MATERIALS COMPRISING 4-(3-(2-(10H-PHENOXAZIN-10-YL)PYRIDIN-5-YL)-9H-CARBAZOL-9-YL BENZONITRILE DERIVATIVES AND RELATED COMPOUNDS FOR USE IN OLEDs”, EP20461551.2, 24.07.2020

Zgłoszenia patentowe

1. Mariusz J. Bosiak, Alicja A. Zielińska, „AN ORGANIC BORON COMPOUND, AN ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE COMPRISING THE ORGANIC BORON COMPOUND, A USE OF THE DIODE, AND A CONSUMER PRODUCT”, 24153315.7, 23.01.2024
2. Piotr Trzaska, Mariusz J. Bosiak, Alicja A. Zielińska, „TADF MATERIALS COMPRISING 3-(3-PYRIDYL)CARBAZOLE AND 9-(2-PYRIDYL)CARBAZOLE DERIVATIVES AND RELATED COMPOUNDS FOR USE IN OLEDs”, EP24166325.1, 26.03.2024
3. Mariusz J. Bosiak, Alicja A. Zielińska, „A COMPOUND, AN ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE COMPRISING THE DERIVATES, A USE OF THE DIODE, AND A CONSUMER PRODUCT”, EP24185671.5, 1.07.2024

Udział w projektach naukowych

1. Grant WCh UMK dla młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na rok 2020 – „*Synteza części akceptorowych emiterów TADF podstawionych łańcuchami alkilowymi*”
2. Grant WCh UMK dla młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na rok 2020 – „*Synteza cząsteczek organicznych zawierających w swojej strukturze grupę cyjanową o potencjalnym ich zastosowaniu jako warstw emisyjnych w diodach OLED*”
3. Regionalny Program Operacyjny Województwa Kujawsko-Pomorskiego na lata 2014-2020 – „*Poprawa konkurencyjności Noctiluca S.A. na rynku krajowym i światowym poprzez opracowanie i wdrożenie innowacyjnego produktu*”

w postaci autorskich emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF), dostosowanych do nanoszenia metodami roztworowymi oraz innowacyjnej technologii nanoszenia emiterów metodami mokrymi w oparciu o opracowaną formułę tuszu do drukarki cienkich warstw półprzewodników”

Dodatkowa aktywność

1. Staż w Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej w Bionanoparku, 7-11.10.2019, Łódź
2. Prelekcja z ramienia firmy NOCTILUCA S.A. w ramach cyklu wykładowego pt. "Od fizyki do biznesu" Koła Naukowego "Nanorurki" z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, 31.05.2022, Warszawa
3. Prelekcja podczas seminarium grupy TASQ (Wydział Chemii UMK) pt. „Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja – czy zdominuje rynek OLED?” 09.12.2022, Toruń
4. Prelekcja z ramienia firmy NOCTILUCA S.A. podczas Forum Przedsiębiorczości Akademickiej organizowanej przez Centrum Przedsiębiorczości Akademickiej i Transferu Technologii, 6-7.11.2022, Toruń
5. Prelekcja z ramienia firmy NOCTILUCA S.A. podczas 1st DFF Summit Meeting organizowanego przez Instytut Fraunhofera IAP, 26-27.04.2023, Poczdam, Niemcy
6. Udział z ramienia firmy NOCTILUCA S.A. w targach Display Week organizowanego przez Society for Information Display, 22-25.05.2023, Los Angeles, CA, USA
7. Członkini delegacji EPIC – European Photonics Industry Consortium, 21-26.08.2023, Tajwan
8. Prelekcja podczas wydarzenia „Zostań badaczką! Kobiety w nauce”, 17.11.2023, Toruń
9. Prelekcja z ramienia firmy NOCTILUCA S.A. w ramach cyklu wykładowego pt. Kolokwium czwartkowe „Trends in Research and Development of OLED technology with blooming generations of emitters”, 1.02.2024, Toruń
10. Prelekcja z ramienia firmy NOCTILUCA S.A. podczas szkolenia PHYMOL, 5.02.204, Toruń

11. Udział z ramienia firmy NOCTILUCA S.A. w targach Display Week organizowanego przez Society for Information Display, 12-16.05.2024, San Jose, CA, USA

Wykaz skrótów i oznaczeń

CE	– wydajność prądowa
CIE	– składowe trójkromatyczne widmowe
CT	– przeniesienie ładunku
CV	– woltamperometria cykliczna
D-A	– donor-akceptor
dba	– dibenzylidenoacetono
DET	– transfer energii Dextera
DSC	– skaningowa kalorymetria różnicowa
EBL	– warstwa blokująca elektrony
E _g	– przerwa energetyczna
EIL	– warstwa wstrzykująca elektrony
EL	– elektroluminescencja
EL _{max}	– długość fali w maksimum pasma elektroluminescencji
EML	– warstwa emisyjna
E _{ox}	– potencjał początku procesu utleniania
EQE	– zewnętrzna wydajność kwantowa
EQE _{max}	– maksymalna wartość zewnętrznej wydajności kwantowej
equiv	– ekwiwalent
ETL	– warstwa transportująca elektrony
Fc	– ferrocen
FD	– emiter końcowy
FRET	– rezonansowy transfer energii Förstera
FWHM	– szerokość w połowie wysokości

HL	– warstwa blokująca dziury
HF	– hiperfluorescencja
HIL	– warstwa wstrzykująca dziury
HOMO	– najwyżej obsadzony orbital molekularny
HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa
HTL	– warstwa transportująca dziury
IC	– konwersja wewnętrzna
ICT	– wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku
IQE	– wewnętrzna wydajność kwantowa
ISC	– przejście międzysystemowe
ITO	– tlenku indu (III) i cyny (IV)
j.u.	– jednostka uniwersalna
LUMO	– najniżej nieobsadzony orbital molekularny
LT _x	– czas życia diody
LTPL	– fotoluminescencja zbadana w niskiej temperaturze 77 K
LTPH	– fosforescencja zbadana w niskiej temperaturze 77 K
DCM	– dichlorometan
MR-TADF	– multirezonansowa termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
OLED	– organiczna dioda elektroluminescencyjna
PE	– wydajność energetyczna
PL	– fotoluminescencja
PL _{max}	– długość fali w maksimum pasma emisji promieniowania UV-Vis
PLQY	– wydajność kwantowa fotoluminescencji

PVD	– fizyczne osadzanie z fazy gazowej
RISC	– odwrócone przejście międzysystemowe
RT	– temperatura pokojowa
RTPL	– fotoluminescencja zbadana w temperaturze pokojowej
S ₀	– podstawowy stan singletowy
S _n	– wyższy stan singletowy
TLC	– cienkowarstwowa chromatografia
T ₀	– podstawowy stan trypletowy
T ₁	– wzbudzony stan trypletowy
TADF	– termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja
T _d	– temperatura rozkładu wyznaczona jako 5% ubytku masy
T _g	– temperatura zeszklenia
TGA	– analiza termograwimetryczna
THF	– tetrahydrofuran
T _k	– temperatura krystalizacji
TRPL	– fotoluminescencja czasowo-rozdzielcza
TSH	– host (gospodarz) o właściwościach termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji
TTA	– anihilacja tryplet-tryplet
T _{top}	– temperatura topnienia
UV-Vis	– zakres nadfioletu i promieniowania widzialnego
wt%	– procent wagowy
V _{on}	– wartość napięcia włączenia
VR	– relaksacja wibracyjna
ΔE _{ST}	– przerwa energetyczna pomiędzy stanami T ₁ i S ₁

τ	– czas zaniku fluorescencji
λ_{abs}	– długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-Vis
λ_{max}	– długość fali emisji promieniowania, która odpowiada maksimum absorpcji
1,2-DCB	– 1,2-dichlorobenzen
18-korona-6	– 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan
2Me-THF	– 2-metylotetrahydrofuran

Streszczenie

Celem pracy doktorskiej była synteza małowcząsteczkowych związków organicznych, które emitują promieniowanie na drodze termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) oraz przebadanie ich właściwości fotoluminescencyjnych, jak również w diodach elektroluminescencyjnych. Istotnym aspektem była również ocena otrzymanych wyników pod kątem aplikacyjnym w przemyśle optoelektronicznym. W ramach pracy zsyntetyzowano czternaście emiterów, dla których wykonano pełną charakterystykę właściwości fotofizycznych, elektrochemicznych oraz analizy termiczne. Spośród zsyntetyzowanych związków, dwanaście wykazywało właściwości TADF, które zostały potwierdzone po wykonaniu spektroskopowych badań czasowo-rozdzielczych. Na podstawie analizy otrzymanych rezultatów, dla ośmiu związków wytworzono metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), dla których wykonano pełną charakterystykę prądowo-napięciową. OLED-y emitowały promieniowanie w kolorach niebieskim i zielonym, a działanie diod było również przetestowane pod kątem doboru odpowiedniego układu gość-gospodarz. Dla większości związków zewnętrzna wydajność kwantowa była na zadowalającym poziomie (powyżej 15 %), a dla jednego ze związków wydajność przekroczyła 30 %.

Abstrakt

The aim of the doctoral thesis was to synthesize small-molecule organic compounds that emit radiation by thermally activated delayed fluorescence (TADF) and to study their photoluminescent properties, as well as in light-emitting diodes. An important aspect was the evaluation of the obtained results in terms of application in the optoelectronic industry. Fourteen emitters were synthesized as part of the work, and full characterization of photophysical and electrochemical properties and thermal analyses were performed. Of the synthesized compounds, twelve showed TADF properties, confirmed after performing time-resolved spectroscopic studies. Based on the analysis of the obtained results, organic light-emitting diodes (OLEDs) were produced by the PVD method for eight compounds, for which full current-voltage characteristics were performed. OLEDs emitted radiation in blue and green region, and the operation of the diodes was also tested in terms of selecting the appropriate guest-host system. For most compounds, the external quantum yield was at a satisfactory level (above 15 %), and for one compound, the yield exceeded 30 %.

1. Wprowadzenie

W dobie dynamicznego rozwoju technologii wyświetlaczy, kluczowe znaczenie ma nie tylko wytwarzanie nowych materiałów, ale także pogłębiona analiza pod kątem optymalizacji parametrów. Emitery stanowią fundament wielu nowoczesnych urządzeń, takich jak wyświetlacze OLED, oświetlenie czy jako komponenty w przemyśle samochodowym, a ich właściwości bezpośrednio wpływają na wydajność energetyczną, jakość obrazu oraz żywotność tych produktów. Tradycyjne emitery, takie jak związki fluorescencyjne czy kompleksy metaloorganiczne, mają ograniczenia związane z kosztami produkcji oraz koniecznością użycia rzadkich i często toksycznych metali ciężkich, takich jak iryd czy platyna.

W tym kontekście emitery działające w oparciu o zjawisko termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) zyskują na znaczeniu jako innowacyjne rozwiązanie, które może zrewolucjonizować przemysł wyświetlaczy i oświetlenia. Zjawisko TADF umożliwia niemal całkowite wykorzystanie dostarczonej energii w procesie emisji światła, co pozwala osiągnąć wydajność kwantową bliską 100 % bez konieczności stosowania metali ciężkich. To sprawia, że związki TADF są nie tylko bardziej ekologiczne, ale również ich wytwarzanie jest bardziej opłacalne pod względem ekonomicznym, co czyni je atrakcyjnym wyborem do masowej produkcji wyświetlaczy OLED. Zalety stosowania emiterów TADF obejmują nie tylko wyższą efektywność energetyczną i dłuższą żywotność urządzeń, ale także zwiększoną elastyczność projektową, co umożliwia rozwój bardziej zaawansowanych technologicznie rozwiązań.

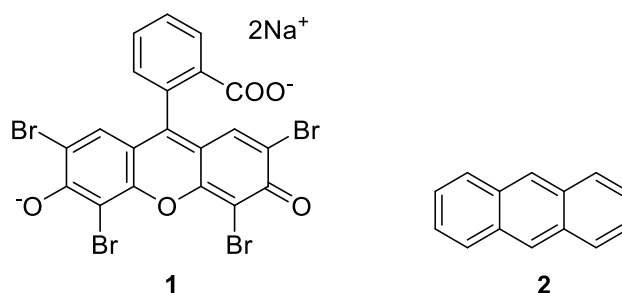
Badania naukowe nad emiterami TADF są niezbędne, aby dokładnie zrozumieć mechanizmy leżące u podstaw ich działania. Tego typu badania mają kluczowe znaczenie dla rozwoju nowych, bardziej wydajnych materiałów, które mogą być później wdrożone na skalę przemysłową. Proces ten nie tylko wspiera innowacje w dziedzinie technologii wyświetlaczy, ale także pozwala na szybkie przeniesienie osiągnięć naukowych do praktycznych zastosowań, przyczyniając się do tworzenia bardziej zaawansowanych urządzeń.

2. Część literaturowa

2.1. Rys historyczny

Współczesny postęp w chemii związków stosowanych w OLED-ach jest niezwykle dynamiczny ze względu na ogromne zainteresowanie przemysłu optoelektronicznego tą technologią. W historii rozwoju tych związków można wyróżnić kamienie milowe, które umożliwiły osiągnięcie obecnego poziomu zaawansowania proponowanych rozwiązań.

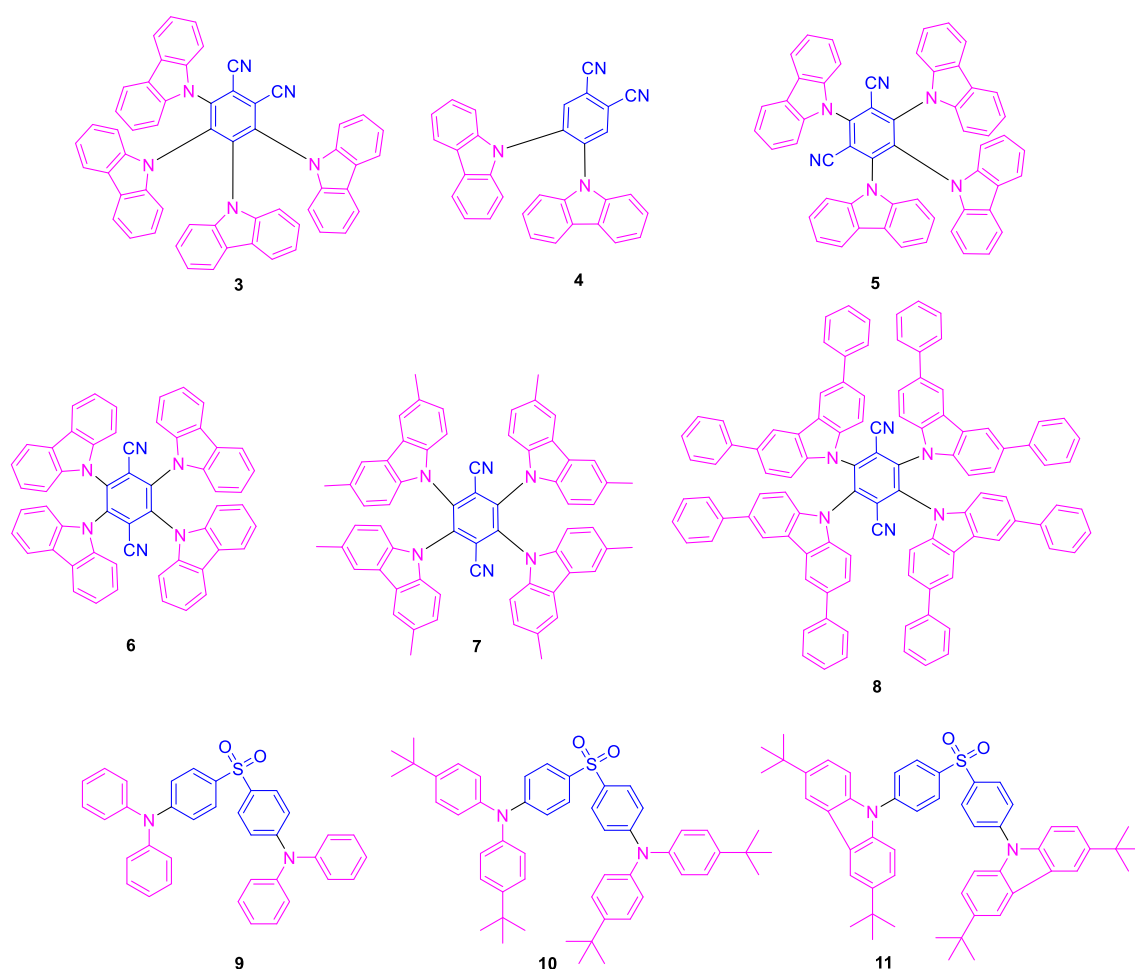
Jednym z kluczowych momentów było opisanie w latach 60. XX wieku zjawiska luminescencji popularnego barwnika organicznego eozyny (**1**) przez Parkera i Hatcharda¹ oraz zjawiska elektroluminescencji antracenu (**2**) przez Pope'a *et al.*² Kolejny przełom nastąpił w 1987 roku, kiedy Tang i Van Slyke stworzyli prostą diodę OLED w oparciu o związek fluorescencyjny³. Dwuwarstwowe urządzenie (nie wliczając w to elektrod) stanowi prototyp dla obecnych urządzeń, których budowa stała się bardziej skomplikowana w wyniku dołożenia dodatkowych warstw poprawiających wydajność i czas działania wytwarzanych OLED-ów⁴.



Rysunek 1. Struktury eozyny (**1**) i antracenu (**2**)

Jednakże najważniejszym, pod kątem tej rozprawy, odkryciem było opisanie w 2012 roku przez Adachi'ego i współpracowników zjawiska termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji^{5,6}. We wspomnianych pracach zostały opisane dwie grupy związków: pochodne benzonitryli **3-8** i pochodne suflonów **9-11**, cząsteczki o budowie donor-akceptor, gdzie funkcję grupy elektronoakceptorowej pełnią wyżej wymienione układy sulfonów/benzonitryli, natomiast pochodne karbazolu i difenylaminy stanowią część elektronodonorową cząsteczki (Rysunek 2). W wyniku przemyślanego zaprojektowania układu donor-akceptor otrzymane związki chemiczne charakteryzowały się niewielką wartością przerwy energetycznej pomiędzy pierwszymi stanami wzbudzonymi o różnej multipletowości – singletowej i trypletowej – dzięki czemu

możliwa jest wydajna konwersja stanu wzbudzonego trypletowego do stanu singletowego, co (w uproszczeniu) skutkuje wydajniejszą emisją promieniowania świetlnego. Szczegółowe wyjaśnienie mechanizmu, który opisuje zjawisko TADF, zostało zawarte w kolejnej części dysertacji.



Rysunek 2. Struktury emiterów **3-11** o budowie donor-akceptor (część elektronodonorowa została zaznaczona na różowo, część elektronoakceptorowa – na niebiesko)

Bazując na tych odkryciach, w 2014 roku Adachi i współpracownicy po raz kolejny znacząco wpłynęli na rozwój technologii OLED poprzez zaproponowanie rozwiązania nazwanego hiperfluorescencją⁷. W tym układzie emiter fluorescencyjny odpowiada za emisję promieniowania, jednakże zastosowanie jako dodatku/sensybilizatora związku TADF pozwala na zwiększenie teoretycznej wewnętrznej wydajności kwantowej (IQE) takiego rozwiązania z 25 % do 100 %. Jest to możliwe, dzięki transferowi stanów wzbudzonych cząsteczek sensybilizatora do końcowego związku emisyjnego fluorescencyjnego.

Po próbach zwiększania wydajności kwantowej wytwarzanych diod poprzez połączenie cząsteczek o różnych mechanizmach emisyjnych, w 2016 roku Hatakeyama i współpracownicy zaproponowali nowy typ związków emitujących promieniowanie. Odchodząc od klasycznego układu donor-akceptor, w którym orbitale HOMO i LUMO są zlokalizowane odpowiednio na części donorowej i części akceptorowej cząsteczki, naukowcy zaproponowali taką strukturę emitera, w której separacja orbitali HOMO i LUMO jest wynikiem występowania efektu multirezonansowego⁸. Dzięki takiej zmianie emitery MR-TADF charakteryzują się lepszą czystością koloru emitowanego promieniowania, chociaż są bardziej wymagającymi związkami pod kątem ich otrzymywania.

Najnowszy trend, zaproponowany w 2019 roku przez Lee i Lee⁹, stanowi połączenie dotychczasowych osiągnięć i wiedzy w zakresie projektowania cząsteczek emitterów. Bazując na rozwiązaniu zastosowanym w hiperfluorescencji, gdzie sensybilizatorem był związek TADF, w tym przypadku tę rolę pełni związek fosforescencyjny, a końcowym emiterym jest związek emitujący promieniowanie na drodze fluorescencji/TADF.

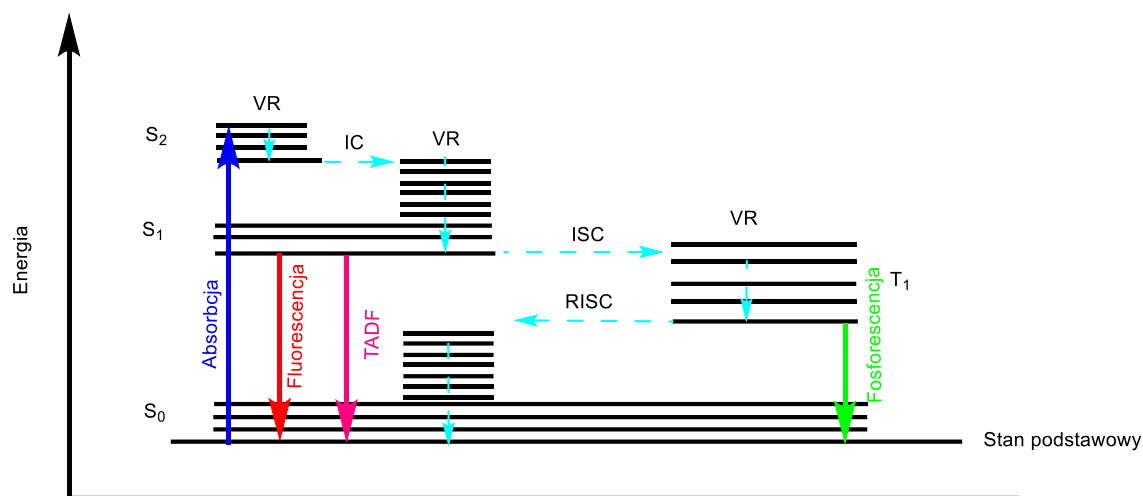
Jednakże sam rys historyczny nie wyczerpuje podstaw podziału diod OLED na generacje. W tym celu przybliżone zostaną mechanizmy, w oparciu o które działają wspomniane wcześniej urządzenia.

2.2. Procesy emisyjne

Procesy te są doskonale przedstawione na, zaproponowanym przez Aleksandra Jabłońskiego w latach 30. ubiegłego wieku, diagramie, znanym obecnie pod nazwą diagramu Jabłońskiego (Rysunek 3). W swojej pracy, Jabłoński zaproponował schematyczny opis poziomów energetycznych cząsteczki z jednoczesnym wprowadzaniem metastablinoego stanu, nazwanego później stanem trypletowym¹⁰. Należy pamiętać, że obecnie używamy bardziej szczegółowego diagramu opisującego przejścia energetyczne w cząsteczce, jednakże dla uproszczenia nadal używana jest nazwa pochodząca od nazwiska tego wybitnego toruńskiego fizyka.

Cząsteczka znajdująca się w stanie podstawowym singletowym (S_0) w wyniku absorpcji fotonu o odpowiedniej energii zostaje wzbudzona do wyższego stanu singletowego (S_n). W obrębie stanów elektronowych (S_0 , S_1 , S_2 , itd.) można wyróżnić wibracyjne podpoziomy energetyczne, w obrębie których, po wzbudzeniu cząsteczki, na

ogół występuje bezpromienista relaksacja wibracyjna¹¹. W bardzo krótkim czasie (rzędu kilku pikosekund) następuje również bezpromieniste przejście pomiędzy dwoma stanami o tej samej multipletowości określane jako konwersja wewnętrzna ($S_2 \rightarrow S_1$).



Rysunek 3. Diagram Jabłońskiego (VR – relaksacja wibracyjna, IC – konwersja wewnętrzna, ISC – przejście międzysystemowe, RISC – odwrotne przejście międzysystemowe, TADF – termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja)

Przejście promieniste, któremu towarzyszy emisja fotonu, jest konsekwencją powrotu cząsteczki ze stanu wzbudzonego S_1 do stanu podstawowego S_0 i określane jest mianem fluorescencji. Jest to zjawisko zachodzące z dużą stałą szybkości rzędu 10^6 - 10^9 s⁻¹, co w sposób bezpośredni przekłada się na czas życia stanów wzbudzonych trwający kilka nanosekund. Należy jednak pamiętać, że po wzbudzeniu cząsteczek, które następuje w wyniku rekombinacji ładunków, zgodnie ze statystyką spinową, 25 % cząsteczek jest wzbudzonych do stanu singletowego, a 75 % do stanu trypletowego ($S_1:T_1 = 1:3$)¹². Przekłada się to bezpośrednio na wewnętrzną wydajność kwantową (IQE), której wartość nie może przekroczyć 25 %.

Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej przejście pomiędzy stanami wzbudzonymi S_1 i T_1 jest zabronione ze względu na różną multipletowość tychże stanów. Jednakże obecność w cząsteczce ciężkich atomów umożliwia taką konwersję na drodze przejścia międzysystemowego (ISC) ze stanu S_1 do T_1 , z którego następuje emisja promieniowania. Jest to możliwe ze względu na występowanie silnych oddziaływań spinowo-orbitalowych w niektórych związkach metaloorganicznych¹³. Takiemu przejściu towarzyszy emisja promieniowania na drodze fosforescencji, dla którego stała szybkości wynosi 10^{-2} - 10^4 s⁻¹, powodując wydłużenie czasu życia stanów wzbudzonych

trwających powyżej kilku mikrosekund. W przypadku tego procesu, mając w pamięci statystykę mechaniki kwantowej, teoretyczna wartość IQE wynosi 100 %.

Możliwa jest również emisja promieniowania w wyniku fluorescencji tzw. opóźnionej, w której mechanizmie udział biorą zarówno stany wzbudzone singletowe, jak i trypletowe, a emisja następuje w wyniku powrotu cząsteczki ze stanu S_1 do stanu S_0 . Fluorescencja opóźniona cechuje się czasem życia stanów wzbudzonych zbliżonym do czasów charakterystycznych dla fosforescencji. Konwersja stanów wzbudzonych trypletowych do stanów wzbudzonych singletowych może być realizowana na dwa sposoby: anihilację tryplet-tryplet (TTA) i termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF). Dla fluorescencji opóźnionej wewnętrzna wydajność kwantowa może osiągnąć wartość 100 % dla zjawiska TADF i 62,5 % w przypadku TTA, dzięki teoretycznej możliwości emisji promieniowania z dwóch stanów wzbudzonych singletowych i sześciu wzbudzonych stanów trypletowych. Mechanizm anihilacji tryplet-tryplet polega na interakcji dwóch cząsteczek w stanach wzbudzonych trypletowych w wyniku czego powstają dwa stany: podstawowy singletowy i singletowy wzbudzony, który to, powracając do stanu podstawowego, emituje kwant promieniowania¹⁴.

Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja jest, w przeciwieństwie do procesu TTA, procesem jednocząsteczkowym. Mechanizm TADF wykorzystuje przejście pomiędzy stanami o różnej multipletowości, tak zwane odwrócone przejście międzysystemowe (RISC), dzięki któremu możliwa jest konwersja ekscytonów ze stanu T_1 do stanu S_1 . Jednakże, aby zjawisko to mogło wystąpić, musi ono zostać termicznie aktywowane, tak aby pokonana została bariera energetyczna pomiędzy stanami S_1 i T_1 (ΔE_{ST}). Im mniejsza wartość ΔE_{ST} , tym wyższą wartość przyjmuje stała szybkości RISC (k_{RISC}), co wiąże się ze zwiększeniem konkurencyjności procesu konwersji pomiędzy stanami wzbudzonymi w porównaniu z innymi procesami emisyjnymi bądź nieemisyjnymi, które mogą prowadzić do powrotu cząsteczki do stanu podstawowego¹⁵.

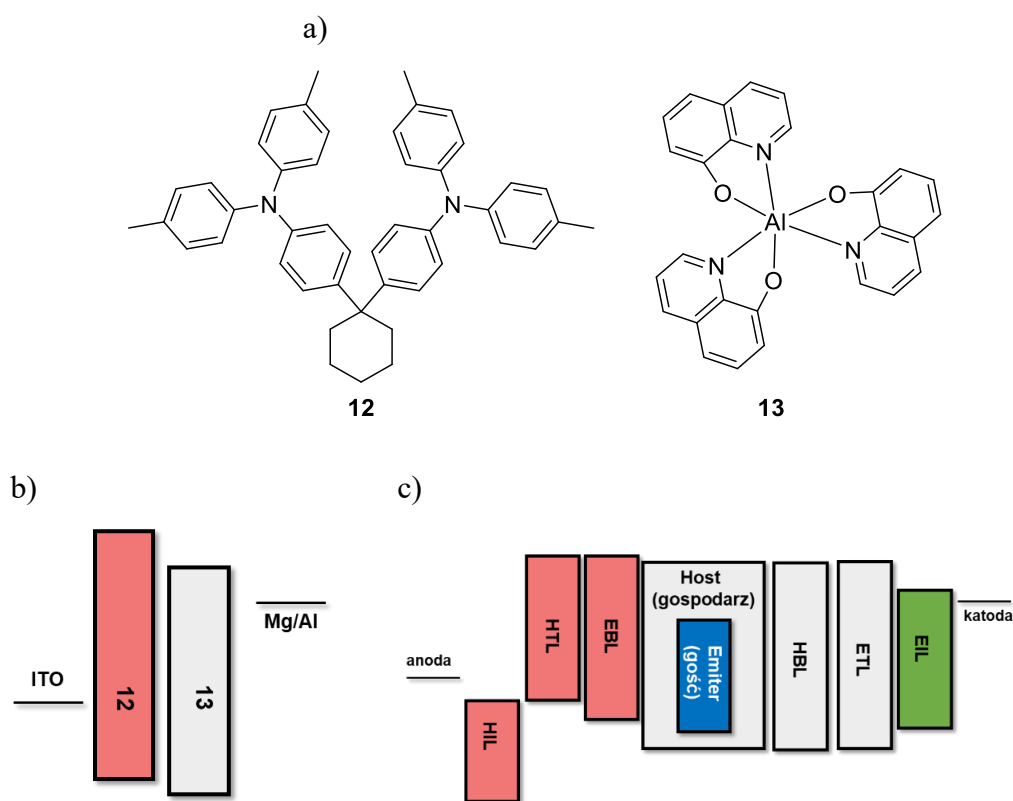
2.3. Diody OLED

Wyświetlacze zawierające organiczne diody elektroluminescencyjne nie wymagają dodatkowego podświetlenia w przeciwieństwie do wcześniejszych technologii wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD) czy też kineskopowych (CRT). Do zalet tej technologii zalicza się również mniejsze zużycie energii elektrycznej w odniesieniu do LCD, wyższy kontrast kolorów, szybszy czas reakcji, lepsze kąty widzenia czy też

możliwość wytworzenia diody na elastycznym podłożu, co zwiększa gamę potencjalnych zastosowań¹⁶. Wszystkie te zalety mają swoje źródło w budowie diody, a szczególnie w warstwie emisyjnej, z której bezpośrednio następuje emisja światła.

2.3.1. Budowa i zasada działania diody

Dioda elektroluminescencyjna wytworzona przez Tanga i Van Slyke'a była bardzo prostym urządzeniem składającym się z podłoża, anody (ITO), diaminy TAPC (**12**) pełniącej funkcję transportującą dziury, Alq₃ (**13**) jako warstwy emisyjnej oraz katody Mg:Ag (Rysunek 4)³. Urządzenie emitowało zielone światło (550 nm), wartość EQE wyniosła około 1 %, luminancja powyżej 1000 cd/m² przy napięciu roboczym poniżej 10 V. Otrzymane rezultaty stanowiły doskonałe podwaliny do dalszych badań.



Rysunek 4. a) Struktury związków organicznych **12** i **13** użytych przez Tanga i Van Slyke'a, b) schemat prostej diody zaprojektowanej przez Tanga i Van Slake'a, c) schemat budowy typowej współczesnej diody OLED

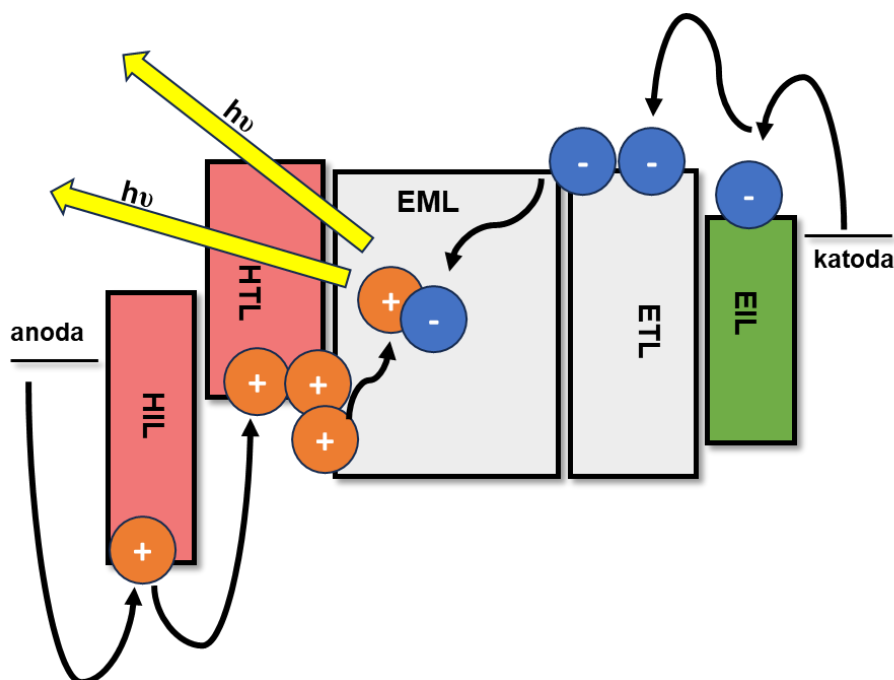
Od pionierskiej publikacji z 1987 roku, kolejne warstwy były stopniowo dodawane podczas procesu wytwarzania diod, aby poprawić wydajność urządzeń. Było to spowodowane, między innymi, chęcią zarówno obniżenia bariery energetycznej

w procesie wstrzykiwania dziur, jak i przesunięcia obszaru rekombinacji ładunków z dala od granicy faz materiał organiczny/katoda, a więc z obszaru, w którym gęstość defektów jest większa¹⁷. Obecnie standardowa dioda składa się z substratu, anody, warstwy wstrzykującej dziury (HIL), warstwy transportującej dziury (HTL), warstwy blokującej elektrony (EBL), warstwy emisyjnej (EML), warstwy blokującej dziury (HBL), warstwy transportującej elektrony (ETL), warstwy wstrzykującej elektrony (EIL) oraz katody (Rysunek 4)¹⁸. Xing i współpracownicy wskazali, że dodanie warstwy wstrzykującej dziury pomiędzy HTL a anodę wpływa korzystnie na proces wstrzykiwania ładunków do układu, jak również zapobiega wygaszaniu ekscytonów przez katodę¹⁹. Wprowadzenie warstw blokujących ładunki, zarówno elektrony, jak i dziury, pozwala uzyskać wyższe wartości wydajności diod. Konieczność ich stosowania jest wymuszona większą ruchliwością dziur w odniesieniu do elektronów, skutkując różnicą w docieraniu ładunków do warstwy emisyjnej, a tym samym niższą wydajnością rekombinacji ładunków w tejże warstwie, wpływając niekorzystnie na wydajność produkowanych urządzeń²⁰.

Najważniejszą warstwą w diodzie jest warstwa emisyjna (EML), w której dochodzi do rekombinacji ładunków. EML może być warstwą jednoskładnikową (najczęściej diody 1. generacji) bądź może składać się z większej liczby składników. Są to najczęściej układy typu gość-gospodarz (ang. *guest-host*; pojęcia gość-guest oraz host-gospodarz będą w tej pracy stosowane zamiennie), gość-gospodarz-domieszka (ang. *guest-host-dopant*) w zależności od mechanizmu, który odpowiada za emisję promieniowania. W związku z tym, jak ważną rolę pełni ta warstwa w całym urządzeniu, jest wiele wymagań, które powinny być spełnione, aby materiały te wydajnie pełniły swoją rolę. Przede wszystkim, powinny się one charakteryzować wysoką wewnętrzną wydajnością kwantową (IQE), wysoką stabilnością termiczną i chemiczną, dobrą mobilnością ładunków, małą szerokością połówkową pasma emisyjnego²¹.

Pomimo coraz bardziej skomplikowanej i złożonej budowy diod, zasada działania pozostaje niezmienna (Rysunek 5). Po przyłożeniu napięcia do diody, ładunki elektryczne (elektrony i dziury) są wstrzykiwane do, odpowiednio, orbitalu LUMO cząsteczek warstwy organicznej znajdującej się przy katodzie i orbitalu HOMO cząsteczek warstwy organicznej znajdującej się przy anodzie. W wyniku polaryzacji złącza ładunki przemieszczają się do warstwy emisyjnej, gdzie następuje ich rekombinacja powodując wzbudzenie cząsteczek emitera, a następnie dochodzi do zaniku stanów wzbudzonych

z jednoczesną emisją promieniowania na drodze międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych procesów emisyjnych. Istotnym aspektem, w przypadku tak skomplikowanej budowy, jest odpowiednie dopasowanie poziomów HOMO i LUMO cząsteczek w poszczególnych warstwach, tak żeby transport ładunków do warstwy emisyjnej był możliwie najefektywniejszy. Niedopasowanie tych poziomów wpływa na zwiększanie strat energetycznych w trakcie działania urządzenia, a tym samym spadku jego wydajności i żywotności²².



Rysunek 5. Zasada działania diody OLED

Ze względu na skład warstwy emisyjnej oraz mechanizmy w niej zachodzące, stany wzbudzone dzielimy na: ekscytyny (stany jednocząsteczkowe), ekscypleksy, elektropleksy (stany dwucząsteczkowe złożone z cząsteczek donora i akceptora), ekscymery i elektromery (stany dwucząsteczkowe powstające z identycznych cząsteczek)²³.

2.3.2. Generacje

Opisane w podrozdziale 2.1. mechanizmy emisji promieniowania posłużyły jako podstawy do wyróżnienia czterech generacji urządzeń OLED (Tabela 1). Pierwsza generacja urządzeń działa w oparciu o fluorescencyjne związki emisyjne, druga generacja – związki fosforescencyjne, a trzecia generacja – wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję. Połączenie w jednej warstwie emisyjnej dwóch

mechanizmów: fluorescencji i TADF dało podstawy do wyróżnienia urządzeń hiperfluorescencyjnych – czwarta generacja. Analizując wyróżnione parametry, jasnym jest, że postęp w badaniach skutkuje poprawą osiąganych parametrów urządzeń, co bezpośrednio przekłada się na jakość wytwarzanych produktów końcowych.

W przypadku urządzeń 1. generacji do zalet możemy zaliczyć niski koszt produkcji, wąską szerokość połówkową pasma emisyjnego, co przekłada się na wysoką czystość koloru. Jednakże, ze względu na ograniczenia dla samego procesu, urządzenia te charakteryzują się niską zewnętrzną wydajnością emisji promieniowania. Wykorzystanie sprzężeń spinowo-orbitalnych (2. generacja) poprawiło parametry wydajnościowe urządzeń, jednakże wpłynęło negatywnie na koszt produkcji oraz czystość koloru.

Kolejne generacje, w których warstwę emisyjną stanowią związki organiczne (3. i 4. generacja), charakteryzują się niskim kosztem produkcji (wyłącznie związki organiczne), wysoką wydajnością kwantową urządzeń (brak ograniczeń wynikających z budowy cząsteczkowej emiterów) oraz wysoką czystością koloru dla urządzeń 4-tej generacji.

Tabela 1. Podział OLED-ów na generacje

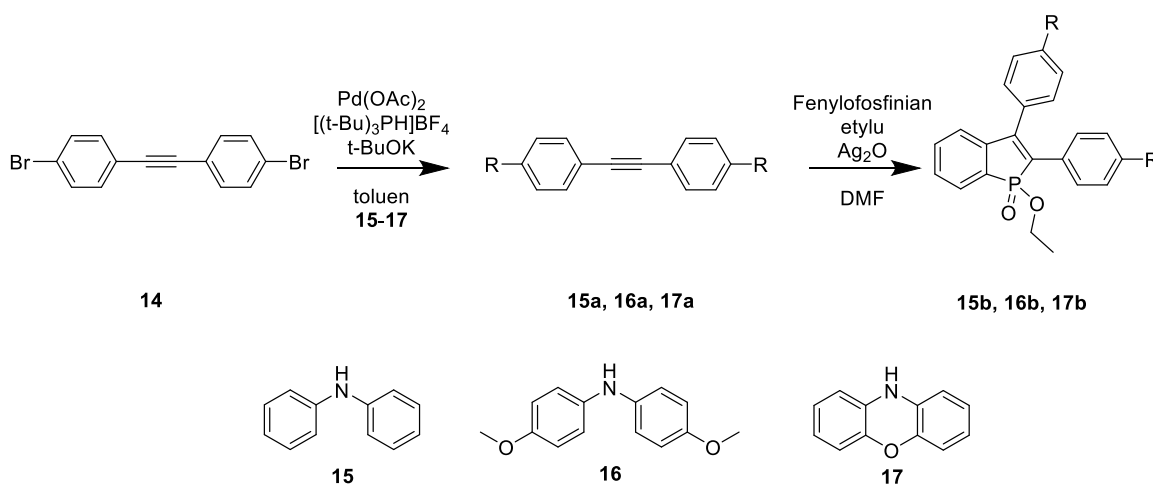
Generacja	Technologia	Koszt wytwarzanie emiterów	EQE	Czystość koloru urządzeń	FWHM
1	Fluorescencja	Niski	Niska	Wysoka	Wąskie
2	Fosforescencja	Wysoki	Wysoka	Niska	Stosunkowo szerokie
3	TADF	Niski	Wysoka	Niska	Stosunkowo szerokie
4	Hiperfluorescencja	Niski	Wysoka	Wysoka	Wąskie

2.3.2.1. 1. generacja – fluorescencja

Urządzenie zbudowane w oparciu o materiały emitujące promieniowanie na drodze fluorescencji teoretycznie charakteryzują się maksymalną wewnętrzną wydajnością kwantową na poziomie 25 %. W wielowarstwowych płaskich układach należy wziąć pod uwagę wydajność wyprowadzenia światła (ang. out-coupling efficiency) wynikającą z np. absorpcji promieniowania przez metal czy całkowitego odbicia wewnętrznego, co skutkuje spadkiem wartości zewnętrznej wydajności kwantowej urządzeń. Szacuje się,

wykorzystując różne modele matematyczne, że wydajność wyprowadzenia światła wynosi około 20 %, co w przypadku urządzeń 1. generacji obniża wartość zewnętrznej wydajności kwantowej do ok. 5 %^{24,25}.

Ledos *et al.*²⁶ opisali związki – tlenki benzofosfolu podstawione grupą etoksylową (**15b-17b**) (Rysunek 6). Emitery **15b-17b** otrzymano na drodze dwuetapowej syntezy. W pierwszym etapie wykorzystano sprzężanie Buchwalda-Hartwiga pomiędzy 1,2-bis(4-bromofenyl)etynem (**14**) i aminami **15-17**, a następnie reakcję utleniającą cyklizację w obecności Ag₂O z wykorzystaniem fenylofosfonianu etylu, otrzymując związki **15b-17b**. Związki te wykazywały silną fluorescencję w ciele stałym, a dla związku **15b** została przekroczona wartość 5 % EQE, która wyniosła 5,1 %. Autorzy pracy zakładają, że przyczyny należy dopatrywać się w zmianie orientacji emisyjnego momentu dipolowego przejścia. Podkreślają również, że związek **15b** charakteryzuje się niskim spadkiem wydajności (ang. roll-off efficiency) w przypadku zwiększania napięcia prądu oraz wysoką jasnością, dzięki czemu grupa tych związków może znaleźć zastosowanie w np. organicznych laserach.



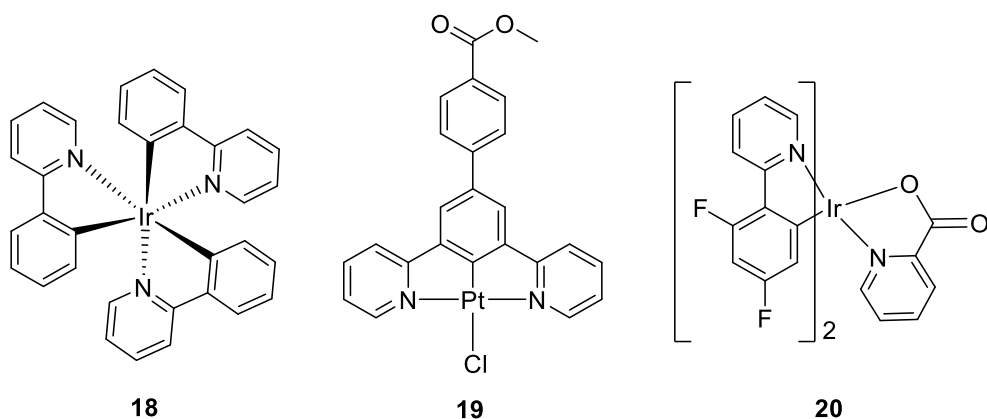
Rysunek 6. Schemat syntezy związków **15b-17b**

Istotnym parametrem jest czas życia wytwarzanych urządzeń oznaczany jako LT_x, gdzie x najczęściej przyjmuje wartości 97, 95, 90, 80 czy 50. I tak, LT₅₀, podany w godzinach, określa po jakim czasie jasność urządzenia spada do 50 % początkowej jasności przy znanej wartości luminancji. W przypadku związków fluorescencyjnych w materiałach udostępnionych przez Universal Display Corporation, czasy życia LT₅₀ wynosiły dla czerwonego emitera – 160 tys. h, dla zielonego – 200 tys. h, dla niebieskiego – 11 tys. h²⁷. Mogłoby się здаwać, że powyższe wyniki są wystarczające by zastosować

z powodzeniem takie materiały emisyjne w urządzeniach i po części tak się stało. Obecnie w produktach końcowych stosuje się niebieski emiter fluorescencyjny, który, pomimo ograniczeń energetycznych ($\text{IQE} < 25\%$), charakteryzuje się dłuższą żywotnością w porównaniu z kolejnymi generacjami. Jednakże w przypadku kolorów czerwonego i zielonego udało się otrzymać emitery o długim czasie życia i lepszej wydajności kwantowej.

2.3.2.2. 2. generacja – fosforescencja

Druga generacja OLED-ów zbudowana jest w oparciu o związki fosforescencyjne, takie jak przedstawione na rysunku 7 związki **18-20**, nazywane też emiterni trypletowymi, i teoretycznie mogą one emitować promieniowanie ze 100 % wydajnością kwantową. Jednakże w przypadku tej generacji większy problem stanowi użycie metali szlachetnych z grupy platynowców (m.in. platyna, iryd, pallad czy ruten). Z jednej strony obecność tych pierwiastków w strukturze materiałów emisyjnych powoduje zwiększenie sprzężenia spinowo-orbitalnego, powodując zwiększenie szybkości przejść międzysystemowych pomiędzy stanami S_1 i T_1 oraz szybkości powrotu cząsteczki do stanu podstawowego z jednoczesną emisją promieniowania, a co za tym idzie 100 % IQE. Z drugiej strony to właśnie obecność wiązań koordynacyjnych pomiędzy atomem centralnym a ligandami w związkach metaloorganicznych powoduje, że stają się one podatne na czynniki zewnętrzne, co w konsekwencji doprowadza do degradacji produktów końcowych²⁸. Na stabilność wytwarzanych urządzeń ma również wpływ powstawanie długożyjących wzbudzonych stanów trypletowych (rzędu kilku mikrosekund), które będąc bardzo podatnymi na niekorzystne procesy ulegają wygaszeniu obniżając wydajność i trwałość wytworzonych w oparciu o nie diod²⁹. Dotyczy to w szczególności koloru niebieskiego, ponieważ wymaga on emisji kwantów promieniowania o dużej energii, co prowadzi do szybkiej degradacji materiału emisyjnego^{30,31}. W przypadku materiałów emitujących czerwone i zielone promieniowanie znane są komercyjnie dostępne materiały charakteryzujące się dość wysoką czystością koloru, wydajnością, jak i długim czasem życia $\text{LT}_{50} > 100$ tys. h przy luminancji 1000 cd/m^2 ³¹.

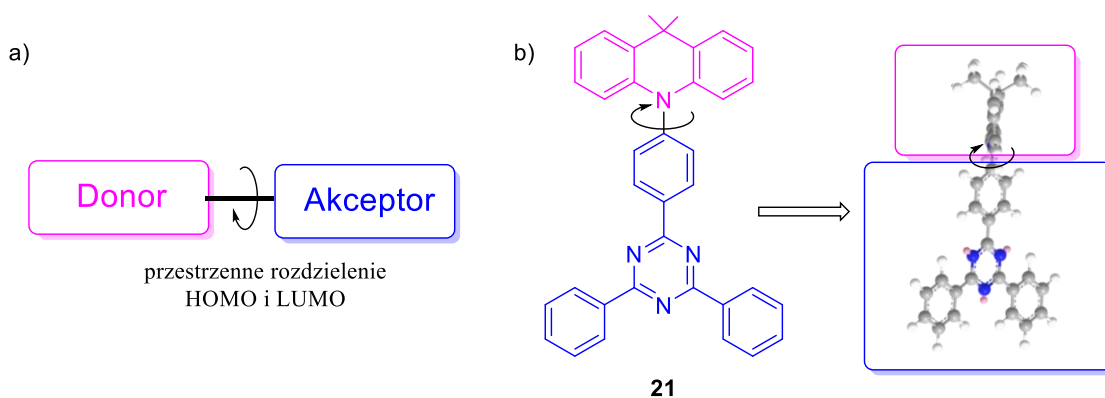


Rysunek 7. Przykłady związków fosforescencyjnych – emitery 2. generacji

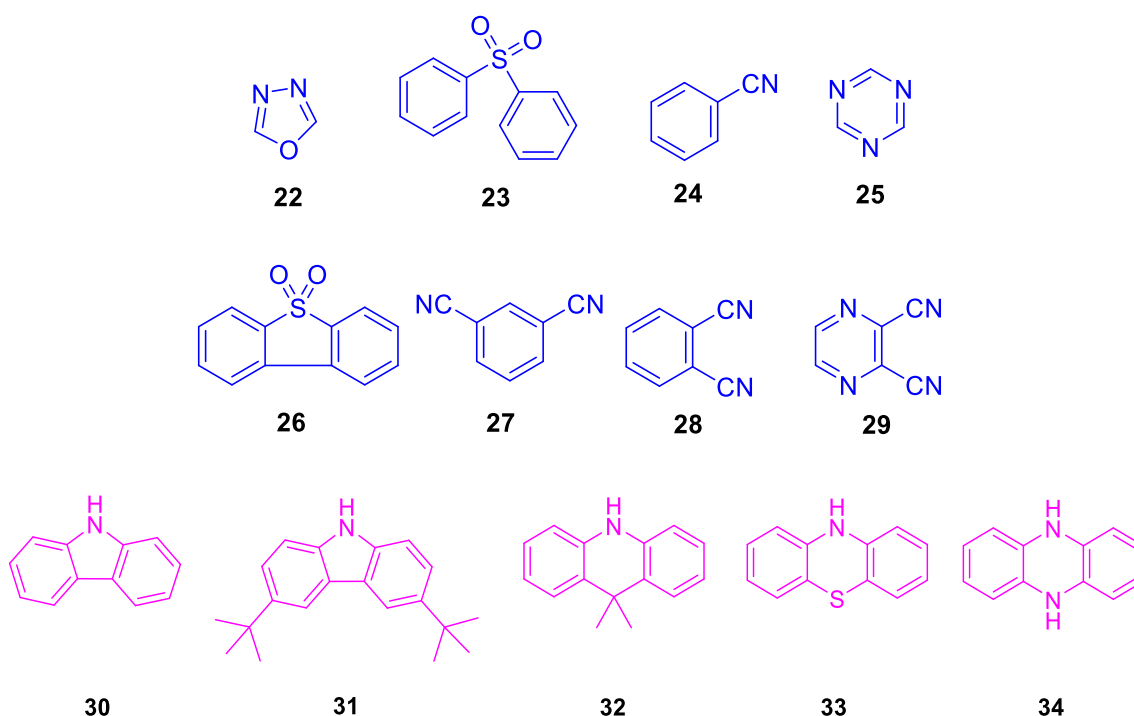
Największą wadą tej generacji nie jest bynajmniej czas życia, a użycie metali przejściowych. Koszty wydobycia, położenie geograficzne rud zawierających te metale na terenach objętych konfliktami politycznymi czy ograniczone zasoby należą do czynników, które należy wziąć pod uwagę, jeśli chodzi o masową produkcję tych materiałów³². Dodatkowo problemy środowiskowe i etyczne związane z wydobywaniem tych złóż powodują, że dużo bardziej atrakcyjną opcją są związki czysto organiczne wykazujące zjawisko TADF.

2.3.2.3. 3. generacja – termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF)

Zjawisko termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji występuje w związkach organicznych i może być realizowane na dwa sposoby, w zależności od budowy strukturalnej związku. W pierwszym przypadku, są to związki, w których część donorowa i część akceptorowa są połączone wiązaniem kowalencyjnym (Rysunek 8a), a kąt dwuścienny pomiędzy tymi dwiema częściami jest zbliżony do kąta 90 ° (Rysunek 8b). Częsteczki te charakteryzują się bardzo małą wartością przerwy energetycznej pomiędzy stanami wzbudzonymi S_1 i T_1 ($\Delta E_{ST} < 0,1 \text{ eV}$ ³³), dobrze rozseparowanymi orbitalami HOMO i LUMO oraz stanami wzbudzenia z dużym udziałem stanów z przeniesieniem ładunku (CT)³⁴. Jest to klasyczne podejście, a grupa tych związków jest określana jako emitery donor-akceptor (D-A)³⁵. Przykłady części akceptorowych (**22-29**) i donorowych (**15, 17, 30-34**) zostały przedstawione na Rysunek 9.



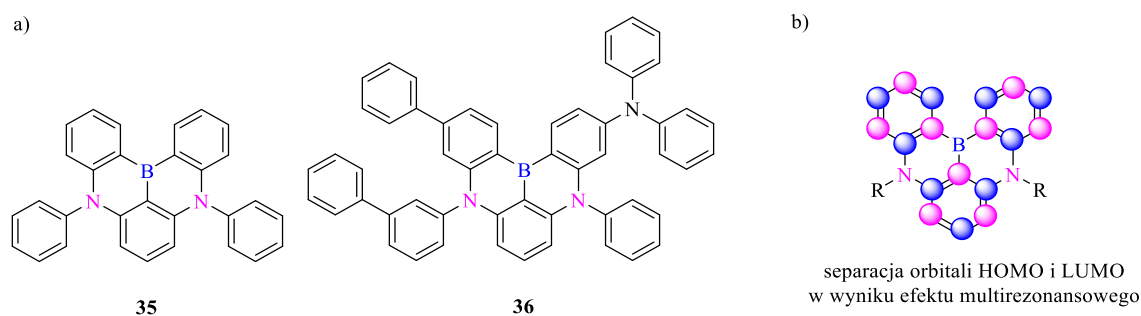
Rysunek 8. a) Połączenie typu donor-akceptor, b) Przykład ułożenia przestrzennego emitera **21**



Rysunek 9. Przykłady cząsteczek pełniących w emiterach funkcje: akceptorową (**22-29**) i donorową (**15, 17, 30-34**)³⁶

Inne podejście zostało zaproponowane przez Hatakeyama *et al.* w 2016 roku⁸. Opisali oni cząsteczki o sztywnej, płaskiej policyklicznej budowie DABNA-1 (**35**) i DABNA-2 (**36**), w których wstępuje efekt multirezonansowy (MR-TADF) (Rysunek 10a). W cząsteczce obecność atomów azotu powoduje występowanie przeciwnego efektu rezonansowego w odniesieniu do położonego w pozycji para atomu boru, co powoduje skuteczne rozseparowanie orbitali HOMO i LUMO. W cząsteczkach typu MR-TADF orbitale LUMO są zlokalizowane więc na atomach boru i atomach węgla pierścieni

aromatycznych w pozycjach orto i para w stosunku do atomu boru, a orbitale HOMO na atomach azotu i atomach węgla w pozycji meta w odniesieniu do atomu boru (Rysunek 10b).

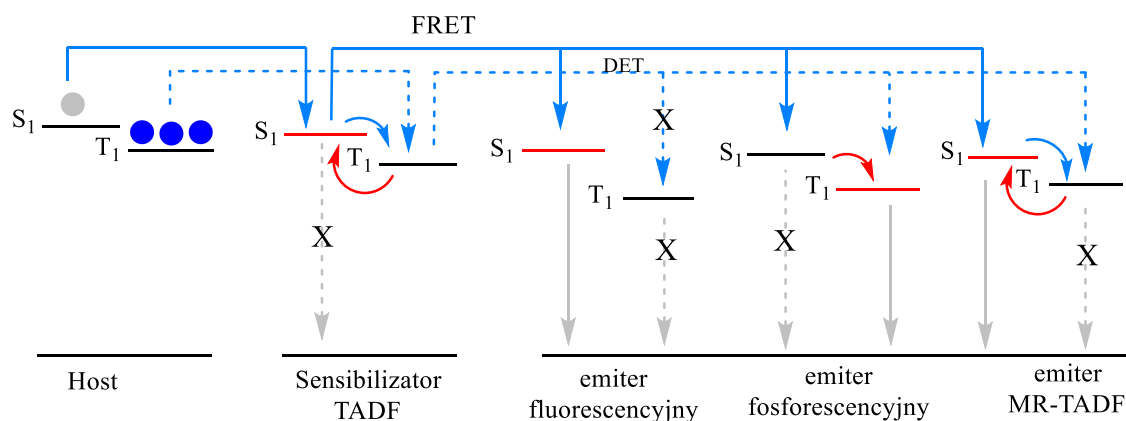


Rysunek 10. a) Struktury DABNA-1 (**35**) i DABNA-2 (**36**), b) Lokalizacja orbitali HOMO i LUMO w emiterach MR-TADF

Związki wykazujące zjawisko TADF charakteryzują się, wspomnianą wcześniej, wysoką wewnętrzną wydajnością kwantową, niskim kosztem produkcji, co jest bezpośrednio związane z brakiem wykorzystania metali szlachetnych w cząsteczce. Do ich zalet należy również zwiększona stabilność i żywotność, jak również możliwość łatwego zaimplementowania w obecnych liniach produkcyjnych. Emitery 3. generacji charakteryzują się również prostotą wykorzystania, zarówno w technice naparowywania (PVD), jak i w technikach roztworowych, takich jak druk natryskowy czy fleksografia.

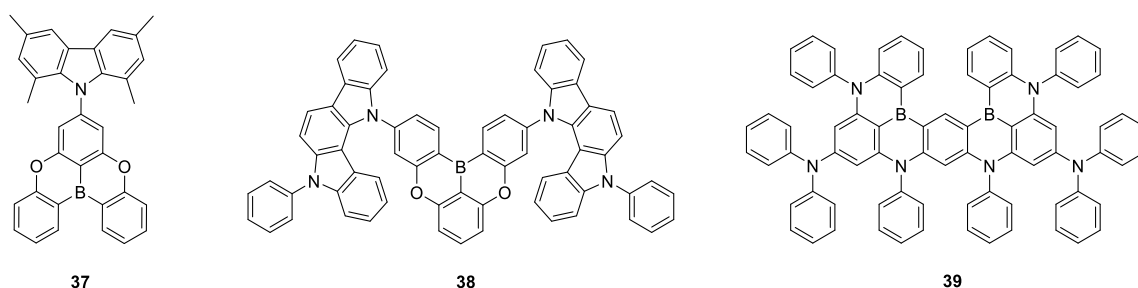
2.3.2.4. 4. generacja – hiperfluorescencja

Hiperfluorescencja jest zjawiskiem wykorzystującym emitery wcześniejszych generacji OLED-ów, fluorescencyjne i TADF. W tym układzie w warstwie emisyjnej, związek TADF zastosowany zostaje jako host pomocniczy (TSH), a rolę emitera końcowego stanowi związek fluorescencyjny (FD). Tak jak przedstawiono na rysunku 11, mechanizm hiperfluorescencji (HF) polega na transferze energii stanów wzbudzonych z cząsteczki TADF do końcowego emitera fluorescencyjnego poprzez mechanizm przeniesienia energii FRET³⁷. Rezonansowy transfer energii Förstera zachodzi na drodze przejść bezpromienistych dalekiego zasięgu poprzez interakcje dipol-dipol³⁸. Dzięki temu systemowi HF mogą osiągać do 100 % IQE oraz bardzo wąską emisję promieniowania, jak również dużo wyższą wartość luminancji niż klasyczne układy 1. generacji³⁹.



Rysunek 11. Mechanizm hiperfluorescencji przy wykorzystaniu emitera TADF jako sensybilizatora

Aby możliwe było efektywne przekazanie energii pomiędzy hostem TADF (**37** i **38**) a emitern końcowym (**39**) (przykłady układu TADF/HF – Rysunek 12), muszą zostać spełnione wymagania w celu ułatwienia tego procesu. Jednym z podstawowych warunków jest częściowe nakładanie się pasm, odpowiednio, absorpcji emitera końcowego i emisji związku TADF. Istotne są również takie czynniki jak mechanizm przekazania energii, wymagania odnośnie do hosta TSH, polarność systemu czy supresja transferu energii na drodze oddziaływań DET, czyli oddziaływań krótkiego zasięgu³⁷.



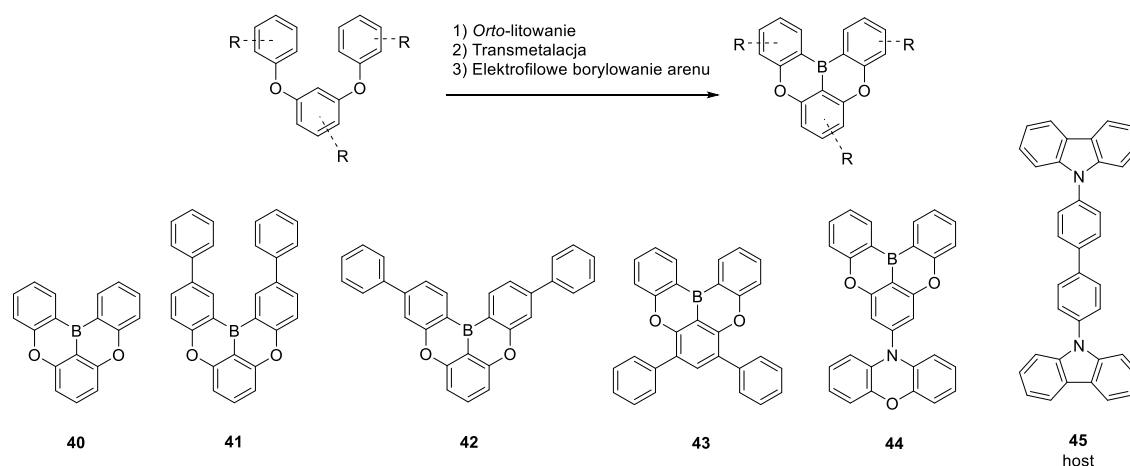
Rysunek 12. Przykładowe hosty TADF (**37-38**) i emiter końcowy (**39**)⁴⁰

2.4. Emitery TADF

Ostatnimi laty znacznie wzrosło zainteresowanie cząsteczkami na bazie boru jako efektywnymi emiterni TADF. Wynika to z unikalnych właściwości elektronowych boru związanych z jego nieobsadzonym orbitalem p, dzięki czemu posiada on znakomite właściwości elektronoakceptorowe. Atom boru, oddziałując z elektronami π sąsiednich układów sprzężonych poprzez swój wolny orbital p, nadaje materiałom wyjątkowe właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne. Przykładowo, materiały te charakteryzują

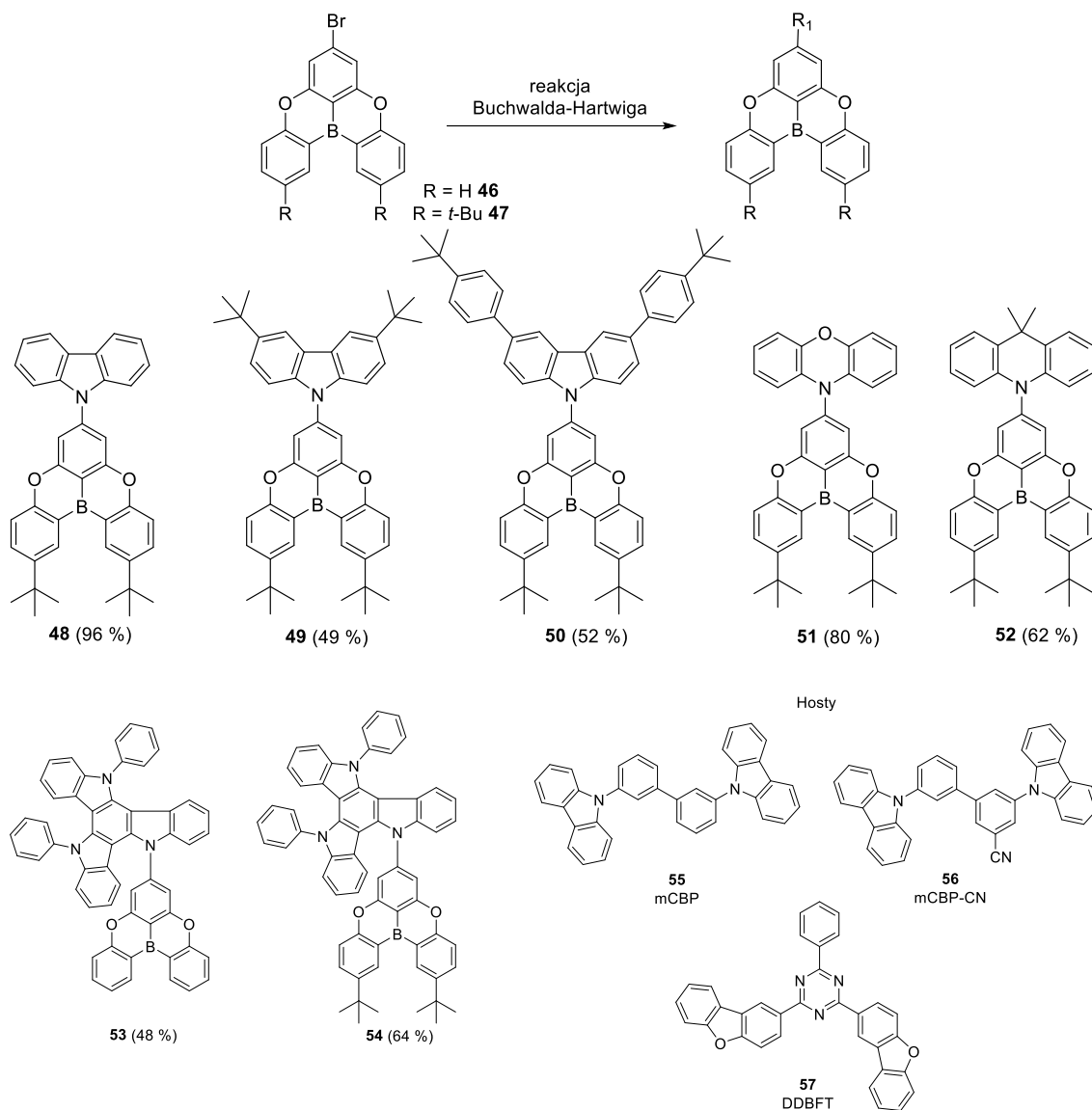
się wysoką wydajnością luminescencji dzięki ograniczeniu procesów bezpromienistych, co jest efektem sztywnej struktury o płaskiej geometrii trójkątnej. Dzięki odpowiedniemu zaprojektowaniu cząsteczek typu donor-akceptor możliwe jest osiągnięcie luminescencji w szerokim zakresie barw⁴¹.

W 2015 roku Hatakeyama *et al.* opisali serię związków **40-44** – borylowanych pochodnych 1,3-diarylooksybenzenu, które dały początek bardzo ważnej grupie związków pod kątem zastosowania w OLED-ach⁴². Do zsyntetyzowania emiterów **40-44** wykorzystano reakcje: bezpośredniego *orto*-litowania, transmetalację z wprowadzeniem atomu boru zakończoną wewnątrzcząsteczkowym elektrofilowym borylowaniem arenu, co pozwoliło otrzymać końcowe związki z wydajnościami w granicach 42-74 % (Rysunek 13). Związki **40-44** charakteryzują się ΔE_{ST} w przedziale 0,14-0,31 eV, a połączenie fenoksazyny **17** z cząsteczką **40** spowodowało zmniejszenie tej wartości dla związku **44** do 0,06 eV. Taka wartość przerwy energetycznej oraz wysoka wydajność kwantowa na poziomie 92 % wskazuje na znakomite właściwości TADF (Tabela 2). Związki **42** i **43** zostały wykorzystane jako hosty w celu wytworzenia diod fosforescencyjnych (Ir(ppy)₃ – emiter **18**). Otrzymane urządzenia charakteryzowały się dobrymi wartościami EQE, PE i CE w porównaniu do klasycznego urządzenia z hostem CBP (**45**), co zostało powiązane z lepszą stabilnością związków **42** i **43** w stanach wzbudzonych. Zostały również przygotowane urządzenia z **44** jako emiterem końcowym z dwoma różnymi hostami: **42** i CBP (**45**). Połączenie **44** jako emitery końcowego i **43** jako hosta dało lepsze parametry diod w porównaniu z hostem CBP (**45**). Wyniki dla tej grupy związków stanowiły podwaliny pod dalsze bardzo obiecujące badania (Tabela 3).



Rysunek 13. Ogólny schemat otrzymywania związków **40-44** oraz struktura hosta **45** użytego do badań

Kilka grup badawczych postanowiło również syntetyzować podstawowe układy typu donor-akceptor podobne do związku **44** – związki **48-54**⁴³⁻⁴⁷. W pierwszym etapie zsyntetyzowano bromopochodne 5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracenu (**46** i **47**), które następnie zostały wykorzystane w reakcji sprzęgania Buchwalda-Hartwiga – Rysunek 14.



Rysunek 14. Schemat otrzymywania związków **48-54** wraz z wydajnościami oraz struktury hostów wykorzystanych do wytworzenia urządzeń

Na podstawie danych zawartych w tabeli 2. można wnioskować o wpływie różnych donorów na stabilność termiczną cząsteczek. Donory posiadające w swojej strukturze łańcuchy alkilowe charakteryzują się dużo mniejszą stabilnością termiczną niż związki nieposiadające takich podstawników niezależnie od tego, czy te podstawniki są połączone

z częścią elektronoakceptorową (**49 i 52**) czy elektronodonorową (**50**). Wprowadzenie podstawników *tert*-butylowych czy *tert*-butylowofenylowych w pozycjach 3 i 6 w karbazolu (**49, 50**) spowodowało batochromowe przesunięcie długości fali emisji w porównaniu do związku **48**. Przeciwną tendencję można zauważyć w przypadku wprowadzenia grupy *tert*-butylowej do części akceptorowej – dla **53** λ_{max} wynosi 467 nm, a dla **54** – 456 nm. Należy zwrócić uwagę na związki **44** oraz **51** – dane roztworowe dla **44** są niedostępne, a w przypadku cienkich warstw użyto dwóch różnych matryc – polimerowej oraz małowcząsteczkowej, dlatego też nie można porównywać otrzymanych wyników. Zastosowanie pochodnych karbazolu jako donorów w połączeniu z akceptorem (**47**) skutkuje otrzymaniem emiterów o stosunkowo dużej przerwie energetycznej pomiędzy stanami wzbudzonymi singletowymi i trypletowymi, co wpływa na wydajność odwróconego przejścia międzysystemowego, a tym samym na wydajność emisji promieniowania.

W przypadku emiterów **49 i 50** wytworzono urządzenia metodą roztworową różniące się składem warstwy emisyjnej: bez domieszki i w układzie gość-gospodarz⁴⁴. Dla wytworzonych diod otrzymano wysokie wyniki wydajności kwantowej. W przypadku **49** wyniki otrzymane dla urządzeń w układzie gość-gospodarz okazały się lepsze, co jest związane z m.in. korzystniejszą równowagą ładunków, efektywniejszym procesem RISC czy lepiej zrównoważonymi stałymi szybkości procesów zachodzących podczas absorpcji i emisji promieniowania. Z kolei urządzenia oparte na związku **50** charakteryzowały się porównywalnymi wartościami wytworzonych urządzeń niedomieszkowanych i w układzie gość-gospodarz. Bardzo dobre parametry pracy diod otrzymano również dla urządzeń wytworzonych metodą naparowywania zawierających w warstwie emisyjnej **52 i 54**⁴⁶. Dla urządzenia zawierającego związek **52** udało się uzyskać kolor niebieski, który był satysfakcjonujący pod względem wymagań opublikowanych przez Narodowy Komitet ds. Systemu Telewizyjnego – współrzędne CIE na wykresie chromatyczności wyniosły $x = 0,15$, $y = 0,06$. Jeśli chodzi o diody zawierające **54** jako emiter – otrzymano bardzo wysokie wydajności kwantowe, co stanowi doskonałe podwaliny pod dalsze badania. W przypadku związku **53** nie tylko otrzymano bardzo wydajny i trwały emiter, ale również przebadano trwałość hostów i ich dopasowanie w układach z niebieskimi emiterami pod kątem zarówno EQE, jak i czasu życia diod⁴⁷. Biorąc pod uwagę wyłącznie wydajność urządzeń najlepsze wyniki otrzymano dla mCBP-CN (**56**), jednakże w przypadku mieszaniny hostów mCBP-CN

(**56**) i DDBFT (**57**) otrzymano wyjątkowo długi czas życia urządzenia działających w oparciu o związki 3. generacji (LT₅₀ dla mCBP (**55**) – 48 h; mCBP-CN (**56**) – 329 h, DDBFT (**57**) – 348 h, mCBP-CN (**56**):DDBFT (**57**) – 540 h).

Tabela 2. Fotofizyczne i elektrochemiczne właściwości związków **40-44** oraz **48-54**

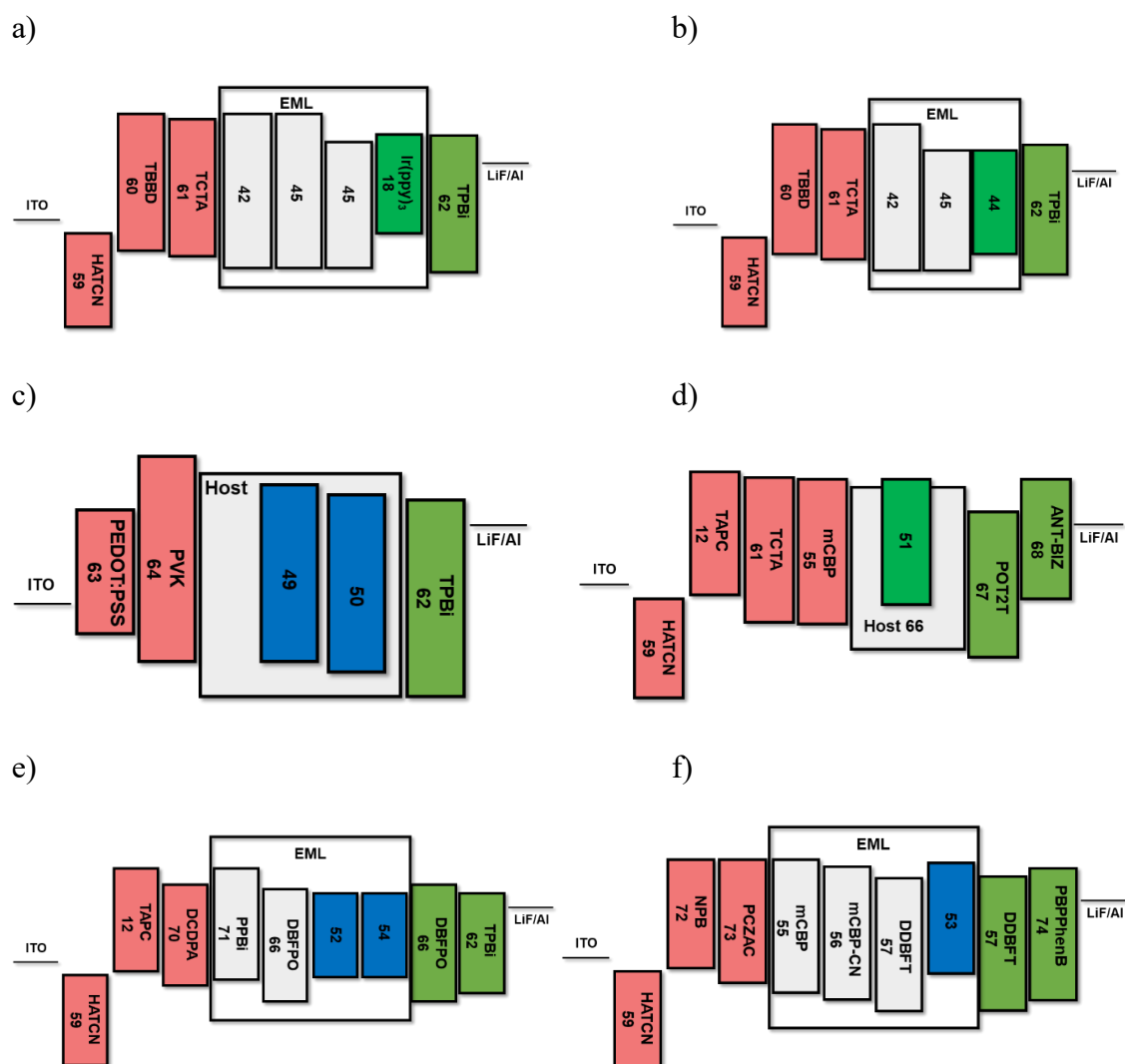
Emiter	T _d /T _g [°C]	Roztworowe PL _{max} /PLQY/τ [nm/%/μs]	Cienka warstwa PL _{max} /PLQY/τ [nm/%/μs]	ΔE _{ST} [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Ref.
40	-	398/-/- ^{a)}	-/72/- ^{b)}	0,15	-	-	42
41	-	410/-/- ^{a)}	-/65/- ^{b)}	0,21	-	-	
42	-	410/-/- ^{a)}	-/60/- ^{b)}	0,31	-	-	
43	-	436/-/- ^{a)}	-/57/- ^{b)}	0,14	-	-	
44	-	-	492/92/2,69 ^{b)}	0,06	-	-	
48	-	393/54,3/- ^{c)}	-	-	-	-	43
49	329/ 324	415/52,9/- ^{c)}	433/41,2/1,49 ^{d)}	0,227	-5,64	-2,47	44
50	477/ 293	422/56,4/- ^{c)}	445/51,9/1,06 ^{d)}	0,169	-5,69	-2,64	
51	423/-	506/-/-	507/94/1,25 (66)	0,01	-5,13	-2,44	45
52	328,7/ 202,3	458/-/1,0 ^{c)} (0,9 ^{a)})	-/93/-	0,06	-5,62	-2,62	46
53	-	467/-/-	-/95,3/1,25	0,03	-5,51	-2,71	47
54	443,3/ 240,6	456/-/6,2 ^{c)} 0,7 ^{a)})	-/99/-	0,11 0,05 ^{d)}	-5,53	-2,59	46

^{a)} DCM, ^{b)} 1 wt% PMMA, ^{c)} toluen, ^{d)} niedomieszkowana cienka warstwa

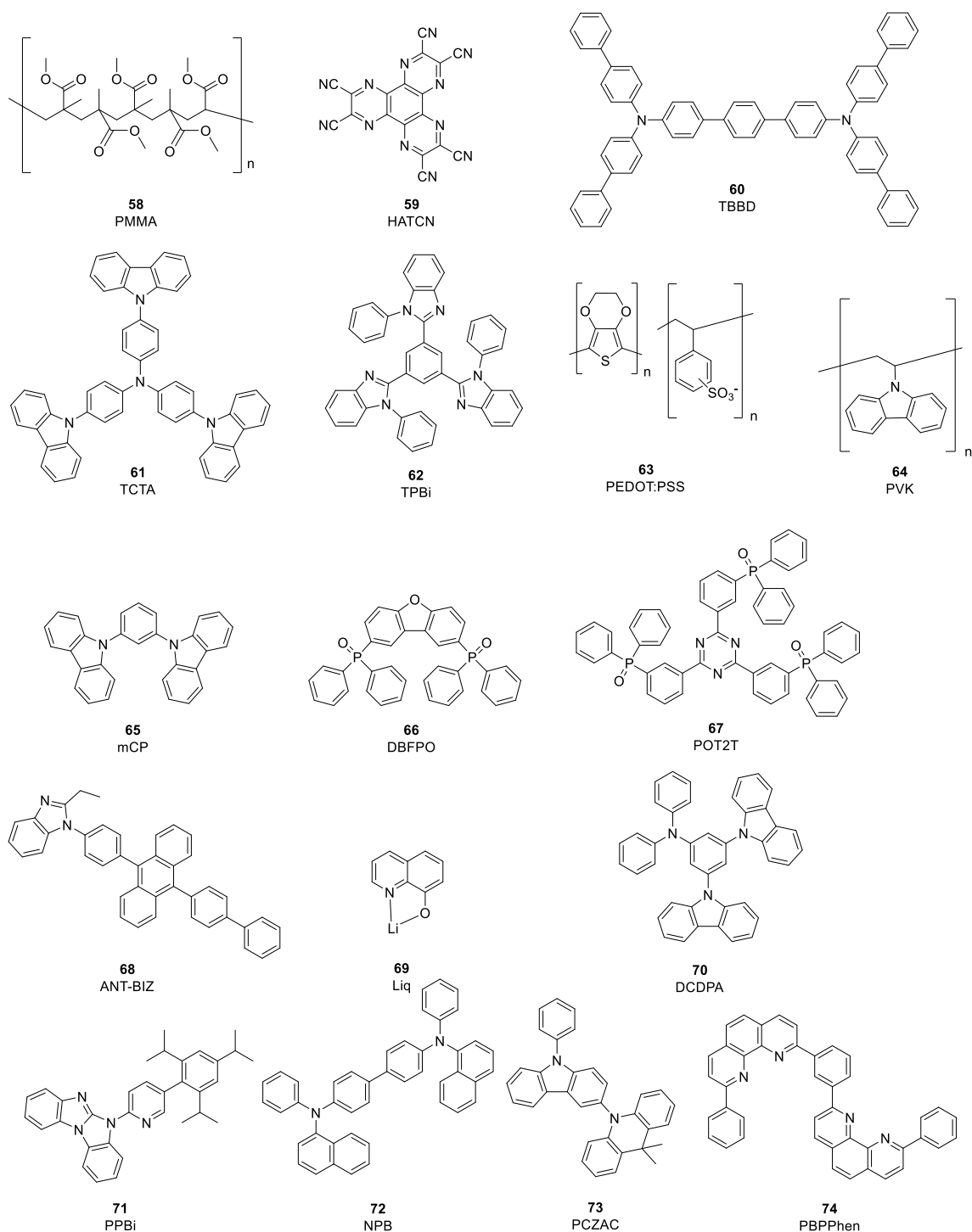
Tabela 3. Charakterystyka diod wytworzonych w oparciu o związki **40-44** oraz **48-54**

Emiter/Host	Struktura urządzenia ^{a)}	EL _{max} [nm]	V _{on} [V]	EQE ^{b)} [%]	PE ^{b)} [lm·W ⁻¹]	CE ^{b)} [cd·A ⁻¹]	Ref.
5 wt% 18 / 42	Rysunek 15 a	514	-	20,1 ^{c)}	43,5 ^{c)}	72,1 ^{c)}	42
5 wt% 18 / 43	Rysunek 15 a	514	-	20,6 ^{c)}	41,9 ^{c)}	73,8 ^{c)}	
5 wt% 18 / 45	Rysunek 15 a	514	-	17,6 ^{c)}	34,1 ^{c)}	63,3 ^{c)}	
20 wt% 44 / 42	Rysunek 15 b	528	-	15,2 ^{c)}	36,0 ^{c)}	52,8 ^{c)}	
20 wt% 44 / 45	Rysunek 15 b	504	-	13,9 ^{c)}	25,3 ^{c)}	40,1 ^{c)}	
49	Rysunek 15 c	416	3,68	8,21	1,97	2,19	44
50	Rysunek 15 c	428	3,54	15,8	5,03	5,61	
30 wt% 49 / 65	Rysunek 15 c	412	3,86	15,9	2,14	2,72	
30 wt% 50 / 65	Rysunek 15 c	420	3,80	14,1	2,77	3,53	
20 wt% 51 / 66	Rysunek 15 d	503	3,8	25,9	52,5	76,2	45
20 wt % 52 / 71	Rysunek 15 e	448	3,5	21,50	7,64	8,51	46
20 wt % 52 / 66	Rysunek 15 e	-	3,8	25,71	25,41	27,73	
20 wt% 54 / 71	Rysunek 15 e	-	3,0	32,23	31,58	35,07	
20 wt% 54 / 66	Rysunek 15 e	-	3,1	38,15	57,22	64,38	
30 wt% 53 / 55	Rysunek 15 f	470	-	23,1	-	-	47
30 wt% 53 / 56	Rysunek 15 f	-	-	28,1	-	-	
30 wt% 53 / 57	Rysunek 15 f	-	-	25,3	-	-	
30 wt% 53 / 56:57	Rysunek 15 f	-	-	26,4	-	-	

^{a)} Rysunek 15, ^{b)} Maksymalne wartości EQE, PE, CE



Rysunek 15. Schematyczna budowa urządzeń z tabeli 3

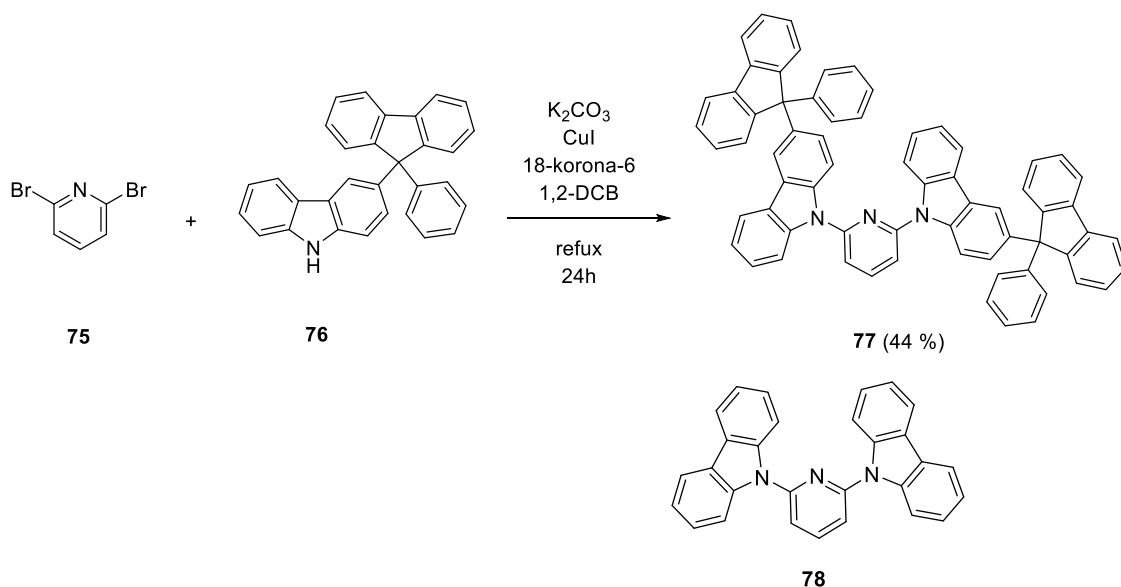


Rysunek 16. Struktury związków **58-74** użytych do budowy diod

2.4.1. Emitery TADF na bazie donorów, zawierających jednostkę 9-fenyl-9H-fluorenylową

Zhao *et al.* postanowili zmodyfikować powszechnie stosowany host **78** poprzez wprowadzenie dwóch grup 9-fenyl-9H-fluorenylowych do cząsteczki otrzymując **77**⁴⁸. Założyli oni, że wprowadzenie przestrzennie rozbudowanych podstawników

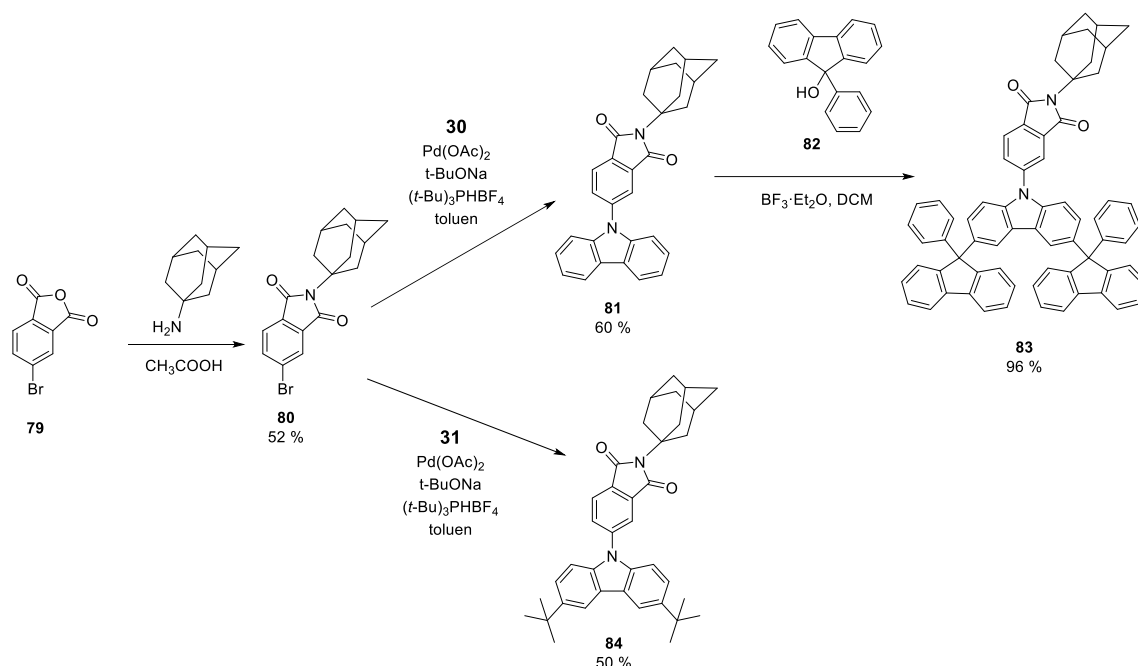
do cząsteczki poprawi termiczną stabilność oraz morfologię wytwarzanych warstw, co zostało potwierdzone analizami termicznymi. Dla **77** temperatura rozkładu wynosiła $T_d = 334\text{ }^{\circ}\text{C}$, którą powiązano ze wzrostem masy cząsteczkowej. W przypadku temperatury zeszklenia, która dla **78** wynosi $T_g = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbowano wyznaczyć tę wartość dla nowo zsyntetyzowanej pochodnej w przedziale $40\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jednakże w tym zakresie okazało się to niemożliwe, co zostało przypisane wpływowi wprowadzenia dużej zawady sterycznej, jaką są grupy 9-fenyl-9H-fluorenylowe. W prowadzenie tych grup miało niewielki wpływ na charakterystykę elektroluminescencyjną otrzymanej pochodnej w odniesieniu do **77**. Przetestowano również tę pochodną w diodach z wykorzystaniem niebieskiego emitera TADF. Wyniki otrzymane dla urządzeń z **78**, w odniesieniu do **77**, wykazały brak zmian w widmie elektroluminescencyjnym oraz utrzymanie dobrej charakterystyki napięciowej urządzenia.



Rysunek 17. Schemat otrzymywania **77** oraz struktura chemiczna hosta 2CzPy (**78**)

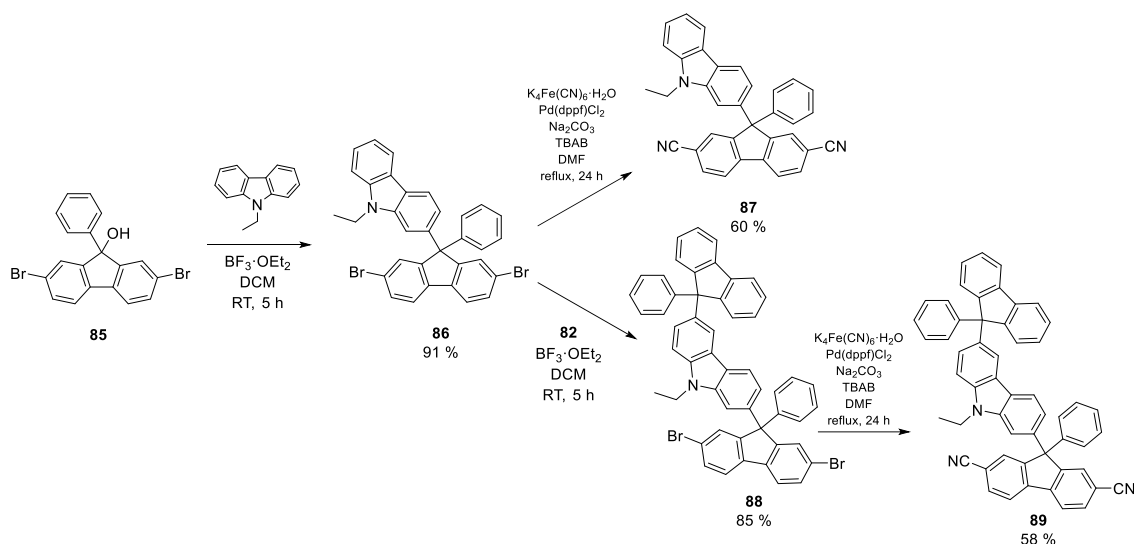
Feng *et al.* porównali wpływ podwójnego podstawienia grupą *tert*-butylową (**84**) i grupą 9-fenyl-9H-fluorenylową (**83**) 4-karbazolylo-*N*-adamantylo-ftalimidu (**81**)⁴⁹. Obliczenia teoretyczne wykazały, że wprowadzenie podstawników do karbazolu w pozycjach 3 i 6 w bardzo niewielki sposób wpływa na dystrybucję orbitali HOMO i LUMO w cząsteczce. Zmiana ta spowodowała jednak zmniejszenie przerwy energetycznej ΔE_{ST} , co można przypisać silniejszym właściwościom elektronodonorowym zsyntetyzowanych donorów. Wprowadzenie podstawników w pozycjach 3 i 6 w części karbazolowej spowodowało również poprawę trwałości termicznej otrzymanych związków, temperatury rozkładu związków wynosiły 349, 391

i 505 °C dla, odpowiednio, **81**, **84** i **83**. Wszystkie te zmiany powodują, że urządzenia wytworzone w oparciu o te materiały emisyjne charakteryzują się lepszymi parametrami niż urządzenia oparte o związek **81** (Tabela 5).



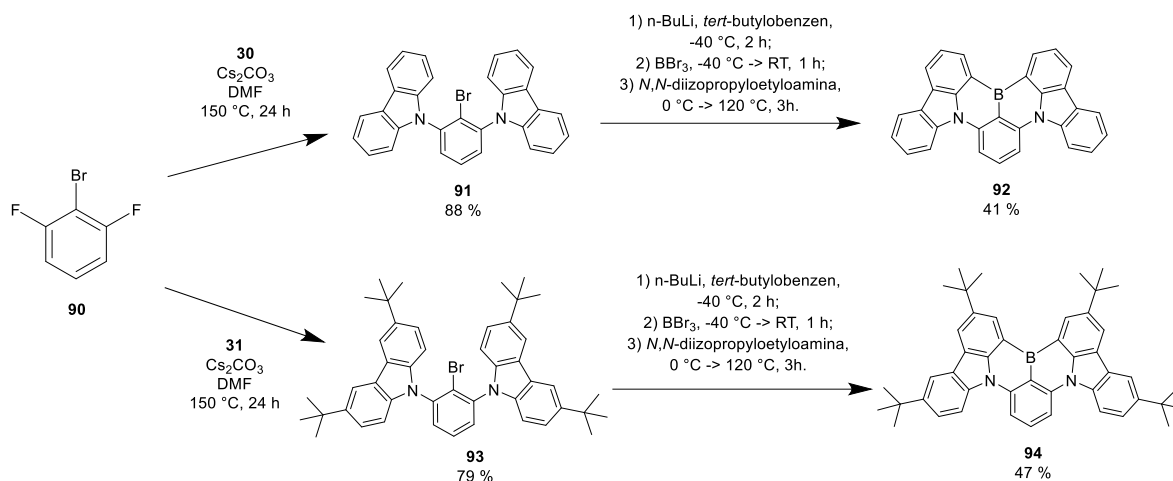
Rysunek 18. Schemat otrzymywania związków **81**, **83** i **84**

Cao *et al.* zsyntetyzowali elektronoakceptorowe materiały ekscypleksowe, które posiadają właściwości TADF⁵⁰. Jako punkt startowy wybrali połączenie dwóch fragmentów *N*-etylokarbazolu i grup nitrylowych połączonych mostkiem 9-fenyl-9*H*-fluorenylu, tak aby otrzymany materiał posiadał właściwości elektronoakceptorowe w zastosowaniu do emisji ekscypleksowej (**87**). Dodatkowo w celu zwiększenia zawady sterycznej wprowadzili do cząsteczki **87** jedną grupę 9-fenyl-9*H*-fluorenylową otrzymując **89**. Jako część donorową do tego rodzaju emisji wybrali **12**. Otrzymane przez autorów wyniki potwierdziły ich założenia, jeśli chodzi o projektowanie materiałów o lepszych właściwościach elektronodonorowych do zastosowań w układach ekscypleksowych TADF. Potwierdzili również, że wprowadzenie grupy 9-fenyl-9*H*-fluorenylowej do cząsteczki **87** pozwoliło na otrzymanie materiału bardziej stabilnego termicznie (Tabela 4). Po zastosowaniu układu **12:89** w diodzie wyniki dla układu bardziej rozbudowanego przestrzennie dały dużo lepsze wydajności dla urządzeń, co zostało powiązane z wyższą efektywnością elektroluminescencji takich układów w systemach ekscypleksowych.

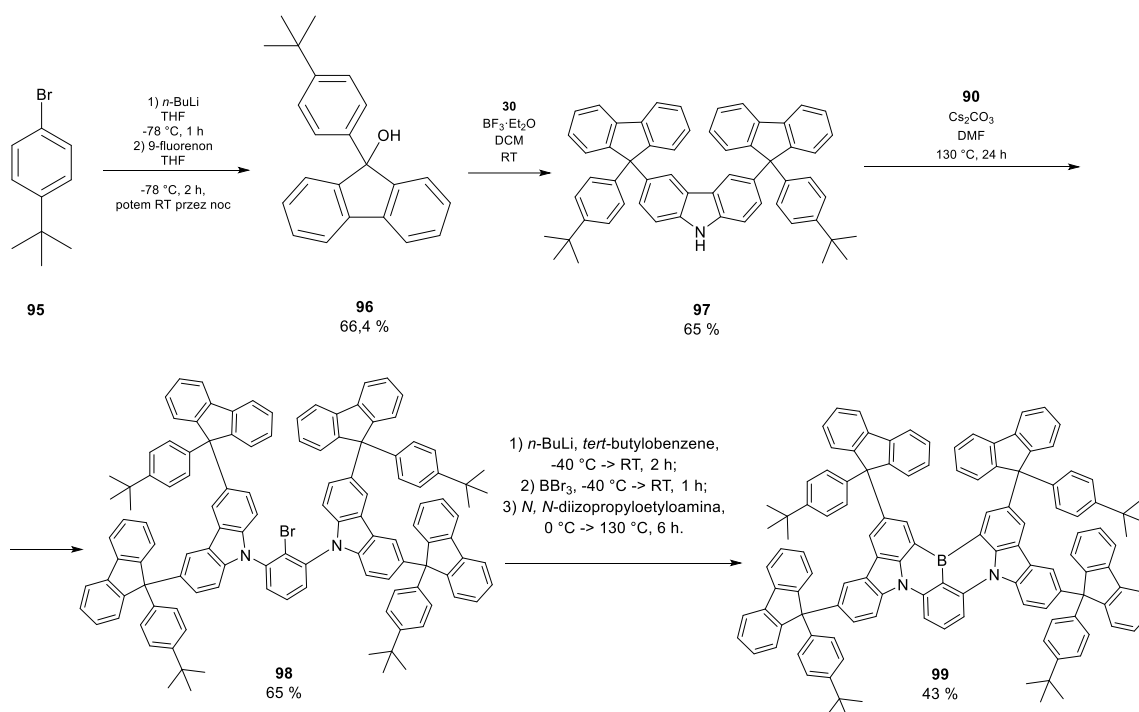


Rysunek 19. Schemat otrzymywania związków **87** i **89**

Inne zastosowanie grup 9-(4-*tert*-butylo)-fenylo-9*H*-fluorenylowych, jako nieaktywnych elektronowo jednostek strukturalnych, wskazała grupa Peethani *et al.*⁵¹ Ich obecność w warstwie emisyjnej zapobiega tzw. π - π stackingowi rdzeni multirezonansowych (**92**), co w konsekwencji ogranicza wygaszanie spowodowane agregacją, redukuje przesunięcie batochromowe widma emisji, zmniejsza wartości szerokości połówkowej widma emisji oraz ogranicza oddziaływania krótkiego zasięgu DET. Wprowadzenie tych grup zwiększa znacząco rozpuszczalność otrzymanego emitera bez wpływu na jego stabilność termiczną, co skutkuje możliwością wykorzystania takiego materiału w różnych technikach wytwarzania diod elektroluminescencyjnych. Dla związków **94** oraz **99** wytworzone zostały metodą roztworową diody sensybilizowane innym związkiem TADF – 5TczBN (**107**). Zaobserwowano nieznaczne zmniejszenie wydajności przy wzroście napięcia pracy diody. Dla porównania wpływu grup 9-(4-*tert*-butylo)-fenylo-9*H*-fluorenylowych oraz samych grup *tert*-butylowych w tabelach 4 i 5 zamieszczono dane dla **92**, czyli rdzenia, który został wzbogacony o wcześniej opisane grupy⁵².



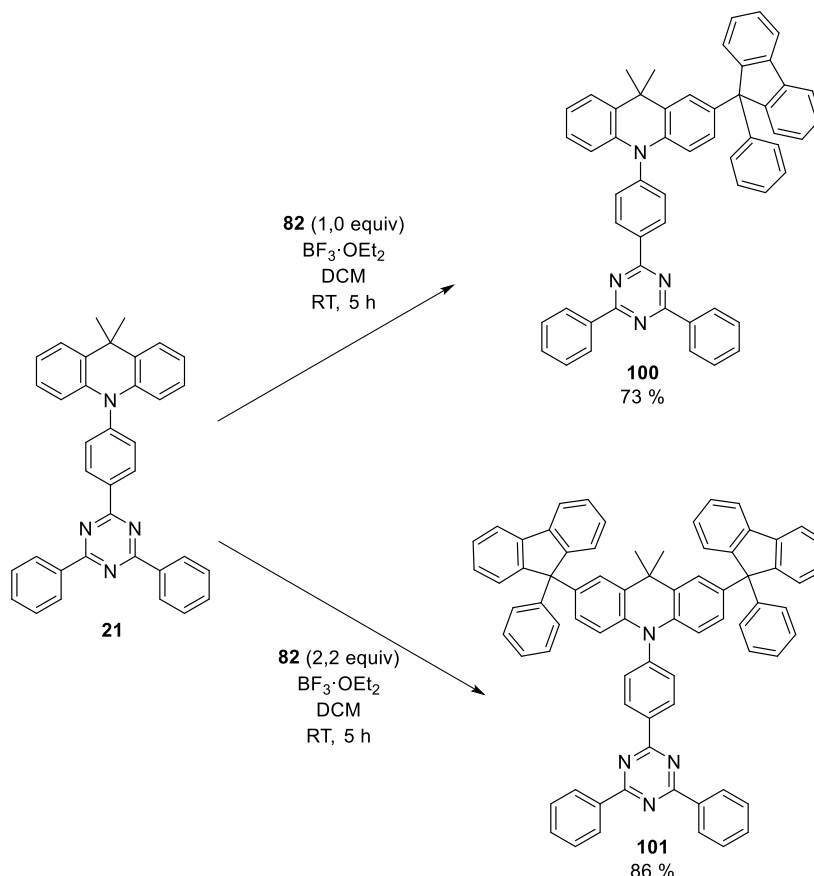
Rysunek 20. Schemat otrzymywania związków **92** i **94**



Rysunek 21. Schemat otrzymywania związku **99**

Feng *et al.* wprowadzili grupy 9-fenyl-9*H*-fluorenyłowe do cząsteczki **21** otrzymując dwie pochodne **100** oraz **101**⁵³. Poprzez taki schemat działania zakładali nie tylko poprawę stabilności termicznej oraz właściwości elektrochemicznych (Tabela 4), ale również poprawę wydajności elektroluminescencji urządzeń zawierających w warstwie emisyjnej zsyntetyzowane materiały. Związek wzorcowy **21** wykazuje zjawisko TADF, czyli IQE może osiągnąć 100 %. W związku z tym przy poprawie EQE należało uwzględnić czynnik, jakim jest wydajności wyprowadzania światła, którą można zwiększyć poprzez bardziej horyzontalną orientację cząsteczek w warstwie. Orientację

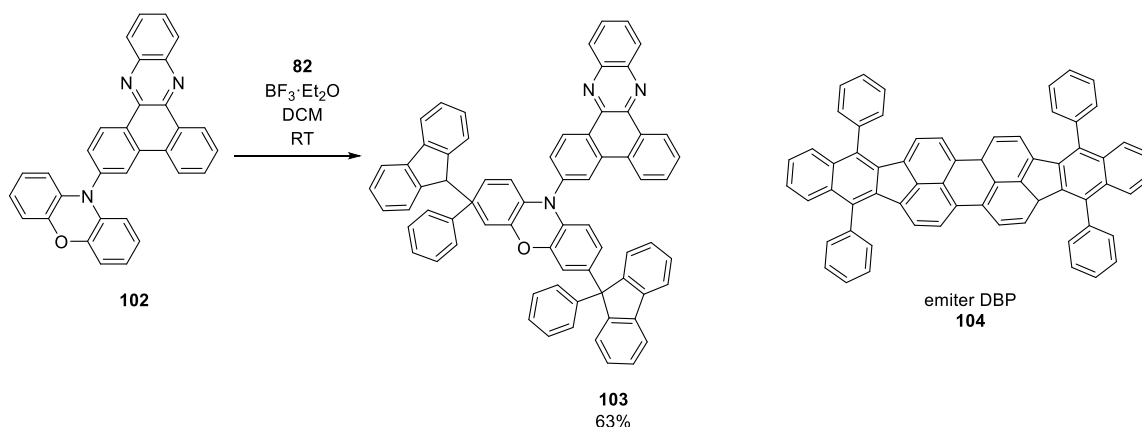
cząsteczek materiałów emisyjnych TADF można kontrolować poprzez m.in. zmianę rozmiarów cząsteczki oraz wymuszenie jej płaskiej budowy, a także poprzez kontrolę temperatury procesu osadzania materiału na podłożu czy też wybór samej techniki wytwarzania warstw⁵⁴. Dla **21** wartość horyzontalnej orientacji molekularnej wynosiła 71 %, dla **100** oraz **101** odpowiednio 78 i 81 %. Poprawa tego parametru przełożyła się na lepsze wyniki EQE_{max} – odpowiednio 35,1 i 37,0 % w odniesieniu do 26,3 % dla **21** (Tabela 5).



Rysunek 22. Schemat otrzymywania związków **100** i **101**

Xie *et al.* zmodyfikowali związek **102** dodając dwie grupy 9-fenyl-9H-fluorenylowe do cząsteczki donorowej otrzymując emiter **103**, który postanowili wykorzystać jako host pomocniczy w diodzie hiperfluorescencyjnej emitującej światło czerwone⁵⁵. Oprócz wcześniej wspomnianych zalet wprowadzenia grup 9-fenyl-9H-fluorenylowych, dzięki ich obecności w cząsteczce **103** odległości międzycząsteczkowe w układzie emiter końcowy **104**/host TADF zostały powiększone w stosunku do układu **103**/**104**. W konsekwencji udział transferu energii DET w układzie **102**/**104** został znacząco zmniejszony w całkowitym transferze energii pomiędzy hostem pomocniczym

a emitery końcowym, co poprawiło wydajność wytworzonych diod 4. generacji (Tabela 5).



Rysunek 23. Schemat otrzymywania związku **103** oraz struktura emitery końcowego DBP (**104**)

W tabeli 4. zebrano wyniki dokumentujące wpływ wprowadzenia grup 9-fenylo-9H-fluorenylowych na stabilność termiczną oraz podstawowe właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne. Zwiększenie masy cząsteczkowej w wyniku wprowadzenia sterycznie zatłoczonych podstawników powoduje wzrost temperatury rozkładu (T_d), dzięki czemu związki są stabilniejsze termicznie, co jest istotne podczas wytwarzania warstw emisyjnych. Jest to również istotne w aspekcie procesów degradacyjnych w urządzeniach. Niewielkie zmiany natomiast następują w przypadku właściwości fotofizycznych, takie jak długość fali emisji, która tylko w przypadku związków **87** i **89** różni się o 24 nm. Jednakże w tym przypadku może ona wynikać bezpośrednio z natury materiałów ekscypleksowych. Warto zauważyć, że wprowadzenie grup *tert*-butylowych powoduje większe przesunięcie batochromowe niż wprowadzenie grup 9-fenylo-9H-fluorenylowych. Możemy to zaobserwować na przykładzie serii **81**, **84** i **83**. Wprowadzenie do cząsteczki **81** dwóch grup *tert*-butylowych spowodowało przesunięcie maksimum emisji z 468 nm do 486 nm, a w przypadku **83** była to zmiana z 468 nm do 477 nm. Na zbliżonym poziomie zachowane są również energie orbitali HOMO i LUMO dla poszczególnych serii związków, jak również przerwa energetyczna pomiędzy pierwszymi stanami wzbudzonymi.

Wprowadzenie grup 9-fenylo-9H-fluorenylowych poskutkowało również wzrostem wydajności kwantowej fotoluminescencji. Wpływ na ten parametr może mieć wiele czynników, m.in. opisana w przypadku związków **100** oraz **101** zmiana orientacji

molekularnej, jak również może być to związane z krótszym czasem przebywania cząsteczek w stanie wzbudzonym, dzięki czemu nie dochodzi do niekorzystnych procesów wygaszania emisji promieniowania.

Tabela 4. Fotofizyczne i elektrochemiczne właściwości związków zawierające jednostkę 9-fenylo-9*H*-fluorenylową

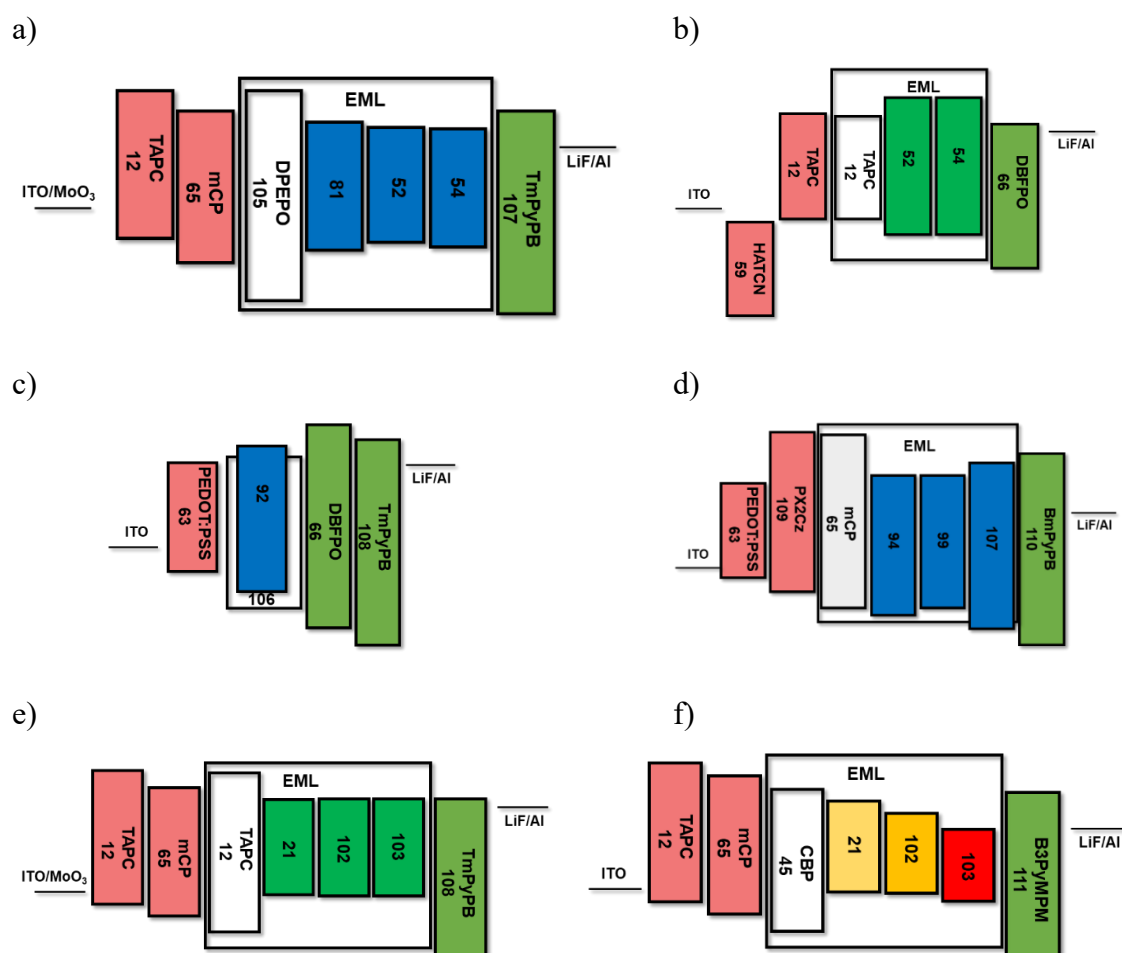
Emiter	T _d /T _g [°C]	Roztworowe PL _{max} /PLQY/τ [nm/%/μs]	Cienka warstwa PL _{max} /PLQY/τ [nm/%/μs]	ΔE _{ST} [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Ref.
81	349/-	468 / - / 25,3 ^{a)}	-	0,24	-5,68	-2,68	49
84	391/-	486 / - / 32,3 ^{a)}	-	0,20	-5,60	-2,76	
83	505/176	477 / - / 33,0 ^{a)}	-	0,19	-5,73	-2,89	
87	397/-	-	475/20/- ^{b)} 544/53/- ^{c)}	0,10 0,04	-5,63	-2,64	50
89	422/-	-	451/23/- ^{b)} 536/86/- ^{c)}	0,29 0,03	-5,58	-2,62	
92	367/-	479/87,1/50,4 ^{a)}	502, 570/-/- ^{b)}	0,12	-5,62	-2,91	52
94	383/-	485/-/- ^{a)}	509 ^{b)} / 71 ^{d)} /96,7 ^{d)}	0,16	-5,51	-2,96	51
99	425/-	493/-/- ^{a)}	500 ^{b)} /90 ^{d)} / 71,0 ^{d)}	0,08	-5,62	-3,11	
21	392/85	498/-/- ^{a)}	-/88 / 1,74 ^{e)}	0,13	-5,17	-2,81	53
100	449/147	501/-/- ^{a)}	-/93 / 1,60 ^{e)}	0,16	-5,17	-2,81	
101	465/218	508/-/- ^{a)}	-/97 / 1,53 ^{e)}	0,16	-5,12	-2,81	
102	347/-	595/-/- ^{a)}	567/76/5,8 ^{f)}	0,14	-5,09	-2,67	55
103	553/-	611/-/- ^{a)}	576/81/4,2 ^{f)}	0,09	-5,07	-2,77	

^{a)} toluen, ^{b)} niedomieszkowana cienka warstwa, ^{c)} emiter : TAPC (**12**) stosunek 1:1,

^{d)} cienka warstwa w układzie CBP (**65**) i 4 wt% emiter, ^{e)} cienka warstwa w układzie DPEPO (**105**) i 30 wt% emiter, ^{f)} cienka warstwa w układzie CBP (**45**) i 9 wt% emiter

W tabeli 5. zebrano wyniki dla diod wytworzonych w oparciu o związki zawierające jednostkę 9-fenylo-9*H*-fluorenylową. Dla serii **81**, **84** i **83** wprowadzenie grup *tert*-butylowych i 9-fenylo-9*H*-fluorenylowych powoduje przesunięcie maksimum emisji w kierunku fal dłuższych, jak również następuje spadek napięcia, przy którym dioda

zaczyna działać. Poprawie ulegają również EQE, PE oraz CE. W przypadku związku **83** można zauważyć znaczącą poprawę parametrów - prawie dwukrotnie niższe napięcia włączenia i 10-krotnie wyższe EQE. Przyczynami tak znaczącej różnicy otrzymanych wyników mogą być różny potencjał transportu dziur przez zsyntetyzowane materiały czy bardziej wydajny proces odwróconego przejścia międzysystemowego⁴⁹. Podobne prawidłowości można zauważyć dla pozostałych przykładów - poprawę EQE, PE oraz CE. Wykluczając związki **87** i **89**, następuje również przesunięcie batochromowe maksimum emisji promieniowania. Można więc wnioskować, że wprowadzenie grup 9-fenyl-9H-fluorenylowych poprawia parametry otrzymanych diod z jednoczesnym utrzymaniem właściwości spektralnych.

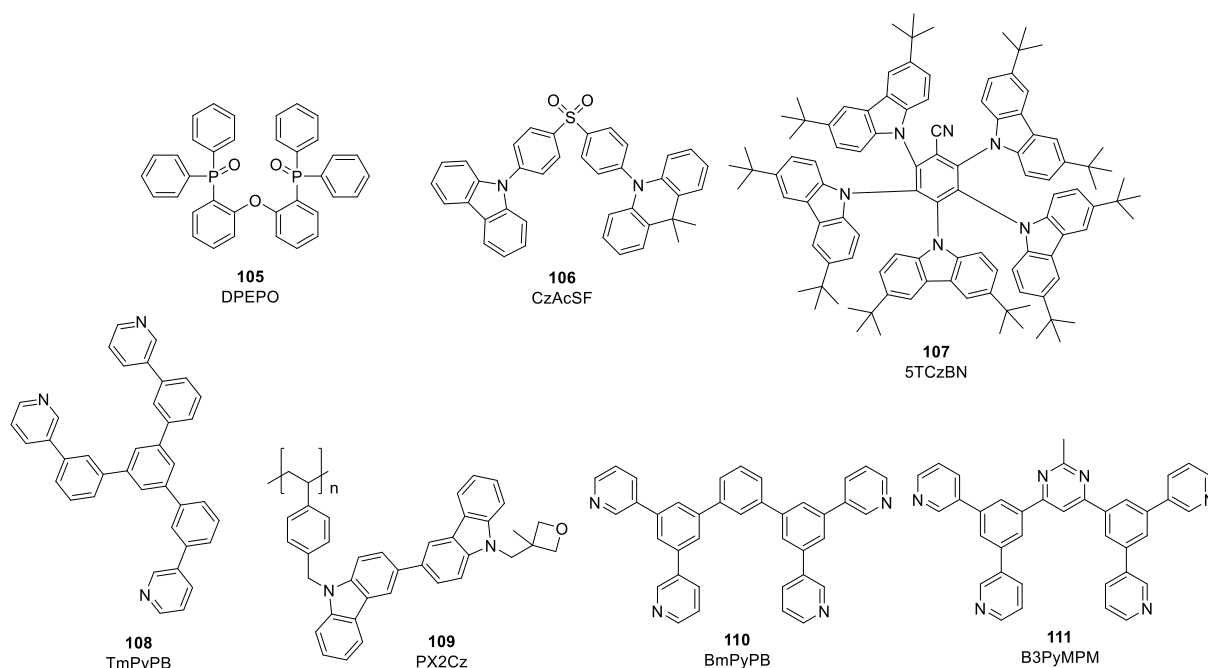


Rysunek 24. Schematyczna budowa urządzeń z tabeli 5

Tabela 5. Charakterystyka diod wytworzonych w oparciu o związki zawierające jednostkę 9-fenylo-9*H*-fluorenylową

Emiter/Host	Struktura urządzenia ^{a)}	EL _{max} [nm]	V _{on} [V]	EQE ^{b)} [%]	PE ^{b)} [lm·W ⁻¹]	CE ^{b)} [cd·A ⁻¹]	Ref.
30 wt% 81 / 105	24 a	478	6,5	2,3	2,2	4,9	49
30 wt% 84 / 105	24 a	507	6,3	3,8	4,6	10,3	
30 wt% 83 / 105	24 a	488	3,4	28,2	62,0	67,1	
50 wt% 87 / 12	24 b	552	2,7	12,7	39,6	40,3	50
50 wt% 89 / 12	24 b	544	2,6	20,4	73,2	65,3	
30 wt% 89 / 12	24 b	536	2,5	25,8	93,7	83,6	
5 wt% 92 / 106	24 c	482	< 4	14,6	15,9	24,3	52
4 wt% 94 / 65	24 d	492	3,8	8,0	12,6	18,1	51
4 wt% 99 / 65	24 d	498	3,9	10,2	16,2	23,5	
4 wt% 94 /30 wt% 107/65	24 d	490	3,6	10,1	11,7	19,8	
4 wt% 99 /30 wt% 107/65	24 d	496	3,5	12,2	13,8	27,0	
30 wt% 21 / 105	24 e	518	2,7	26,3	90,0	80,4	53
30 wt% 100 / 105	24 e	521	2,6	35,1	115,9	108,9	
30 wt% 101 / 105	24 e	524	2,6	37,0	124,5	116,6	
9 wt% 102 / 45	24 f	590	2,8	18,3	43,3	38,6	55
9 wt% 103 / 45	24 f	596	2,9	20,2	37,8	40,9	
9 wt% 102 /0,6 wt% 104/45	24 f	-	3,2	15,2	24,5	29,6	
9 wt% 103 /0,6 wt% 104/45	24 f	608	3,3	18,1	26,0	28,1	

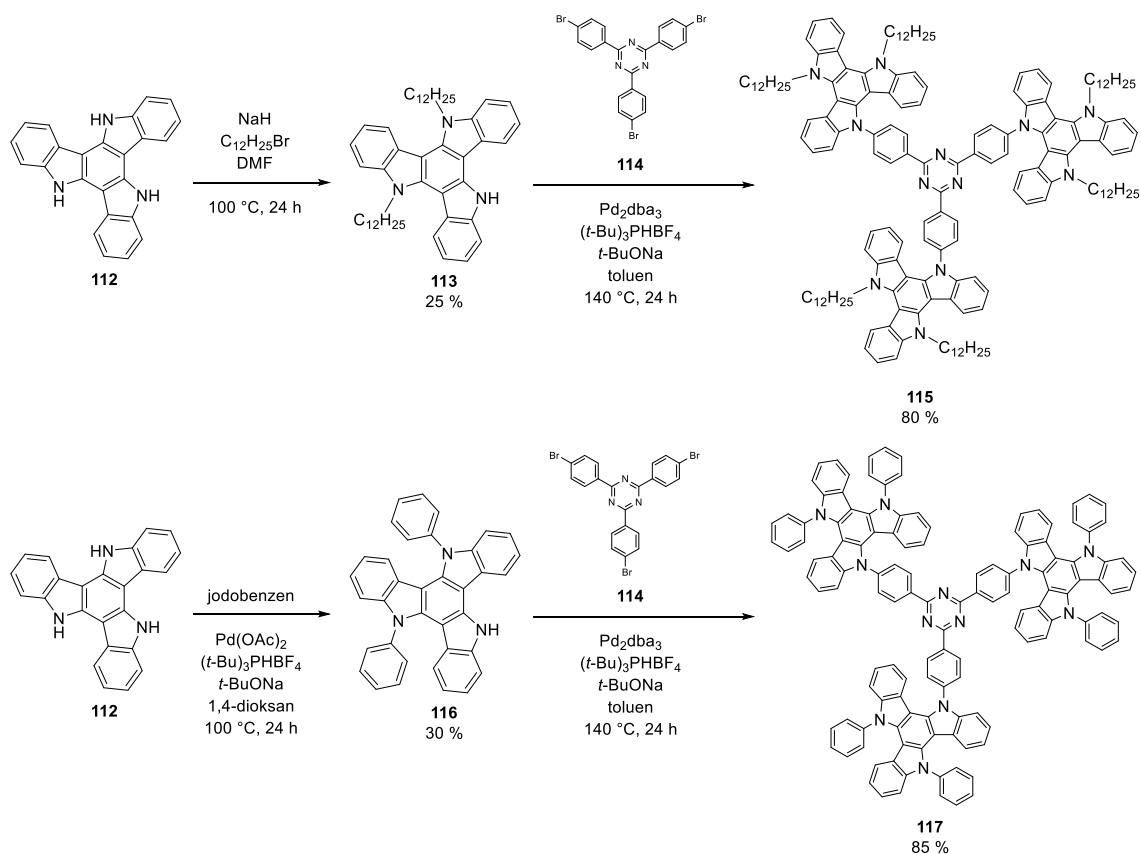
^{a)} Rysunek 24, ^{b)} Maksymalne wartości EQE, PE, CE



Rysunek 25. Struktury związków **105-111** użytych do budowy diod

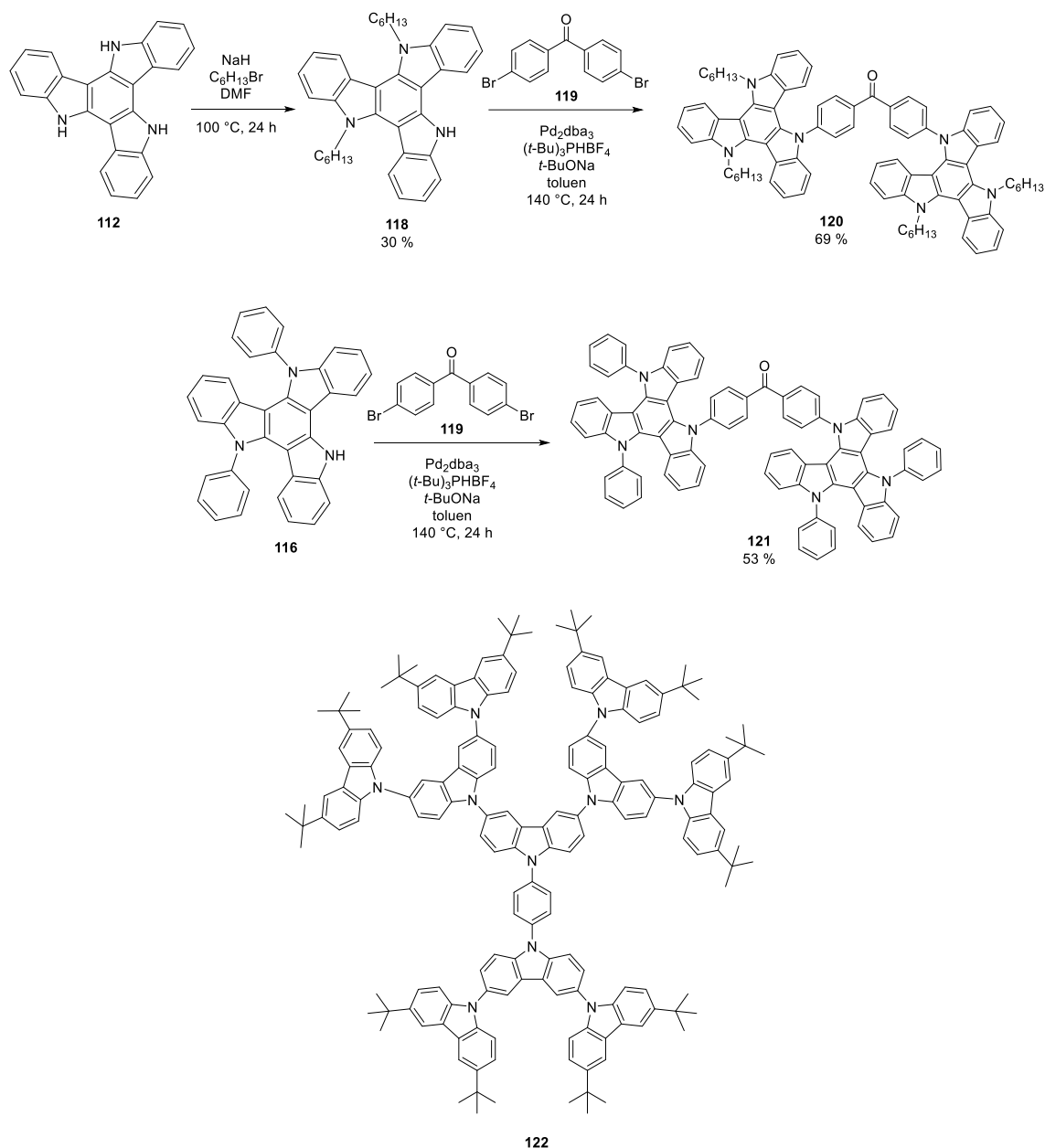
2.4.2. Emitery TADF na bazie *N*-alkilowo podstawionego diindolokarbazolu

Pathak *et al.* opisali podstawione 1,3,5-triazyny, w których część elektronodonorową stanowią pochodne 10,15-dihydro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolu (**112**, potocznie diindolokarbazol) z grupami *N*-dodecyłowymi (**115**) oraz fenyłowymi (**117**)⁵⁶. Dzięki takim modyfikacjom zostały otrzymane cząsteczki w kształcie gwiazdy, które charakteryzują się doskonałą rozpuszczalnością, a przy okazji dobrą stabilnością termiczną. Zarówno **115**, jak i **117**, wykazują właściwości TADF oraz charakteryzują się zadowalającymi wartościami wydajności fotoluminescencji. W oparciu o te emitery wytworzono urządzenia, w których warstwa emisyjna była niedomieszkowanym związkiem emisyjnym bądź też stanowiła układ emiter/host (**65**). W przypadku układu gość-gospodarz wyniki osiągnięte dla **117** są lepsze w porównaniu do wyników dla **115**, jednakże różnica ta nie jest duża. Diody wytworzone na bazie niedomieszkowanych warstw emisyjnych dla związku **117** charakteryzowały się trzykrotnie wyższą EQE (7,5 %) niż diody **115** (2,8 %).



Rysunek 26. Schemat otrzymywania związków **115** i **117**

Podobny koncept wykorzystali Chen *et al.* modyfikując część elektronodonorową na bazie diindolokarbazolu podstawnikiem *n*-heksylowym⁵⁷. Otrzymali dwa związki **120** oraz **121**, które wykazywały zjawisko TADF. Charakteryzowały się one bardzo małą wydajnością fotoluminescencji w roztworze, które uległa znacznie poprawie przy wykonaniu pomiarów w cienkich warstwach, co może być związane z emisją wymuszoną agregacją (AIE). Diody, w których warstwy emisyjne nie były domieszkowane, składały się więc wyłącznie ze związków **120** oraz **121**, wykazały stosunkowo niską wartość EQE (odpowiednio 5,9 % i 6,0 %). Jednakże oba urządzenia charakteryzowały się niskim spadkiem EQE wraz ze wzrostem luminacji (tzw. roll-off), co może być powiązane z krótkim czasem życia części opóźnionej fluorescencji i słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Podobna tendencja jest zachowana w przypadku urządzeń domieszkowanych. Jednakże zewnętrzna wydajność kwantowa dla wytworzonych diod jest prawie trzykrotnie wyższa w odniesieniu do układów niedomieszkowanych.



Rysunek 27. Schemat otrzymywania związków **120** i **121** oraz struktura hosta (**122**)

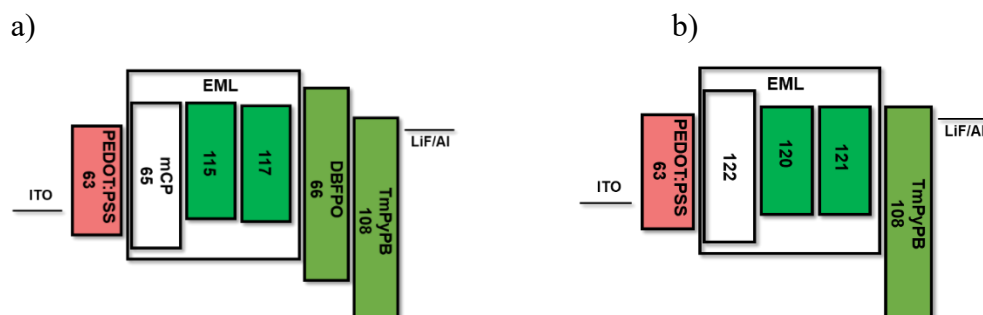
W tabeli 6. podsumowano wyniki dla związków TADF na bazie *N*-alkilodiindolokarbazolu. Wprowadzenie łańcuchów *n*-alkilowych w częściach elektronodonorowych spowodowało obniżenie temperatury rozkładu, jednocześnie poprawia się rozpuszczalność związków w rozpuszczalnikach organicznych. Zmiana *N*-podstawników w grupie diindolokarbazolowej powoduje niewielkie zmiany we właściwościach fotofizycznych oraz elektrochemicznych, nieznaczne przesunięcie batochromowe emisji promieniowania.

Tabela 6. Fotofizyczne i elektrochemiczne właściwości związków TADF na bazie *N*-alkilodiindolokarbazolu

Emiter	T _d /T _g [°C]	Roztworowe PL _{max} / PLQY/ τ [nm/%/μs]	Ciało stałe PL _{max} / PLQY/ τ [nm/%/μs]	ΔE _{ST} [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Ref.
115	413/-	512/-/- ^{a)}	526/86/1,4 ^{c)}	0,01 ^{c)}	-5,09 ^{e)}	-2,31 ^{f)}	56
117	584/-	506/-/- ^{a)}	511/89/1,4 ^{c)}	0,04 ^{c)}	-5,15 ^{e)}	-2,24 ^{f)}	
120	> 400 (ok. 420) / > 90	550/0,8/- ^{b)}	524/22,0/0,94 ^{d)}	0,125 ^{d)}	-5,30 ^{d)}	-2,83 ^{d)}	57
121	> 400 (ok. 580) / > 90	543/1,9/- ^{b)}	520/24,2/0,91 ^{d)}	0,129 ^{d)}	-5,33 ^{d)}	-2,77 ^{d)}	

^{a)} toluen, ^{b)} THF, ^{c)} cienka warstwa w układzie mCBP (**55**) i 5 wt% emiter, ^{d)} niedomieszkowana cienka warstwa, ^{e)} DCM, ^{f)} DMF

W tabeli 7. podsumowano wyniki dla związków TADF na bazie *N*-alkilo podstawionego diindolokarbazolu pod kątem wytworzonych na ich bazie urządzeń. Wszystkie urządzenia wytworzone na bazie domieszkowanych warstw emisyjnych charakteryzowały się lepszymi parametrami w odniesieniu do „czystych” warstw emisyjnych. Dodatkowo zamiana podstawnika fenyłowego na łańcuch alkilowy powoduje przesunięcie batochromowe maksimum emisji.



Rysunek 28. Schematyczna budowa urządzeń z tabeli 7

Tabela 7. Charakterystyka diod wytworzonych w oparciu o związki TADF na bazie *N*-alkilodiindolokarbazolu

Emiter/Host	Struktura urządzenia ^{a)}	EL _{max} [nm]	V _{on} [V]	EQE ^{b)} [%]	PE ^{b)} [lm·W ⁻¹]	CE ^{b)} [cd·A ⁻¹]	Ref .
115	Rysunek 28 a	560	3,0	7,5	15,6	19,9	56
5 wt% 117 / 65	Rysunek 28 a	530	5,0	8,6	9,3	23,7	
117	Rysunek 28 a	564	3,0	2,8	5,8	7,4	
5 wt% 119 / 65	Rysunek 28 a	516	6,0	10,9	13,4	29,7	
120	Rysunek 28 b	549	2,6	5,9	20,0	17,8	57
30 wt% 120 / 122	Rysunek 28 b	-	2,8	15,9	47,8	48,1	
121	Rysunek 28 b	541	2,7	6,0	19,2	18,9	
30 wt% 121 / 122	Rysunek 28 b	-	2,8	15,4	47,2	46,4	

^{a)} Rysunek 28, ^{b)} Maksymalne wartości EQE, PE, CE

3. Część badawcza

3.1. Cel badań

Celem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej było zbadanie wpływu wprowadzenia grup 9-fenylo-9*H*-fluorenylowych bądź modyfikacji *N*-podstawnika 10,15-dihydro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolu na właściwości fotofizyczne, elektrochemiczne oraz termiczne emiterów TADF. Mając na względzie aplikacyjny charakter pracy postanowiłam również przetestować wytworzone emitery w prostych urządzeniach elektroluminescencyjnych pod kątem zaimplementowania tych rozwiązań w przemyśle. Istotnym aspektem pracy była również ocena zdolności patentowej zaplanowanych związków, na bazie której możliwe było złożenie zgłoszenia patentowego, a w konsekwencji uzyskanie praw wyłącznych do sprzedaży związków.

Plan badawczy postanowiłam zrealizować poprzez syntezę emiterów typu donor-akceptor z wykorzystaniem opisanych w literaturze części elektronodonorowych oraz części elektronoakceptorowych, aby możliwym było ocenienie wprowadzonych modyfikacji. Dla pierwszej grupy – związków zawierających w strukturze grupy 9-fenylo-9*H*-fluorenylowe – zaplanowałam wykorzystanie czterech najczęściej stosowanych amin (**17**, **32**, **30**, **33**). Dla drugiej grupy – pochodnych 10,15-dihydro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolu – postanowiłam wykorzystać trzy *n*-alkilowe podstawniki otrzymując cząsteczki pełniące funkcję elektronodonorową oraz dwie struktury akceptorowe. W następnych krokach zaplanowałam badania właściwości termicznych, elektrochemicznych oraz fotofizycznych zsyntetyzowanych związków, aby ocenić wydajność procesu TADF otrzymanych cząsteczek. W ostatnim kroku najbardziej obiecujące związki planowałam wykorzystać jako warstwy emisyjne w diodach oraz zbadać ich właściwości w urządzeniach.

Szczegółowy zakres pracy obejmował:

1. Syntezę związków organicznych, potwierdzenie ich struktury oraz czystości z wykorzystaniem technik, takich jak spektroskopia NMR, analiza elementarna, wysokosprawna chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas (HPLC-MS).
2. Ocenę właściwości:

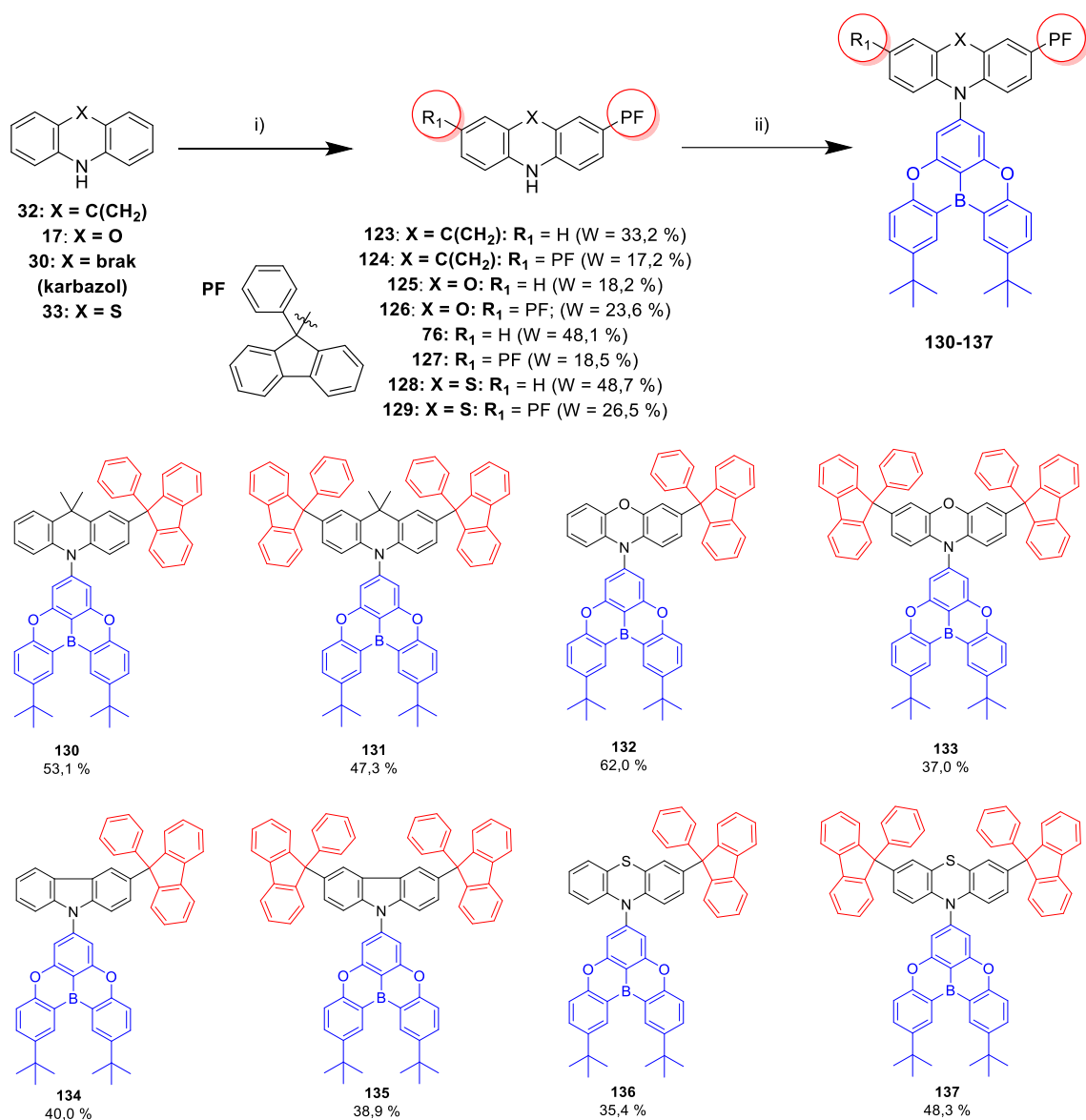
- termicznych z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), analizy termograwimetrycznej,
 - elektrochemicznych metodą woltamperometrii cyklicznej,
 - fotoluminescencyjnych, wykonanie widma absorpcji i emisji w temperaturze pokojowej w roztworze i w cienkiej warstwie, wyznaczenie parametru FWHM, zarejestrowanie widma emisji w temperaturze 77 K, wyznaczenie parametru ΔE_{ST} , spektroskopowych pomiarów czasowo-rozdzielczych, wyznaczenie czasów życia fluorescencji oraz wydajności kwantowej fotoluminescencji.
3. Wytworzenie diod elektroluminescencyjnych metodą naparowywania w próżni oraz zbadanie ich charakterystyki prądowo-napięciowej:
- wartości maksimum długość fali pasma elektroluminescencji (EL_{max}) oraz FWHM z pomiarów widma elektroluminescencji,
 - maksymalnej wartości EQE, wartości EQE przy luminancji 5000 cd/m² i 1000 cd/m² oraz wykresu EQE (%) vs. luminancja (cd/m²),
 - maksymalnej wartości CE, wartości CE przy luminancji 5000 cd/m² i 1000 cd/m² oraz wykresu gęstość prądu (mA/cm²) vs. napięcie (V).

3.2. Emitery TADF na bazie donora, który zawiera jednostkę 9-fenilo-9*H*-fluorenylową

W ramach pracy doktorskiej zsyntetyzowałam osiem związków małocząsteczkowych zawierających w części elektronodonorowej podstawnik 9-fenilo-9*H*-fluorenylowy. Otrzymane cząsteczki stanowią klasyczny układ typu donor-akceptor, w którym jako część elektronoakceptorową wykorzystałam 2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**40**) ze względu na wspomniane w podrozdziale 2.3 właściwości. Jako części elektronodonorowe wybrałam podstawowe aminy heterocykliczne (**17**, **30**, **32**, **33**), które poddałam modyfikacji w pozycjach *para* w stosunku do atomu azotu (Rysunek 29). Cztery spośród otrzymanych związków posiadały jedną grupę 9-fenilo-9*H*-fluorenylową, a cztery pozostałe były dwupodstawionymi pochodnymi. Po przebadaniu w roztworze i w cienkim filmie właściwości fotofizycznych, część związków została skierowana do dalszych badań – wytworzenia diod fluorescencyjnych.

3.2.1. Synteza, charakterystyka strukturalna oraz właściwości termiczne

Synteza emiterów TADF (**130-137**) została przeprowadzona w dwóch etapach (Rysunek 29). W pierwszym etapie wykorzystano reakcję Friedela-Craftsa katalizowaną $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ pomiędzy trzeciorzędowym alkoholem (9-fenilo-9*H*-fluoren-9-olem – **82**) a aminami aromatycznymi (**17**, **32**, **30**, **33**) zgodnie z procedurą zawartą w literaturze⁵⁸. Podczas tego etapu, w wyniku przeprowadzenia jednej reakcji, otrzymałam dwie aminy – monopodstawione (**76**, **123**, **125**, **128**) i dipodstawione pochodne (**124**, **126**, **128**, **130**). Etap ten charakteryzował się umiarkowaną selektywnością, ale dzięki temu uzyskałam szybki dostęp do pochodnych mono- i dipodstawionych, które były wymagane w kolejnych etapach syntezy. Wydajności reakcji wahały się w przedziale 17,2-48,7 %. Należy jednak pamiętać, że w wyniku optymalizacji reakcji z uwzględnieniem wielokrotności podstawienia możliwe jest osiągnięcie lepszych wydajności dla tej reakcji. W przypadku karbazolu – **76** i **127** – zastosowanie nadmiaru **82** (2,0 równoważniki w stosunku do substratu) i $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2,2 równoważniki w stosunku do substratu) spowodowało zmianę wydajności dla **76** z 48,2 % na 59,0 %, a dla **127** – z 18,5 % do 82,7 %.



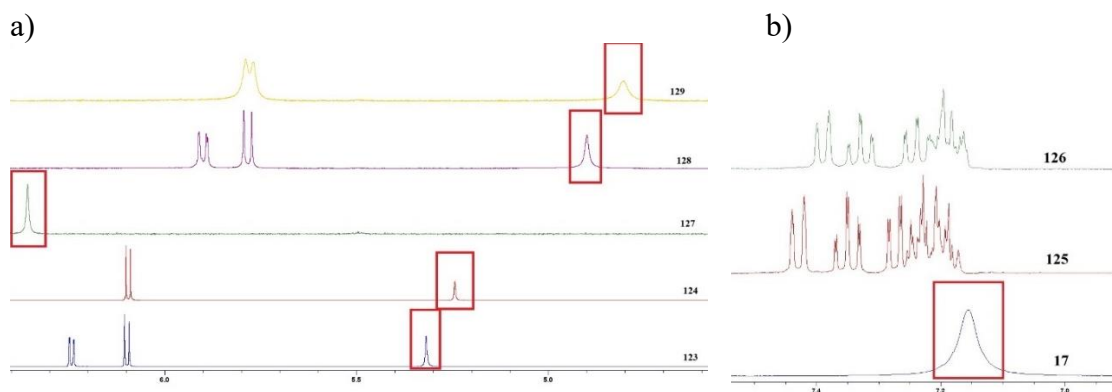
Rysunek 29. Schemat otrzymywania związków **130-137**. Warunki: i) **82**, BF₃·Et₂O, DCM, RT; ii) **47**, Pd₂(dba)₃, [(*t*-Bu₃PH)BF₄], *t*-BuONa, toluen, 100 °C

Drugi etap to reakcja sprzęgania Buchwalda-Hartwiga z wytworzeniem wiązania węgiel-azot pomiędzy częściami akceptorową i donorową emitera. Jako układ katalityczny zastosowałam powszechnie używane tris(dibenzylidenoacetono)dipallad(0) – Pd₂(dba)₃, sól fosfoniową – [(*t*-Bu₃PH)BF₄] w ilościach, odpowiednio, 5 mol% i 10 mol% w przeliczeniu na bromopochodną oraz zasadę *t*-BuONa. Reakcje monitorowano przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej. Już po około godzinie dla każdej reakcji zaobserwowano zanik substratu **47**. Wydajności tego etapu wahały się w przedziale 35,4-62,0 %. Możliwa byłaby też synteza, w której pierwszym etapem byłoby sprzęganie z wytworzeniem wiązania C-N, a następnie reakcja Friedela-

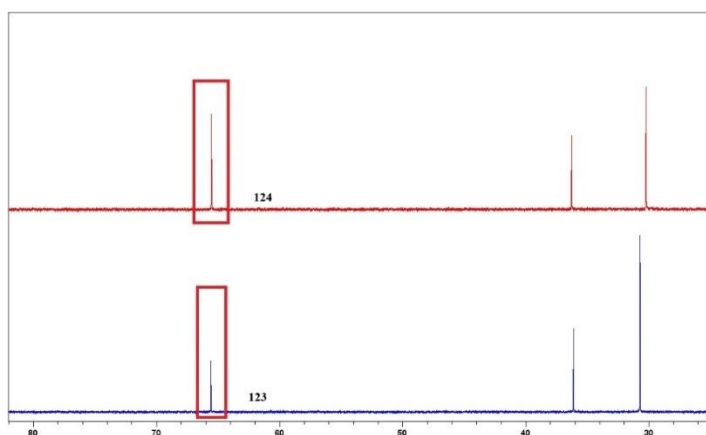
Craftsa^{48,53}. Jednakże biorąc pod uwagę występujące często problemy z rozpuszczalnością pochodnych 2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracenu oraz możliwość otrzymania dwóch pochodnych amin, zdecydowałam się na odwrotną kolejność etapów.

W przypadku związków do zastosowań w optoelektronice bardzo istotna jest ich czystość. Jeśli chodzi o proste testy może być ona na poziomie 99,0 %, natomiast jeśli materiały mają zostać zastosowane w produkcji masowej, czystość musi być na poziomie 99,95 %. Dlatego też tak istotne jest określenie nie tylko czystości materiałów, ale również profilu zanieczyszczeń, który powinien być odtwarzalny w każdej serii produkcji. Dodatkowo trudnością w określeniu czystości materiałów emisyjnych jest ich rozpuszczalność. Uwzględniając konieczność zsyntetyzowania termicznie stabilnych związków, ich rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach organicznych jest słaba, co wiąże się z zaburzonymi wynikami dotyczącymi czystości materiałów.

Czystość amin z pierwszego etapu była określona na podstawie widm ¹H NMR oraz analiz HPLC. Próbkę do analiz ¹H NMR były przygotowane poprzez rozpuszczenie ich w benzenie-*d*₆ bądź też w THF-*d*₈. Wolny proton grupy -NH powinien dawać charakterystyczny sygnał poszerzonego singletu. W przypadku próbek rozpuszczonych w deuterowanym benzenie sygnały te znajdowały się w przedziale 6,39-4,80 ppm (Rysunek 30a). Dla deuterowanego THF w przypadku pochodnej karbazolu **76** sygnał znajdował się przy 10,23 ppm. W przypadku pochodnych fenoksazyny (**125** i **126**), nie udało się znaleźć charakterystycznych pików dla protonu grupy -NH, które pokryły się z innymi sygnałami w przedziale 7,30-7,10 ppm (dla związku **17** charakterystyczny poszerzony sygnał na widma NMR w THF-*d*₈ znajduje się przy 7,18 ppm) (Rysunek 30b). Wykonano również widma ¹³C NMR oraz analizę elementarną. Na widmach ¹³C NMR dla wszystkich próbek zaobserwowano sygnał przy ok. 65 ppm, który świadczy o obecności atomu węgla sp³ grupy 9-fenilo-9*H*-fluorenylowej (Rysunek 31). Wyniki analiz elementarnych są zgodne z teoretycznie obliczonymi wartościami.



Rysunek 30. Fragmenty widm ^1H NMR amin (**76**, **123-129**) z zaznaczonymi przesunięciami chemicznymi sygnałów pochodzących od protonu grupy $-\text{NH}$: a) dla próbek przygotowanym w benzenie- d_6 , b) dla próbek przygotowanym w THF- d_8 i wzorca (**17**)



Rysunek 31. Fragmenty widm ^{13}C NMR amin (**123** i **124**) z zaznaczonymi przesunięciami chemicznymi sygnałów pochodzących od atomu węgla sp^3 grupy 9-fenylo-9H-fluorenylowej

W celu oczyszczenia związków zastosowano chromatografię kolumnową z żelem krzemionkowym oraz dodatkowo wykorzystano przemywanie na gorąco różnymi rozpuszczalnikami organicznymi bądź też mieszaninami rozpuszczalników. Związki, na bazie których zostały wytworzone urządzenia (**130-133**), zostały dodatkowo przesublimowane w celu usunięcia rozpuszczalników czy też ewentualnych pozostałości katalizatora. Najczęściej proces sublimacji wykonuje się kilkakrotnie. Jednakże wykorzystanie tego oczyszczania powoduje spadek wydajności otrzymywania materiałów o wysokiej czystości. Dla związków (**130-137**) czystość określano wykorzystując spektroskopię ^1H NMR oraz wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) w odwróconym układzie faz (H_2O /acetoniryl). Ze względu na stosunkowo

niepolarną naturę otrzymanych związków (**130-137**) oraz dużą masę cząsteczkową (dla monopodstawionych pochodnych około 800 Da, dla dipodstawionych – ok. 1050 Da) dobranie odpowiednich warunków analiz HPLC było utrudnione. Tylko w przypadku monopodstawionych związków (**130, 132, 134, 136**) udało się wykonać takie analizy otrzymując dobrej jakości chromatogram rejestrowany przy długości fali 254 nm z poprawnie wykształconych pikami. Wykonano również widma ^{13}C NMR i analizę elementarną. Na widmach ^{13}C NMR znajdują się charakterystyczne sygnały przy ok. 65 ppm świadczące o obecności atomu węgla o hybrydyzacji sp^3 w części donorowej (podobnie jak w przypadku związków **123** i **124** - Rysunek 31). Wyniki analiz elementarnych są zgodne z teoretycznie obliczonymi wartościami.

Właściwości termiczne emiterów mają bardzo duży wpływ na trwałość i stabilność wytwarzanych urządzeń^{31,59}. Szczególnie istotnym parametrem wpływającym na czas życia urządzeń jest temperatura zeszklenia (T_g). W wyniku przepływu prądu przez urządzenie następuje lokalny wzrost temperatury w diodzie. W warstwie złożonej z materiału o niskiej temperaturze zeszklenia w wyniku wzrostu temperatury może nastąpić przemieszczenie się cząsteczek wewnątrz warstwy. Proces ten wpływa negatywnie również na warstwy sąsiadujące. Ostatecznie prowadzi to do zmniejszenia wydajności energetycznej i prądowej urządzeń⁶⁰. Jednocześnie temperatura zeszklenia jest parametrem, który przysparza często problemów, jeśli chodzi o jej wyznaczenie. Przyczyn takich trudności należy dopatrywać się w warunkach przeprowadzenia analiz, ale również zbyt zbliżone wartości temperatur zeszklenia, topnienia i rozkładu mogą utrudniać wyznaczenie wartości T_g ⁶¹.

Tabela 8. Właściwości termiczne związków **130-137**

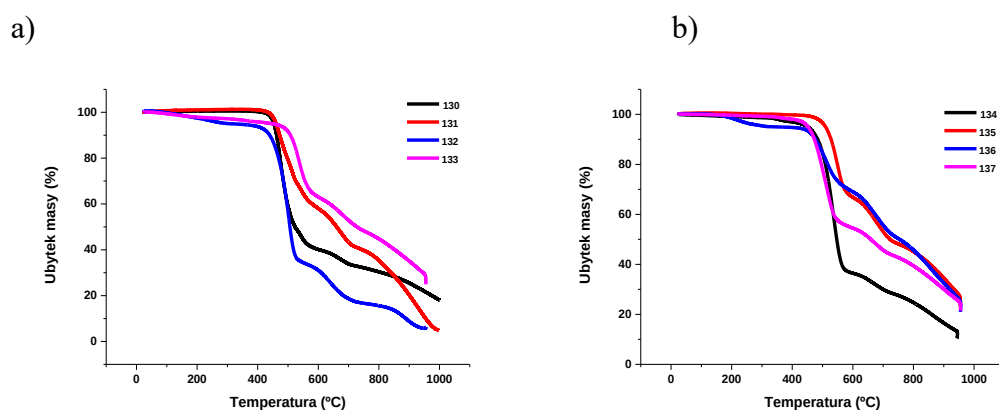
Emiter	T _{top} ^{a)}	T _g ^{b)}	T _k ^{c)}	T _d ^{d)}
130	324 °C 332-333 ^{e)} °C	172 °C	240 °C	452 °C
131	372 °C 352-354 ^{e)} °C	212 °C	272 °C	460 °C
132	316 °C 310-312 ^{e)} °C	169 °C	n/a	370 °C
133	> 400 ^{e)} °C	n/a	n/a	445 °C
134	306 °C 317-318 ^{e)} °C	186 °C	n/a	452 °C
135	> 400 ^{e)} °C	79 °C	n/a	509 °C
136	276 °C 305-306 ^{e)} °C	204 °C	n/a	432 °C
137	376 °C 383-384 ^{e)} °C	188 °C	n/a	452 °C

^{a)} Temperatura topnienia wyznaczona z pierwszego grzania – metoda DSC, ^{b)} temperatura zeszklenia wyznaczona z drugiego lub trzeciego grzania – metoda DSC, ^{c)} temperatura krystalizacji wyznaczona z drugiego grzania – metoda DSC, ^{d)} temperatura rozkładu wyznaczona jako 5% ubytku masy wyznaczona metodą TGA, ^{e)} Temperatura topnienia wyznaczona przy użyciu automatycznego miernika temperatury topnienia. n/a – brak danych.

Temperatury topnienia zostały wyznaczone dla związków **130-137** dwiema metodami – przy użyciu automatycznego miernika temperatur przedstawione jako zakres temperatur oraz z 1. obiegu grzania termogramów DSC jako wartości punktowej. Dla związków zawierających jedną grupę 9-fenylo-9*H*-fluorenylową (**130, 132, 134, 136**) T_{top} wahają się w zakresie 276-324 °C (DSC) oraz od 305-306 do 332-333 °C (miernik automatyczny), a dla związków dipodstawionych (**131, 133, 135, 137**) – od 352-354 – aż do ponad 400 °C (miernik automatyczny). Wprowadzenie drugiej grupy 9-fenylo-9*H*-fluorenylowej do cząsteczek emitera powoduje wzrost temperatury topnienia cząsteczki, przy czym w przypadku podwójnego podstawienia rozpiętość temperaturowa pomiędzy związkami jest większa niż w przypadku monopodstawionych. Temperatury zeszklenia

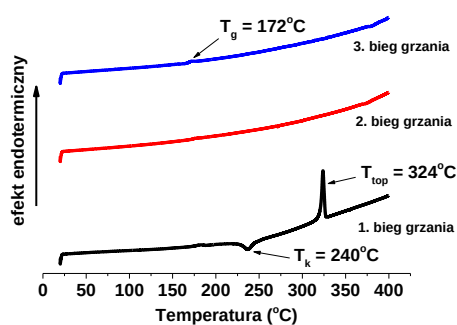
zostały odczytane z 2. lub 3. obiegu grzania termogramów DSC. Dla związku **133** nie udało się wyznaczyć tego parametru. Zakres temperatur waha się od 79 °C dla dipodstawionej pochodnej karbazolu (**135**) do 212 °C dla dipodstawionej pochodnej – **131**.

Temperaturę rozkładu określono jako 5 % ubytku masy podczas analizy termogravimetrycznej. Dla związków **130-137** wahają się one w przedziale 370-509 °C, przy czym temperatura rozkładu dla związku **132** znacząco odstaje od wyników dla pozostałych emiterów. W tabeli 5. zamieszczona została temperatura rozkładu (423 °C) związku **51**, która stanowi podstawę analizy zmiany tego parametru dla związków **132** i **133**. Jest ona wyższa niż temperatura wyznaczona dla monopochodnej **132**, co jest niezgodne z założeniem, że wprowadzenie grup 9-fenilo-9*H*-fluorenylowych zwiększa stabilność związków. W tabeli 5. zamieszczona została również wartość T_d dla związku **52** (328,7 °C), który stanowi związek wyjściowy dla **130** i **131**, dla których temperatury rozkładu wyniosły odpowiednio 452 i 460 °C, co zgadza się z teorią. W pozostałych przypadkach tendencja zwiększenia stabilności termicznej w wyniku wprowadzenia kolejnej jednostki 9-fenilo-9*H*-fluorenylowej jest zachowana w związku z tym jest możliwym, że wynik dla związku **132** jest zafałszowany, co może wynikać, np. z obecności rozpuszczalników w próbce. Najbardziej stabilne termicznie związki spośród zsyntetyzowanych pochodnych stanowią związki oparte o pochodne karbazolu (**134** i **135**).

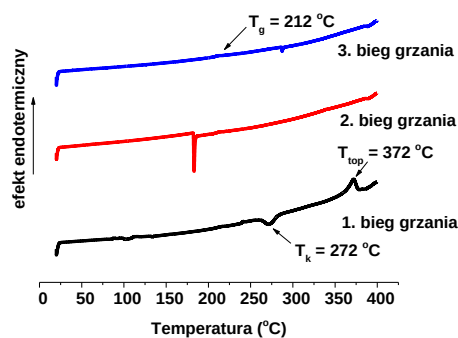


Rysunek 32. Krzywe TGA dla związków: a) **130-133**, b) **134-137**

a)



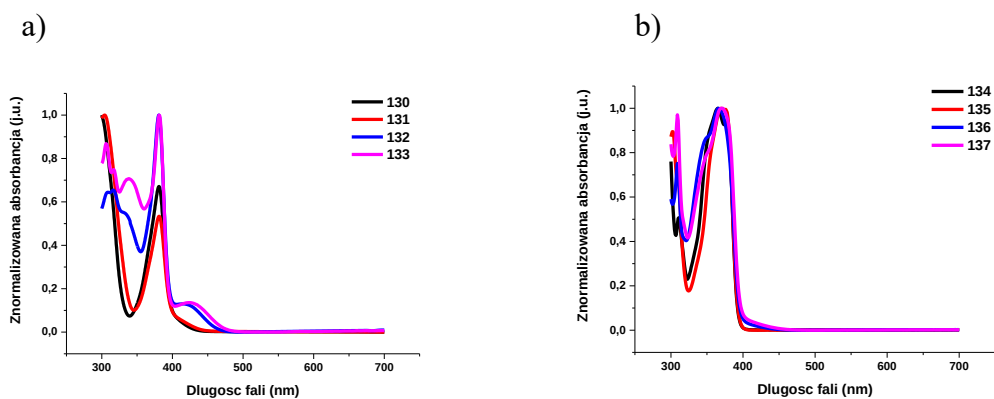
b)



Rysunek 33. Termogramy DSC dla związków a) **130**, b) **131**

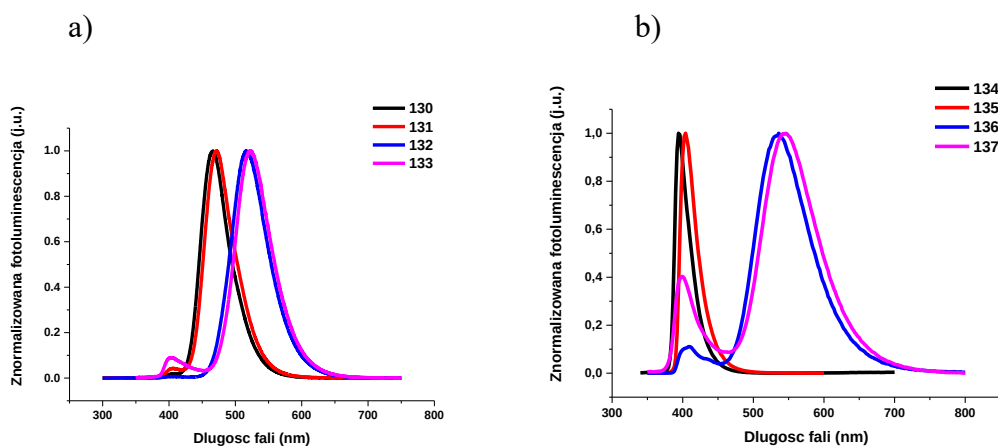
3.2.2. Właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne

Właściwości fotofizyczne związków **130-137** zostały przebadane w roztworze. Maksima absorpcji emiterów znajdowały się w przedziale 365-381 nm. W przypadku związków **130** i **131** można zauważyć intensywną absorpcję w zakresie poniżej 350 nm, która jest związana z przejściem $\pi-\pi^*$ w obrębie części donorowych i akceptorowych cząsteczki oraz pasmo absorpcyjne o niższej intensywności w zakresie 350-400 nm związane z przejściem CT (Rysunek 34a). Dla związków **132** i **133** dominuje pasmo absorpcyjne w zakresie 350-450 nm za co odpowiadają przejścia CT oraz przejścia $n-\pi^*$ (320-350 nm), ale istotną rolę pełnią również przejścia $\pi-\pi^*$ (poniżej 350 nm). W przypadku związków **134-137** możemy wyróżnić dwa pasma absorpcyjne: poniżej 320 nm oraz pomiędzy 320 a 400 nm, przy czym za pasmo absorpcyjne poniżej 320 nm odpowiedzialne są przejścia $\pi-\pi^*$, a za pasmo w zakresie 320-400 nm - przejścia CT w obrębie cząsteczki emitery (Rysunek 34b). Dodatkowo silny charakter przejść z przeniesieniem ładunku został potwierdzony występowaniem efektu solwatochromowego opisanego w dalszej części pracy. Z widm absorpcyjnych, a dokładnie z początku ich pasm absorpcyjnych, zostały wyznaczone wartości przerwy energetycznej (E_g), którą wykorzystano do obliczenia energii orbitali HOMO i LUMO (Tabela 9).

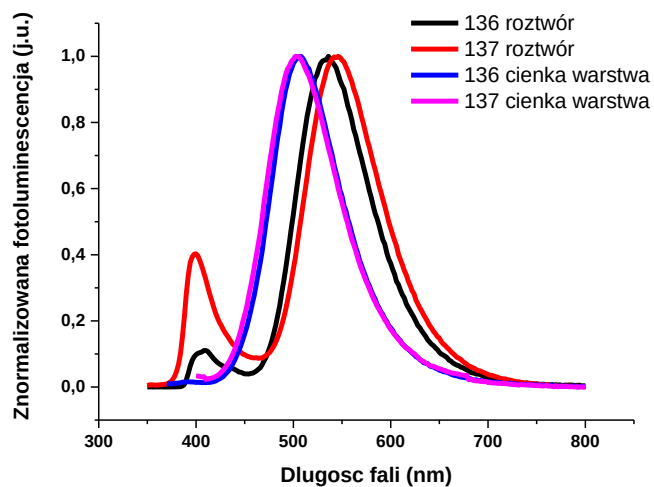


Rysunek 34. Widma absorpcji związków **130-137** w toluenie

Widma emisyjne związków **130-137** zmierzone w temperaturze pokojowej zostały przedstawione na rysunku 35.



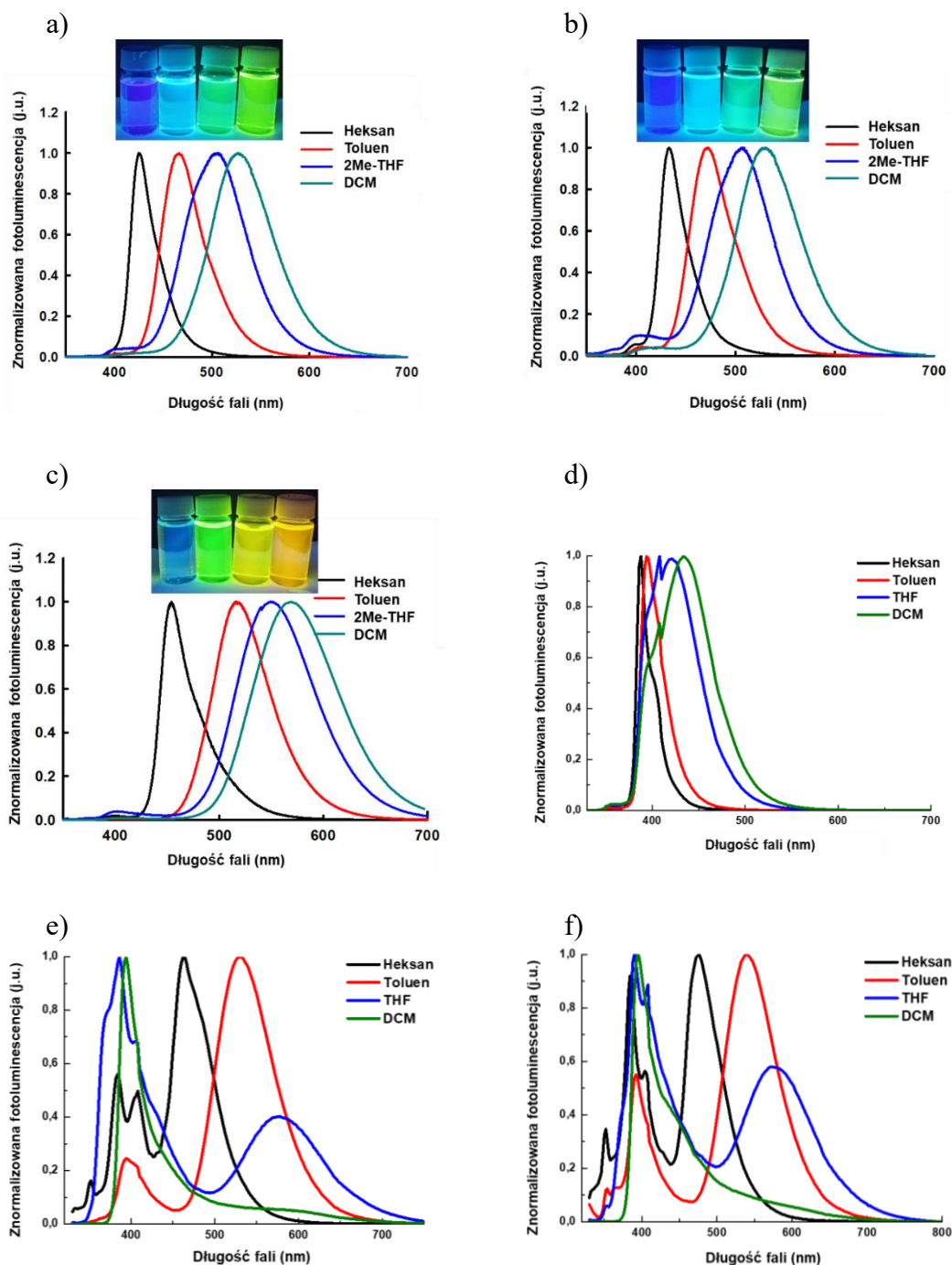
Rysunek 35. Widma emisji związków **130-137** w toluenie



Rysunek 36. Widma emisji związków **136 i 137** w toluenie oraz w cienkiej warstwie

Maksima emisji tych związków znajdują się w przedziale 396-546 nm, przy czym najkrótszymi λ_{PL} charakteryzują się pochodne karbazolu (**134** i **135**), następnie w rejonie niebieskiej emisji znajdują się pochodne DMAC-u (**130** i **131**), a promieniowaniem w zakresie zielonym (od niebiesko-zielonego do żółtozielonego) charakteryzują się pochodne fenoksazyny (**132** i **133**) oraz fenotiazyny (**136** i **137**). Wprowadzenie grup 9-fenyl-9H-fluorenylowych do cząsteczki powoduje niewielkie przesunięcie batochromowe, co jest zgodne z założeniami z części literaturowej. Wartości szerokości połówkowej widm emisyjnych rosną zgodnie z szeregiem: pochodne karbazolu **134** i **135** (25 nm, 31 nm), DMAC-u **130** i **131** (50 nm, 52 nm), fenoksazyny **132** i **133** (63 nm) i fenotiazyny **136** i **137** (86 nm), co prawdopodobnie łączy się ze zwiększoną podatnością cząsteczek w stanie wzbudzonym do relaksacji strukturalnej⁶². Związki **136** i **137** oprócz silnej emisji o maksimum, odpowiednio 536 i 546 nm, posiadały drugie pasmo emisji przy około 400 nm. Przyczyną występowania dwóch pasm emisyjnych jest obecność w roztworach dwóch konformerów związku zawierającego w swojej strukturze fenotiazynę (**33**) jako wynik różnicy w długościach wiązań C-N i C-S w cząsteczce, co potwierdzają doniesienia literaturowe⁶³. W przypadku tych dwóch konformerów, tylko jeden z nich może wykazywać właściwości TADF. W celu potwierdzenia spostrzeżenia o konformerach zarejestrowano widma emisji **136** i **137** w niedomieszkowanych cienkich warstwach. Na rysunku 36 porównano widma zarejestrowane w roztworze i w cienkiej warstwie i zauważono, że po wytworzeniu filmów drugie pasmo emisyjne zanika, co potwierdza występowanie konformerów związków **136** i **137** w roztworze.

Dla związków **130-137** sprawdzono wpływ polarności rozpuszczalnika na emisję promieniowania. Sporządzono roztwory w czterech różnych rozpuszczalnikach: *n*-heksanie, toluenie, 2-metylotetrahydrofuranie oraz dichlorometanie dla związków **130-133** i *n*-heksanie, toluenie, tetrahydrofuranie oraz dichlorometanie dla związków **134-137**. Znormalizowane wartości polarności dla tych rozpuszczalników wynoszą: *n*-heksan – 0,009, toluen – 0,099, 2Me-THF – 0,136, THF – 0,207 oraz DCM – 0,309⁶⁴. Dla wszystkich przebadanych związków zaobserwowano pozytywny efekt solwatochromowy – batochromizm, czyli przesunięcie maksimum emisji w kierunku dłuższych fal. Wiąże się to ze zmianą momentu dipolowego cząsteczek po wzbudzeniu. Podczas przejścia elektronowego wzrost momentu dipolowego rozpuszczalnika, powoduje występowanie dodatniego efektu solwatochromowego.



Rysunek 37. Widma emisji związków w różnych rozpuszczalnikach: a) **130**, b) **131**, c) **132**, d) **134**, g) **136**, h) **137**

Porównując efekt solwatochromowy związków **130** oraz **131**, wprowadzenie drugiej grupy 9-fenyl-9*H*-fluorenylowej do cząsteczki powoduje zmniejszenie się różnicy w λ_{PL} pomiędzy najmniej polarnym i najbardziej polarnym rozpuszczalnikiem z 102 nm do 97 nm (Rysunek 37a i 37b). Dla związków **132-135** występuje podobny efekt solwatochromowy, jednakże w przypadku pochodnych fenoksazyny (**132** – Rysunek 37c

i **133**) różnica maksimum emisji pomiędzy najmniej i najbardziej polarnymi rozpuszczalnikami wynosi około 150 nm, a dla pochodnych karbazolu (**134 i 135** – Rysunek 37d) różnica ta wynosi około 70 nm. Wzrost tej różnicy świadczy o zmianie charakteru wewnątrzcząsteczkowych przejść elektronowych. W przypadku pochodnych fenotiazyny (**136 i 137** – Rysunek 37e i 37f) obserwujemy pozytywny efekt solwatochromowy dla jednego z pasm, gdzie różnica pomiędzy najmniej polarnym i najbardziej niepolarnym rozpuszczalnikiem to około 200 nm. Jednakże wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika intensywność tego pasma maleje, natomiast wzrasta intensywność emisji pasma o maksymalnej długości fali około 400 nm. Na tej podstawie możemy wnioskować, że jeden z konformerów wykazuje silny charakter CT, a absorpcja drugiego związana jest silniej z przejściami $\pi-\pi^*$ w obrębie części donorowych i akceptorowych cząsteczek.

Wartości przerwy energetycznej ΔE_{ST} obliczono na podstawie różnicy wartości energii S_1 i T_1 oszacowanych, odpowiednio z początku widma fotoluminescencji w temperaturze pokojowej oraz widma fosforescencji w temperaturze 77 K – Rysunek 38. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 40. oraz w tabeli 9. Mała wartość tego parametru ($< 0,1$ eV) jest jednym z kryteriów oceny potencjału cząsteczek do wykazywania zjawiska TADF. Różnica pomiędzy stanami S_1 i T_1 wpływa na wartość stałej szybkości RISC zgodnie z równaniem

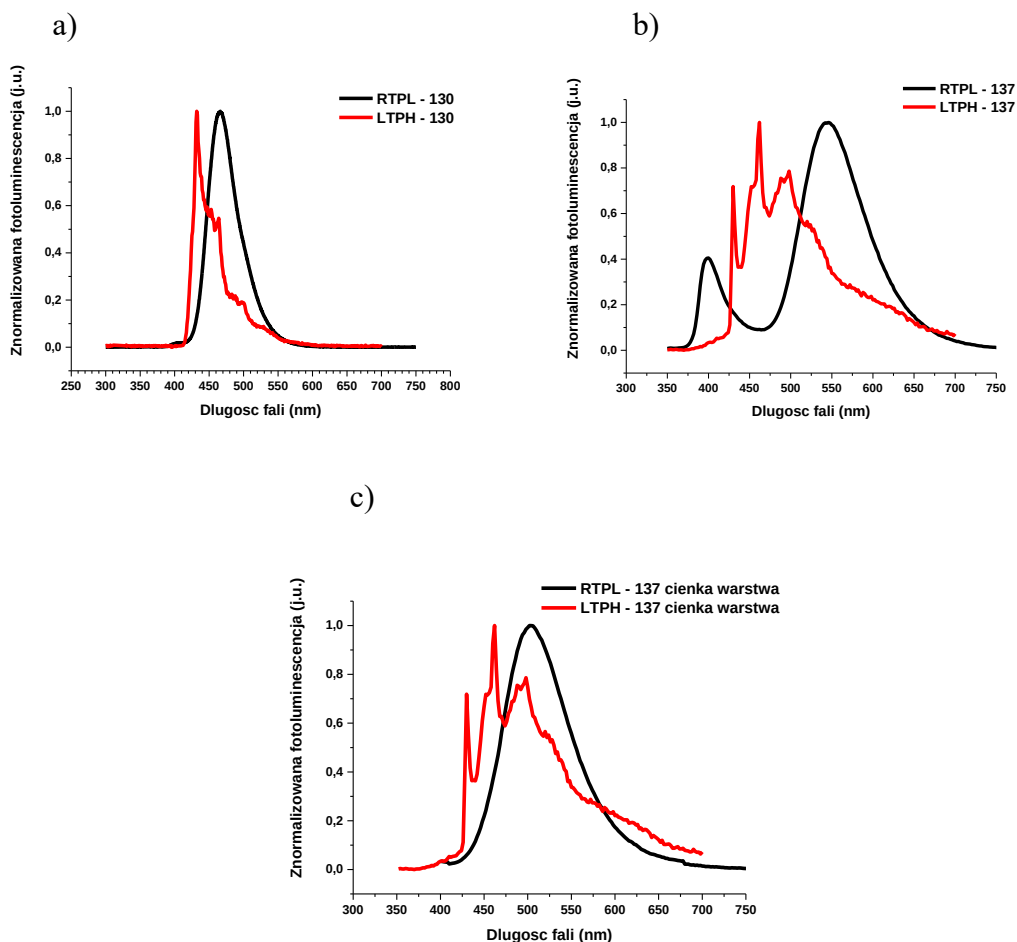
$$k_{RISC} \sim A \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right), (1)$$

gdzie a – współczynnik uwzględniający stałą sprzęgania spinowo-orbitalnego (H_{SO}), k_B – stała Boltzmana, T – temperatura.

Im mniejsza wartość ΔE_{ST} , tym większa stała szybkości procesu odwróconego przejścia międzysystemowego, co skutkuje efektywniejszym procesem emisji na drodze opóźnionej fluorescencji.

Dla związków **130-133** wartość ΔE_{ST} wyniosła odpowiednio 0,08, 0,06, 0,09 oraz 0,03 eV, co wskazuje na właściwości TADF cząsteczek. W przypadku pochodnych karbazolu **134 i 135**, wartości ΔE_{ST} wyniosły odpowiednio 0,37 i 0,30 eV, co teoretycznie nie kwalifikowałoby tych związków jako związków wykazujących właściwości TADF. Jednakże zgodnie z równaniem 1, wartość ΔE_{ST} nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na właściwości TADF związku, dlatego też postanowiono przebadac

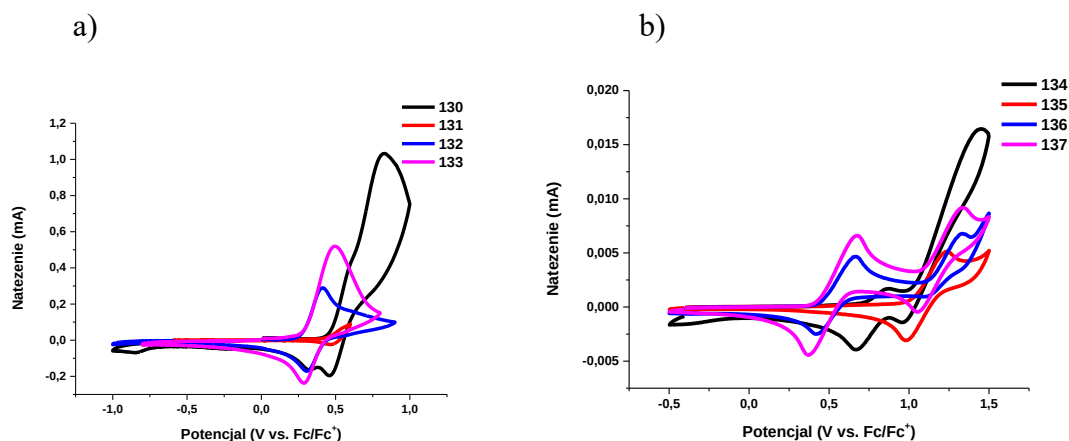
cząsteczki pod kątem tych właściwości. Wyznaczenie różnicy pomiędzy energią S_1 i T_1 dla **136** i **137** w roztworze pozwoliło na otrzymanie wartości odpowiednio 0,38 i 0,32 eV. Biorąc pod uwagę istnienie dwóch konformerów w roztworze toluenu na widmach emisyjnych, gdzie jeden z nich nie wykazuje właściwości TADF, przeprowadzono badania dla **136** i **137** w postaci cienkich warstw. Otrzymano odpowiednio wyniki 0,03 i 0,04 eV, co świadczy o bardzo sprawnym procesie odwróconego przejścia międzysystemowego.



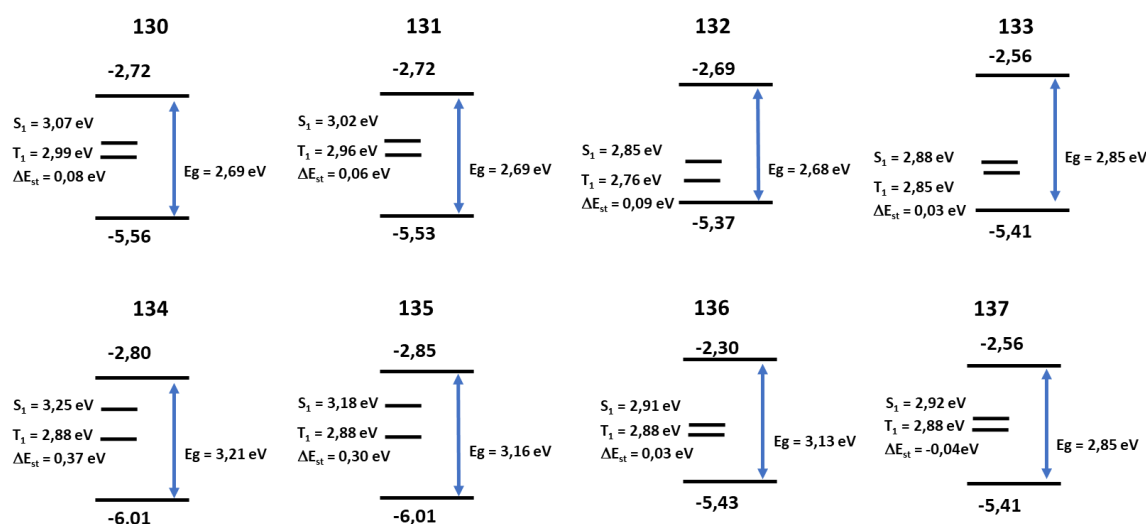
Rysunek 38. Widma emisji związków **130** (a) i **137** (b) w roztworze, c) w cienkiej warstwie): RTPL – fotoluminescencji w temperaturze pokojowej oraz LTPH – fosforescencji w niskiej temperaturze 77 K

Badanie właściwości elektrochemicznych związków **130-137** wykonano w oparciu o metodę woltamperometrii cyklicznej - Rysunek 39. Zauważono, że wszystkie związki ulegają utlenieniu. Na podstawie wyników woltamperometrii cyklicznej oraz wartości przerwy energetycznej (E_g) oszacowano wartości energii orbitali HOMO i LUMO – wyniki zebrano w tabeli 10. oraz na rysunku 40. Dla związków **130**, **131** oraz **136** i **137**

zauważono, że wprowadzenie grup 9-fenylo-9*H*-fluorenylowych spowodowało zmianę energii orbitali HOMO. Na diagramie energetycznym są one położone wyżej, co wiąże się ze zwiększeniem właściwości elektronodonorowych części donorowej. Dla pochodnych karbazolu (**134** i **135**) nie zauważono zmiany, a dla **132** i **133** orbital HOMO znalazł się głębiej na diagramie energetycznym po wprowadzeniu drugiej grupy 9-fenylo-9*H*-fluorenylowej. Przyczyną otrzymania wyników niezgodnych z tendencją, mogą być trudności w doborze warunków przeprowadzenia tych badań. Za takim wnioskiem mogą świadczyć, zgodne z założeniami teoretycznymi, wartości energii orbitali HOMO dla fenoksazyny (**17**) i fenotiazyny (**33**), które wynoszą, odpowiednio, -4,68 oraz -4,67 eV. Można więc wnioskować, że efekt wprowadzenia grup 9-fenylo-9*H*-fluorenylowych do cząsteczek dla par związków **132** i **133** oraz **136** i **137** powinien być podobny, czyli spowodować podwyższenie energii orbitalu HOMO. Określenie poziomów energetycznych orbitali HOMO i LUMO jest bardzo istotne ze względu na architekturę urządzeń w taki sposób, aby przepływ ładunków przez diodę był efektywny.

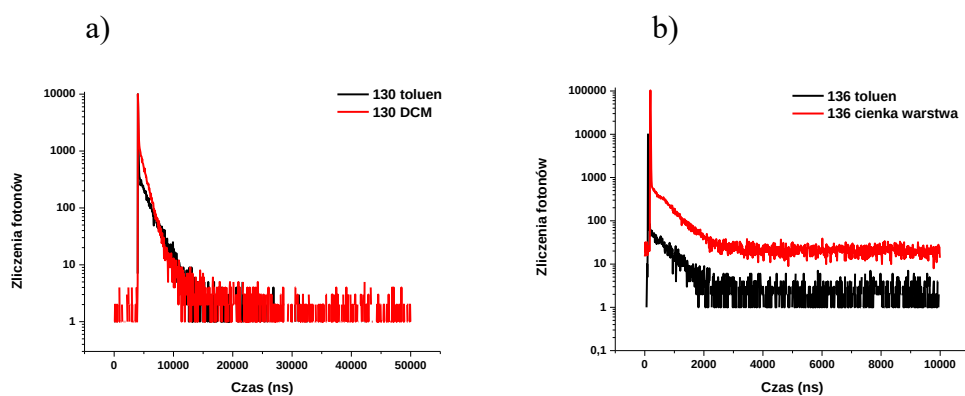


Rysunek 39. Woltamperogramy CV procesu utleniania związków **130-137**



Rysunek 40. Wartości poziomów energetycznych S₁ i T₁ oraz orbitali HOMO i LUMO w cząsteczkach **130-137**

W celu zweryfikowania właściwości TADF związków **130-137** wykonano pomiary fotoluminescencji czasowo-rozdzielczej (Tabela 9). Dla związków **130-133** pomiary przeprowadzono w roztworach toluenu i dichlorometanu, dla **134-135** – w toluenie, dla **136** i **137** – w toluenie i w cienkiej warstwie. Zaczynając od związków **134-135**, dla których wartości ΔE_{ST} osiągnęły wartości 0,30 i 0,37 eV, pomiary czasowo-rozdzielcze potwierdziły brak komponentu opóźnionego fluorescencji (τ_d), a co za tym idzie cząsteczki nie wykazują właściwości TADF. Dla związków **130-133** w toluenie część natychmiastowa czasu życia fluorescencji wyniosła kolejno 23,6, 16,2 26,5 oraz 35,0 ns, a część opóźniona – 1,67, 1,21, 0,67 oraz 0,76 μs. Tak krótkie czasy komponentu opóźnionego fluorescencji mogą wypłynąć pozytywnie na wydajności kwantowe diod wytworzonych w oparciu o te emitery. W przypadku środowiska polarnego – roztworu DCM – związki **130-133** wykazywały podobną tendencję, jeśli chodzi o czasy życia fluorescencji. Dla związków **136** i **137**, zarówno dla roztworów toluenu, jak i dla cienkich warstw otrzymano zbliżone wartości czasów życia fluorescencji, przy czym dla pochodnych fenotiazyny przebadanych w toluenie osiągnięto krótsze czasy życia części natychmiastowej fluorescencji niż dla związków **130-133**.



Rysunek 41. Krzywe zaniku fluorescencji dla **130** w toluenie i dichlorometanie oraz dla **136** w toluenie i w cienkiej warstwie

Tabela 9. Podsumowanie właściwości fotofizycznych związków **130-137**

Emiter	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}}$ [nm]	$\lambda_{\text{PL}}^{\text{a)}}$ [nm]	FWHM ^{a)} [nm]	$\tau_{\text{p}}^{\text{b)}}$ [ns]	$\tau_{\text{d}}^{\text{b)}}$ [μs]
130	381	467	50	23,6/ 31,7	1,67/ 1,02
131	381	471	52	16,2/ 30,5	1,21/ 0,98
132	381	517	63	26,5/ 15,4	0,67/ 0,86
133	381	521	63	35,0/ 1,35	0,76/ 0,83
134	365, 377	396	25	4/ -	-
135	369	404	31	4/ -	-
136	366	536 506 ^{c)}	86 84 ^{c)}	6,06 ^{a)} 8,43 ^{c)}	0,554 ^{a)} 1,78 ^{c)}
137	371	546 502 ^{c)}	86 86 ^{c)}	6,02 ^{a)} 6,29 ^{c)}	1,36 ^{a)} 1,08 ^{c)}

a) Pomiary wykonano w roztworze toluenu o stężeniu 10^{-5} mol/cm³, b) wyznaczono na podstawie krzywej zaniku fotoluminescencji w roztworze toluenu/dichlorometanu,

c) cienka warstwa, n/a – brak danych

Tabela 10. Podsumowanie właściwości elektrochemicznych związków **130-137**

Emiter	S ₁ /T ₁ ^{a)} [eV]	ΔE _{ST} ^{b)} [eV]	E _g ^{c)} [eV]	HOMO ^{d)} [eV]	LUMO ^{e)} [eV]
130	3,07/ 2,99	0,08	2,69	-5,56	-2,72
131	3,02/ 2,96	0,06	2,69	-5,53	-2,72
132	2,85/ 2,76	0,09	2,68	-5,37	-2,69
133	2,88/ 2,85	0,03	2,85	-5,41	-2,56
134	3,25/ 2,88	0,37	3,21	-6,01	-2,80
135	3,18/ 2,88	0,30	3,16	-6,01	-2,85
136	3,26/ 2,88	0,38	3,13	-5,43	-2,30
	2,91/ 2,88 ^{f)}	0,03 ^{f)}			
137	3,20/ 2,88	0,32	2,85	-5,41	-2,24
	2,92/ 2,88 ^{f)}	0,04 ^{f)}			

^{a)} Obliczono na podstawie widm fluorescencji i fosforescencji w roztworze toluenu,

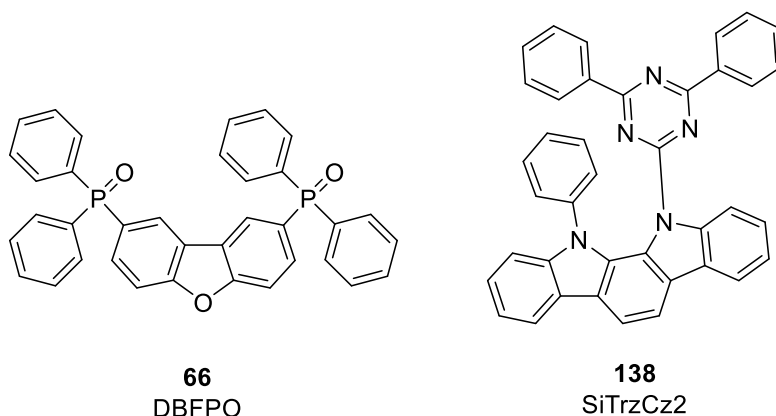
^{b)} ΔE_{ST} = S₁-T₁, ^{c)} wyznaczona na podstawie początku widma absorpcji, ^{d)} E_{HOMO} = -4,8 - (E_{ox}, - E_{1/2,Fe}) dla **130-133**, E_{HOMO} = -5,1 - (E_{ox}, - E_{1/2,Fe}) dla **134-137**, ^{e)} E_{LUMO} = E_g - E_{HOMO}; ^{f)} cienka warstwa, n/a – brak danych

W tabeli 11. zebrano wyniki pomiarów PLQY dla związków **130-137** uzyskanych z roztworu oraz z cienkiej warstwy. Dla par związków **130-135** zaobserwowano spadek wydajności fotoluminescencji po wprowadzeniu drugiej grupy 9-fenyl-9H-fluorenylowej. Za to w przypadku związków **136-137** możemy zaobserwować prawie trzykrotny wzrost wartości PLQY po wprowadzeniu kolejnej grupy 9-fenyl-9H-fluorenylowej. Dla czterech związków **130-133** zbadano PLQY w cienkich warstwach w układzie gość-gospodarz. Wartość PLQY dla związków **130** i **131** wyniosła kolejno 94,7 i 98,4 %. W przypadku związków **132** i **133**, PLQY zmalała z 69,9 % do 61,6 %. Przyczyną może być niedopasowanie energii wzbudzonego stanu trypletowego w układzie emiter-host. Wartość T₁ dla użytego do badań hosta **138** wynosi 2,79 eV⁶⁵. Wartości T₁ dla **132** i **133** wynoszą, kolejno, 2,76 i 2,85 eV. W związku z tym, transfer energii pomiędzy **138** a **133** jest utrudniony, co wpływa negatywnie na wydajność procesu emisji promieniowania.

Tabela 11. Wydajności fotoluminescencji (PLQY) związków **130-137**

Emiter	PLQY [%]	
	toluen ^{a)}	cienka warstwa
130	97,4	94,7 ^{b)}
131	94,4	98,4 ^{b)}
132	95,0	69,9 ^{c)}
133	92,3	61,6 ^{c)}
134	92,3	n/a
135	70,4	n/a
136	12,3	n/a
137	39,3	n/a

^{a)} Pomiar wykonano w roztworze toluenu o stężeniu 10^{-5} mol/cm³, ^{b)} 10 wt% emiter / **66**, ^{c)} 20 wt% emiter / **138**, n/a – brak danych

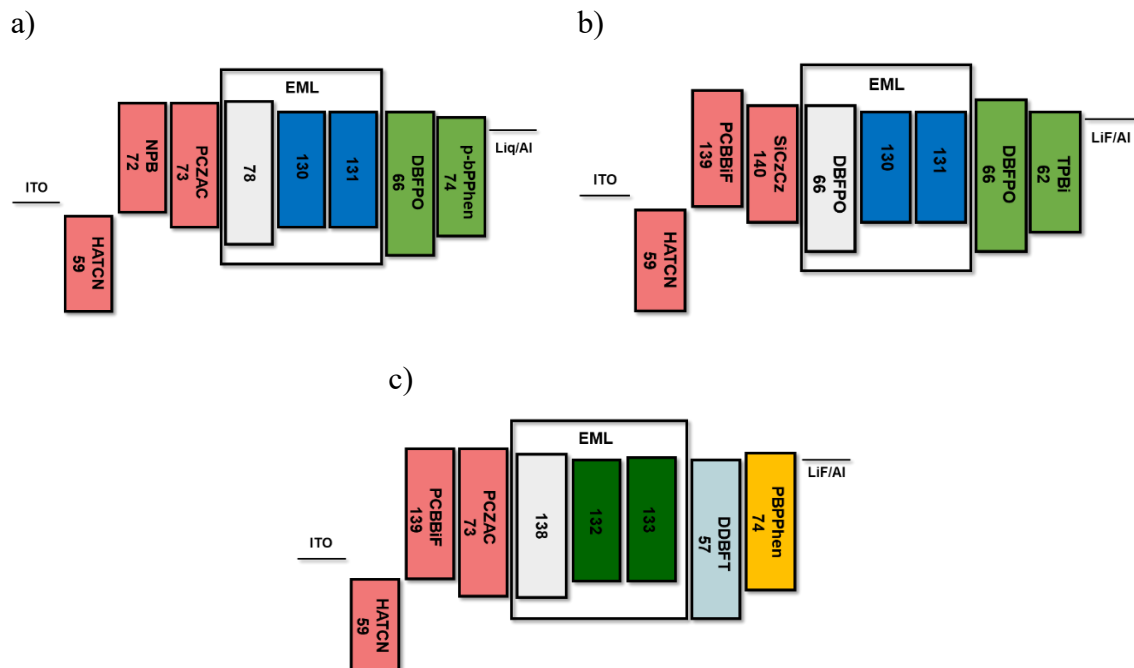


Rysunek 42. Struktury związków **66** oraz **138** wykorzystanych do pomiarów PLQY

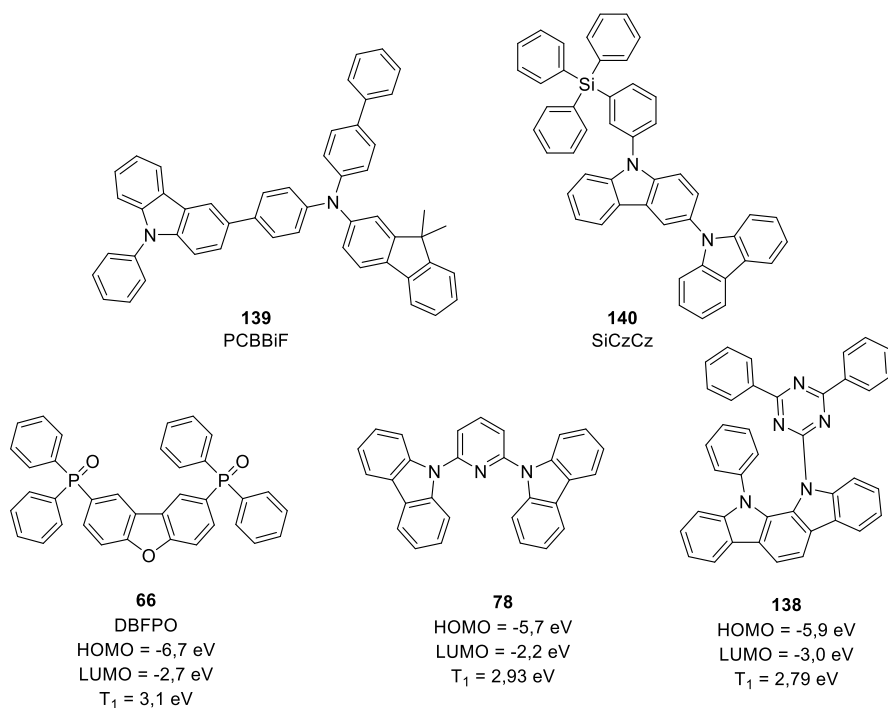
3.2.3. Właściwości elektroluminescencyjne

Bazując na wcześniej uzyskanych wynikach, a w szczególności właściwościach fotofizycznych oraz wartościach PLQY, do badań elektroluminescencyjnych wybrano związki **130-133**. Związki **130** i **131** w roztworze emitowały promieniowanie o długości ok. 460 nm, więc odpowiadające za emisję światła niebieskiego, natomiast związki **132** i **133** charakteryzowały się maksymalną emisją przy około 520 nm, czyli odpowiadają za emisję światła w kolorze zielonym. Na tej podstawie związki podzielono na dwie grupy i zaprojektowano dwa typy urządzeń (Rysunek 43). Poszczególne warstwy pełniły następujące funkcje w urządzeniu: ITO – anoda, HATCN **59** – HIL, NPB **72**, PCBBiF

139 – HTL, PCZAC **73**, SiCzCz **140** – EBL, **78**, DBFPO **66**, **138** – host, DBFPO **66**, DDBFT **57** – HBL, PBPhen **74**, TPBi **62** – ETL, Liq – Liq, LiF – EIL, Al – katoda.



Rysunek 43. Struktury urządzeń elektroluminescencyjnych: a) **130** oraz **131** / host **78**, b) **130** oraz **131** / host **66**, c) **132** oraz **133** / host **138**



Rysunek 44. Struktury związków **139** i **140** oraz hostów **66**, **78** i **138** wraz z wartościami poziomów energetycznych^{65–67}

Dla diod emitujących światło niebieskie postanowiono wykorzystać dwa różne związki jako hosty w warstwie emisyjnej – **66** i **78**. Host **66** ma znaczenie niższą energię orbitalu HOMO niż **78**, przez co przerwa energetyczna HOMO/LUMO osiąga wartość na tyle dużą, że **66** może skutecznie pełnić funkcję warstwy blokującej elektrony. Dodatkowo związek **66** ma bardziej polarną naturę niż host **78**. Oba związki charakteryzują się wysoką wartością energii T_1 (ok. 3 eV), dzięki czemu z powodzeniem mogą być stosowane w urządzeniach zawierających „niebieskie” emitery³¹. W przypadku związków **130** i **131** wartość energii pierwszego trypletowego stanu wzbudzonego wynoszą odpowiednio 2,99 i 3,02 eV, co może mieć konsekwencje w postaci nieefektywnego transferu energii, a tym samym niższej wydajności urządzeń⁶⁸.

W celu prześledzenia właściwości elektroluminescencyjnych diod zbudowanych w oparciu o emitery **130** i **131**, wytworzono urządzenia o domieszkowaniu 20 wt%, 30 wt%, 40 wt% emitera. Dla związku **131** nie udało się wytworzyć urządzenia o domieszkowaniu 40 wt% / host **66**. Zaobserwowano, że długość fali emisji urządzeń w układzie emiter **130** / host **78** nie zmienia się w zależności od stopnia domieszkowania w przeciwieństwie do układu emiter **130** / host **66**, a w przypadku układów **131** / host mniejsze przesunięcie następuje w przypadku hosta **78**. Przyczyną jest różnica w polarności hostów, bardziej polarny z nich **66** będzie powodował większe przesunięcie batochromowe długości fali emisji jako wynik zmian w szybkościach procesów przeniesienia ładunku i RISC^{69,70}. Host o średniej polarności sprzyjał również otrzymywaniu urządzeń o wyższej czystości koloru (FWHM < 53 nm dla układu **130/78**, > 57 nm dla układu **130/66**). Podobną tendencję obserwujemy dla związku **131**, przy czym czystość koloru dla tego związku jest niższa w porównaniu ze związkiem posiadającym jedną grupę 9-fenilo-9*H*-fluorenylową. Wyniki dla parametrów EQE i CE hosta **66** są dużo lepsze niż dla hosta **78**, np. wydajność kwantowa i wydajność prądowa dla **130** przy maksymalnej luminacji i domieszkowaniu 20 wt% jest prawie dwukrotnie wyższa dla hosta **78**. Na te parametry urządzeń ma wpływ wspomniane położenie poziomów T_1 układu gość-gospodarz.

Związek **131** posiadający w swojej strukturze dwie grupy 9-fenilo-9*H*-fluorenylowe dał gorsze wyniki urządzeń, pomimo wyższej temperatury rozkładu, lepszych właściwości fotofizycznych oraz wyższej wartości PLQY niż związek **130**. Problemy zauważono już na etapie przygotowywania urządzeń, ponieważ w tyglach podczas naparowywania warstwy emisyjnej zaobserwowano zmianę morfologii materiału.

Porównując krzywe TGA na rysunku 32a można zaobserwować, że do ubytku masy do około 60 % materiał **130** ulega pojedynczej zmianie masy, a związek **131** takiej zmianie ulega trzykrotnie. Prawdopodobnie to właśnie niestabilność materiału podczas ekspozycji na wysoką temperaturę uniemożliwia uzyskanie urządzeń o stabilnych parametrach.

Tabela 12. Podsumowanie wyników dla niebieskich diod elektroluminescencyjnych – emitory **130 i 131**

Emiter	Host	EL _{max} [nm]	FWHM [nm]	EQE _{max/1000} ^{a)} [%]	CE _{max/1000} ^{b)} [cd/A]
20 wt% 130	78 ^{c)}	475	53	14,6 / -	18,8 / -
30 wt% 130		475	53	16,8 / -	21,5 / -
40 wt% 130		475	52	18,1 / -	23,0 / -
20 wt% 130	66 ^{d)}	475	60	28,1 / 21,8	37,8 / 27,6
30 wt% 130		478	57	29,4 / 26,3	41,9 / 35,1
40 wt% 130		478	58	30,1 / 27,4	43,1 / 35,1
20 wt% 131	78 ^{c)}	474	60	4,9 / -	6,5 / -
30 wt% 131		476	58	6,2 / -	8,5 / -
40 wt% 131		476	57	7,0 / -	9,9 / -
20 wt% 131	66 ^{d)}	478	62	13,8 / 9,3	21,6 / 13,2
30 wt% 131		481	62	11,5 / 8,9	19,5 / 13,4

^{a)} wartości EQE mierzono odpowiednio przy maksymalnej luminancji oraz 1000 cd/m²,

^{b)} wartości CE mierzono odpowiednio przy maksymalnej luminancji oraz 1000 cd/m²,

^{c)} struktura – Rysunek 43a, ^{d)} struktura – Rysunek 43b

Diody elektroluminescencyjne emitujące światło o kolorze zielonym zostały zbudowane w układzie emiter (**132** i **133**)/host **138** z domieszkowaniem 20 wt%, 30 wt% i 40 wt%. Host **138** jest materiał wykazującym właściwości TADF charakteryzującym się małą wartością przerwy energetycznej (0,03 eV) (Rysunek 44), co wpływa pozytywnie na transfer energii pomiędzy hostem a emiter końcowym. Dzięki czemu zastosowanie **138** jako hosta w diodach emitujących promieniowanie w kolorze zielonym powoduje zwiększenie wydajności z jednoczesnym ograniczeniem spadku wydajności przy zwiększeniu luminancji⁷¹. Wyniki tych badań zebrano w tabeli 13.

Dla urządzeń zbudowanych w oparciu o związek **132** wraz ze wzrostem domieszkowania warstwy emisyjnej emiterem, nastąpiło niewielkie przesunięcie batochromowe emisji promieniowania, co prawdopodobnie ma związek z szybkościami transferu energii pomiędzy hostem a emiterem końcowym. W przypadku czystości koloru, zwiększenie domieszkowania nie wpłynęło na szerokość połówkową pasma emisji, a tym samym czystość koloru została utrzymana na stałym poziomie. Warto jednak zauważyć, że uzyskane wartości nie są wartościami pozwalającymi na otrzymanie emisji o wysokim standardzie koloru. Dla związku **133**, w przypadku parametrów EL_{max} i FWHM, nie zaobserwowano podobnej tendencji, co dla związku **132**. W przypadku EQE i CE, najlepsze parametry diod dla obu emiterów otrzymano przy domieszkowaniu 40 wt%, jednakże większą stabilność wyników, niezależnie od stopnia domieszkowania, otrzymano dla związku **132**, czyli dla związku, który posiada tylko jedną grupę 9-fenylo-9*H*-fluorenylową. Jedną z przyczyn może być gorsze dopasowanie poziomów T_1 dla układu **133/138** niż **132/138**, które wynoszą odpowiednio 2,76/2,79 eV oraz 2,85/2,79 eV. Dodatkowo mniejsza stabilność otrzymanych urządzeń dla związku **133** może mieć przyczynę w mniejszej stabilności termicznej (Rysunek 32a) emitera zawierającego dwie grupy 9-fenylo-9*H*-fluorenylowe. Podobne wyniki uzyskano dla pary związków **130** i **131**.

Tabela 13. Podsumowanie wyników dla zielonych diod elektroluminescencyjnych – emitory **132** i **133**

Emiter	Host ^{a)}	EL _{max} [nm]	FWHM [nm]	EQE _{max/5000} ^{b)} [%]	CE _{max/5000} ^{c)} [cd/A]
20 wt% 132	138	523	80	13,2 / 10,7	38,5 / 30,6
30 wt% 132		524	80	14,6 / 11,2	43,0 / 32,5
40 wt% 132		525	80	15,3 / 11,2	45,0 / 32,5
20 wt% 133	138	523	83	9,2 / 2,8	26,5 / 7,7
30 wt% 133		521	79	12,0 / 6,5	34,8 / 18,6
40 wt% 133		523	80	14,0 / 9,0	40,8 / 26,0

^{a)} struktura – Rysunek 43c, ^{b)} wartości EQE mierzono odpowiednio przy maksymalnej luminancji oraz 5000 cd/m², ^{c)} wartości CE mierzono odpowiednio przy maksymalnej luminancji oraz 5000 cd/m²

3.3. TADF na bazie *N*-alkilodiindolokarbazolu

W ramach pracy doktorskiej zsyntetyzowałam cztery związki małowczątkowe, których część elektronodonorowa zawiera układ *N*-alkilodiindolokarbazolu. Otrzymane cząsteczki stanowią klasyczny układ typu donor-akceptor, w którym jako części elektronoakceptorowe wykorzystano 2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen oraz 5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**40**) ze względu na wspomniane w podrozdziale 2.3 właściwości. Po zbadaniu w roztworze bądź w cienkim filmie właściwości fotofizycznych, związki zostały skierowane do dalszych badań – wytworzenia diod fluorescencyjnych.

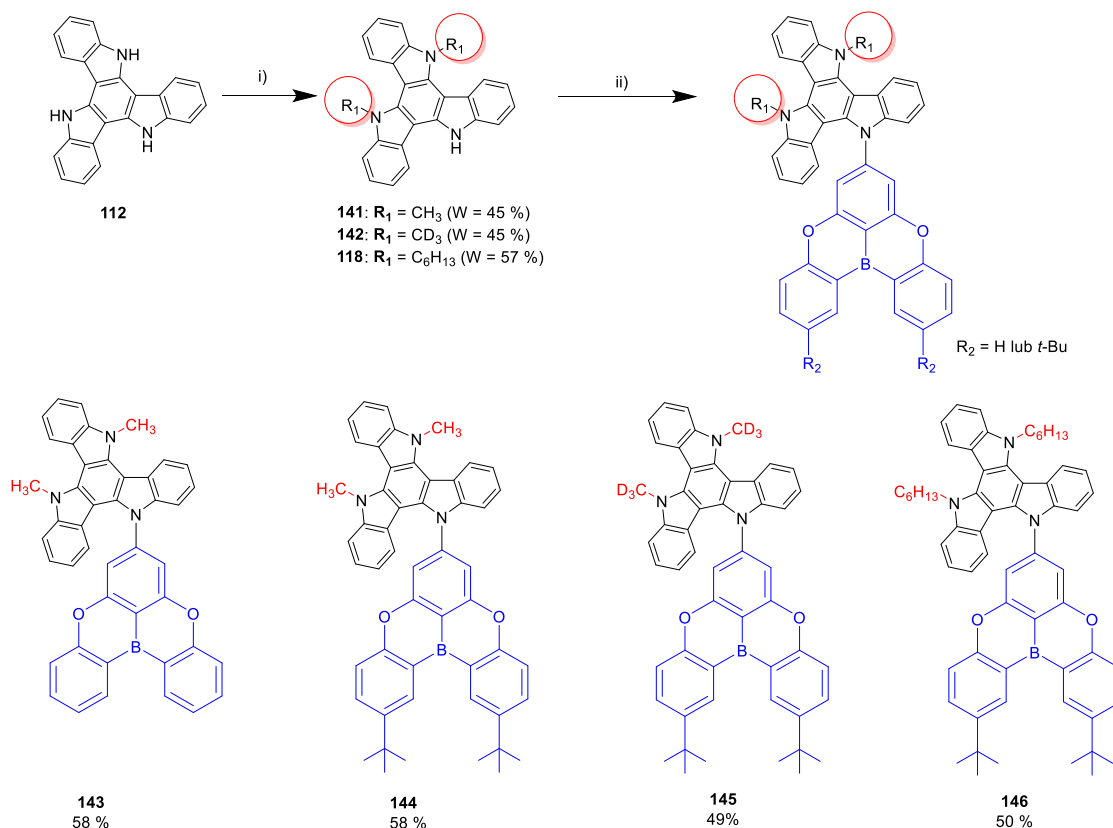
W tej części pracy postanowiłam również sprawdzić wpływ efektu izotopowego na zarówno właściwości otrzymanego emitera, jak i na parametry otrzymanych urządzeń. W literaturze naukowej można znaleźć doniesienia, że wymiana protonów na deuterony w cząsteczce emitera prowadzi do wzrostu stabilności termicznej cząsteczek, wzrostu wydajności oraz wydłużenie czasu życia wytworzonych urządzeń^{72,73}. Ze względu na mnogość pozycji, w których może dojść do wymiany proton/deuteron w cząsteczce, postanowiłam wykorzystać najszybszą opcję, a więc zamianę grupy CH₃ w części elektronodonorowej na grupę CD₃.

3.3.1. Synteza, charakterystyka strukturalna oraz właściwości termiczne

Synteza emiterów TADF (**143-146**) została przeprowadzona w dwóch etapach (Rysunek 45). W pierwszym etapie wykorzystano zmodyfikowane warunki metylowania opisane w literaturze⁷⁴. Warunki reakcji otrzymywania amin (**118**, **141**, **142**) zostały starannie dobrane pod kątem temperatury, stosunku substratów czy stężenia, ponieważ w tym przypadku amina posiadała trzy równocenne pozycje, które mogły ulec metylowaniu. Wydajności otrzymywania produktów, już po oczyszczeniu, były na poziomie 45-57 %. Związek **118** otrzymałam z wyższą wydajnością – wzrost z 30 %⁵⁷ do 57 %.

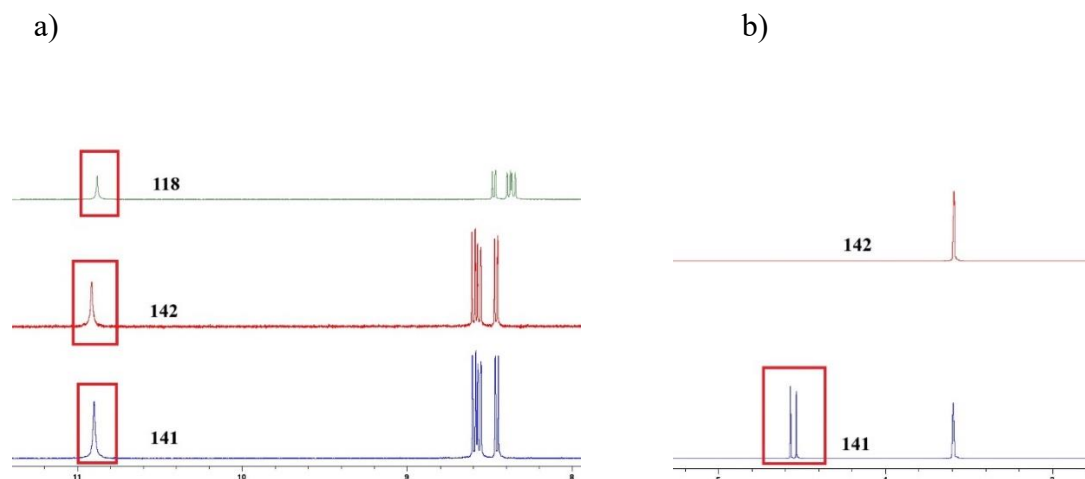
Drugi etap to sprzęganie Buchwalda-Hartwiga pomiędzy **118**, **141** i **142** a **46** i **47**, w którym jako układ katalityczny zastosowano powszechnie używane – Pd₂(dba)₃ oraz sól fosfoniową – [(*t*-Bu₃PH)BF₄] w stosunku 5 mol% i 10 mol% w przeliczeniu na **46** lub **47** oraz zasadę *t*-BuONa. Reakcje monitorowałam przy wykorzystaniu chromatografii

cienkowarstwowej i zaobserwowałam zanik **46** lub **47** dopiero po kilkunastu godzinach. Wydajności tego etapu wahały się w przedziale 49,0-58,0 % (Rysunek 45).



Rysunek 45. Schemat otrzymywania związków **118**, **141-147**. Warunki: i) NaH, *n*-alkilowy halogenek, DMF, 0 °C – RT, ii) **46** lub **47**; $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $[(t\text{-Bu}_3\text{PH})\text{BF}_4]$, *t*-BuONa, toluen, 100 °C

Czystość amin z pierwszego etapu była określona na podstawie widm ^1H NMR oraz analiz HPLC. Próbkę do analiz ^1H NMR były przygotowane poprzez rozpuszczenie ich w THF- d_8 . Wolny proton grupy -NH dał charakterystyczny sygnał poszerzonego singletu przy około 10,90 ppm (Rysunek 46a). W przypadku związku **141** zaobserwowano dwa singlety przy 4,57 i 4,53 ppm charakterystyczne dla grup metylowych połączonych z atomem azotu. Zgodnie z oczekiwaniami dla związku **142**, nie zaobserwowano sygnałów od grupy - CD_3 na widmie protonowym (Rysunek 46b). Wykonano również widma ^{13}C NMR oraz analizę elementarną. Wyniki analiz elementarnych są zgodne z teoretycznie obliczonymi wartościami.



Rysunek 46. Fragmenty widm ^1H NMR amin (**118**, **141** i **142**) z zaznaczonymi przesunięciami chemicznymi sygnałów pochodzących od: a) protonu grupy $-\text{NH}$, a) protonów od grupy $-\text{CH}_3$

Podczas oczyszczania mieszanin reakcyjnych zastosowano chromatografię kolumnową z użyciem żelu krzemionkowego, dodatkowo stosowano przemywanie na gorąco różnymi rozpuszczalnikami organicznymi bądź też mieszaninami rozpuszczalników. Związki **143-146**, na bazie których zostały wytworzone urządzenia, zostały poddane sublimacji w celu usunięcia rozpuszczalników czy też ewentualnych pozostałości katalizatora. Dla związków **143-146** czystość określano wykorzystując zarówno spektroskopię ^1H NMR, jak i wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) w odwróconym układzie faz ($\text{H}_2\text{O}/\text{acetoniryl}$). Wykonano również widma ^{13}C NMR oraz analizę elementarną. W przypadku **143** rozpuszczalność związku w większości rozpuszczalników organicznych była bardzo słaba, co uniemożliwiło wykonanie analiz NMR. Czystość związku określono na ok. 94 % przy użyciu HPLC, jednakże trzeba mieć na względzie zafałszowany wynik tej analizy biorąc pod uwagę problem z rozpuszczalnością. Ze względu na słabą rozpuszczalność nie udało się również zarejestrować widma ^{13}C NMR dla związków **143** i **144**. Wyniki analiz elementarnych są zgodne z teoretycznie obliczonymi wartościami.

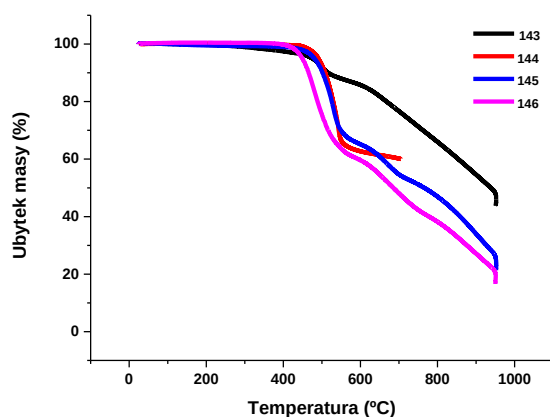
Analizując właściwości termiczne związków **143-146** można zauważyć, że T_d dla związku **143** jest niższa niż T_d dla **144** i **145** (Tabela 14, Rysunek 47). Związek **143** różni się od związku **144** brakiem dwóch grup *tert*-butylowych w części akceptorowej, należało więc przypuszczać, że związek ten powinien charakteryzować się wyższą temperaturę rozkładu przy 5% ubytku masy. Przyczyną otrzymania wyników niezgodnych z literaturą może być zbyt niska czystość związku **143**, co zaburza wyniki analizy termicznej.

Porównując wartości T_d i T_g dla związków **144** oraz **145** można zaobserwować, że wymiana protonów w grupach metylowych na atomy deuteronu nie spowodowała dużych zmian w właściwościach termicznych tych związków. Natomiast wprowadzenie łańcucha *n*-heksylowego spowodowało obniżenie trwałości otrzymywanych emiterów. Ponadto dwukrotnie niższa temperatura topnienia została rejestrowana dla **146**, co może mieć przełożenie na stabilność i czas życia otrzymanych urządzeń. W tabeli 2. znajdują się wartości T_d i T_g dla związku **54** wynoszą kolejno 443,3 oraz 240,6 °C. Są to wartości, które umiejscawiają podstawnik fenyłowy (**54**) pomiędzy podstawnikami metylowymi a *n*-heksylowym, jeśli chodzi o termiczną stabilność emiterów mających w swojej strukturze *N*-podstawiony diindolokarbazol. Wszystkie związki charakteryzują się wysoką temperaturą rozkładu, dzięki czemu mogą być z powodzeniem zastosowane do wytwarzania urządzeń metodą PVD. Jednakże związki **143** i **146**, ze względu na dość niską temperaturę zeszklenia, mogą ulegać zmianom morfologicznym pod wpływem nagrzewania się urządzeń, co w konsekwencji może doprowadzić do spadku wydajności diod.

Tabela 14. Właściwości termiczne związków **143-146**

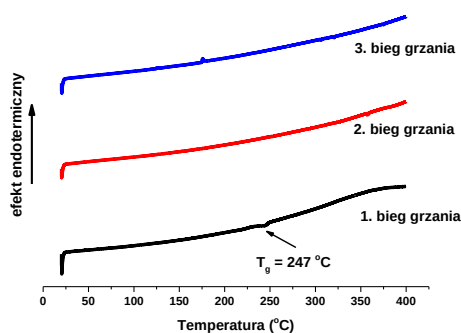
Emiter	$T_{top.}^{a)}$	$T_g^{b)}$	$T_k^{c)}$	$T_d^{d)}$
54 ⁴⁶	-	240,6 °C	-	443 °C
143	>400 ^{e)} °C	133 °C	n/a	470 °C
144	>400 ^{e)} °C	247 °C	n/a	490 °C
145	>400 ^{e)} °C	210 °C	245 °C	477 °C
146	255 °C 274-275 ^{e)} °C	117 °C	184 °C	446 °C

^{a)} Temperatura topnienia wyznaczona z pierwszego grzania – metoda DSC, ^{b)} temperatura zeszklenia wyznaczona z drugiego lub trzeciego grzania – metoda DSC, ^{c)} temperatura krystalizacji wyznaczona z drugiego grzania – metoda DSC, ^{d)} temperatura rozkładu wyznaczona jako 5% ubytku masy wyznaczona metodą TGA, ^{e)} Temperatura topnienia wyznaczona przy użyciu automatyczne miernika temperatury topnienia. n/a – brak danych.

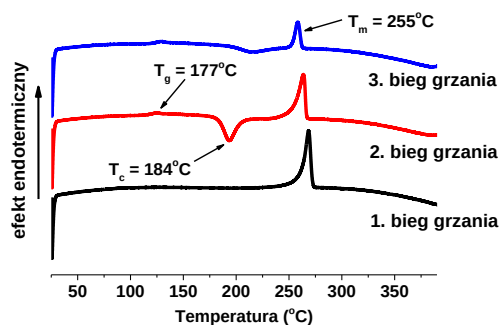


Rysunek 47. Krzywe TGA dla związków **143-146**

a)



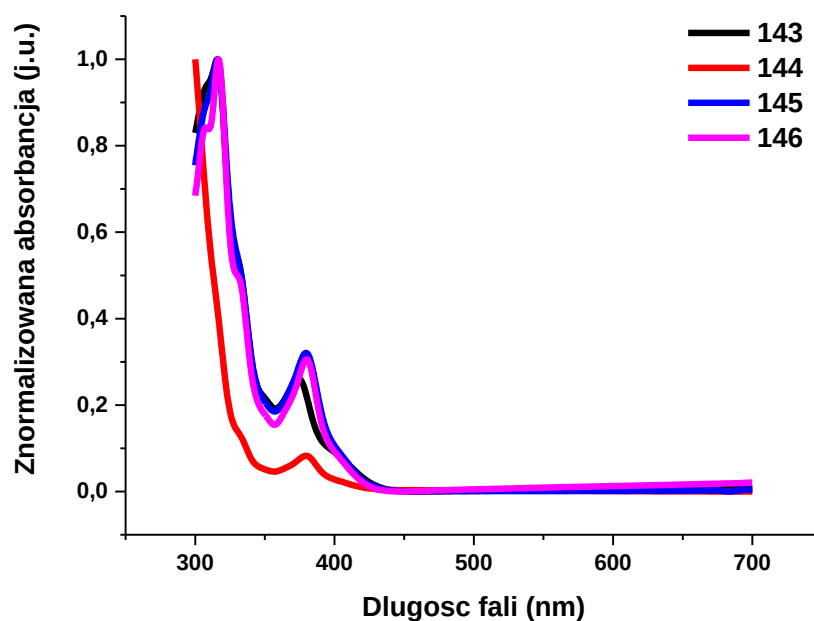
b)



Rysunek 48. Termogramy DSC dla związków a) **144**, b) **146**

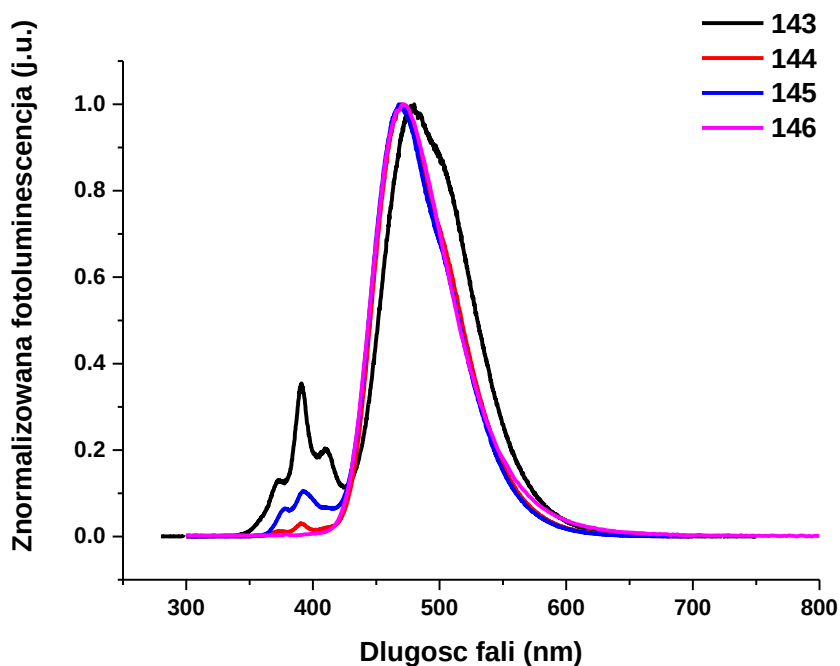
3.3.2. Właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne

Właściwości fotofizyczne związków **143-146** zostały zbadane w roztworze (Rysunek 49). Pasma absorpcyjne w zakresie 350-450 nm należy przypisać przejściom z przeniesieniem ładunku. Dominujące pasma absorpcji poniżej 350 nm związane są z przejściami π - π^* w obrębie części donorowych i akceptorowych cząsteczek. Z widm absorcyjnych, a dokładnie ich początków, zostały wyznaczone wartości przerwy energetycznej (E_g), którą wykorzystano do obliczenia energii orbitali HOMO i LUMO (Rysunek 54, Tabela 16).



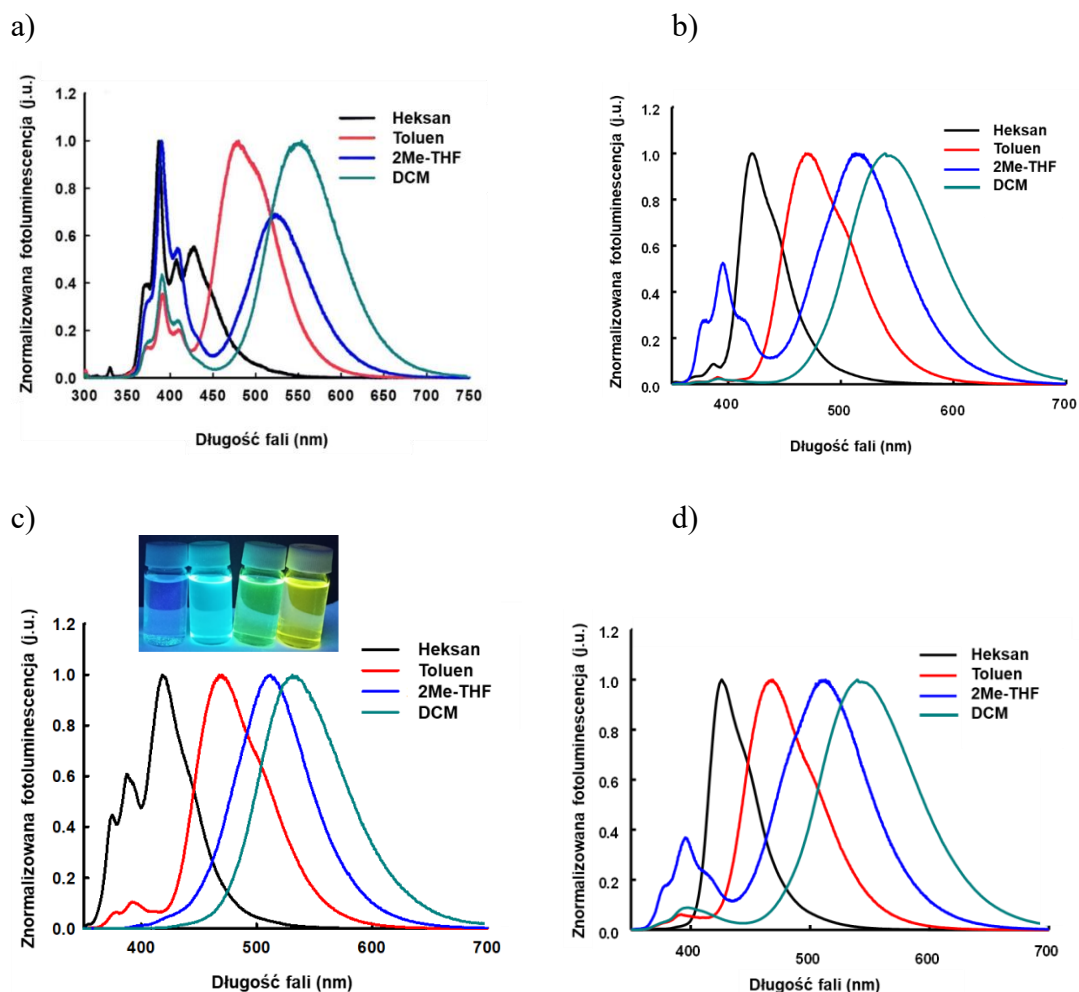
Rysunek 49. Widma absorpcji związków **143-146** w toluenie

Widma emisyjne związków **143-146** zostały zarejestrowane w toluenie w temperaturze pokojowej (Rysunek 50). Na widmach emisji związków **143-145** są obecne dodatkowe pasma przy długości fali około 390 nm. Związane jest to najprawdopodobniej z obecnością zanieczyszczeń w próbkach, dla których trudności w oczyszczaniu zostały opisane w podrozdziale 3.2.1. Maksima emisji dla związków **143-146** wynoszą odpowiednio 480 nm, 469 nm, 470 nm oraz 468 nm. Różnica w maksimum emisji około 10 nm (ujemny efekt solwatochromowy) pomiędzy związkiem **143** a pozostałymi emiterami wynika z wprowadzenia do **144-146** dwóch grup *tert*-butylowych do części elektronoakceptorowej. Dla związków **53** i **54** również różniących się obecnością dwóch grup *tert*-butylowych w akceptorze λ_{PL} , zgodnie z literaturą, wynoszą odpowiednio 467 i 456 nm (Tabela 20). Porównując wpływ *N*-podstawienia części elektronodonorowej, zgodnie z danymi literaturowymi, następuje przesunięcie batochromowe podczas zmiany podstawnika fenyłowego na grupę *n*-alkilową, natomiast wydłużenie łańcucha alkilowego czy wymiana atomów protonu na atomy deuteronu powoduje niewielką zmianę w długości fali emisji związków. Co ciekawe, wprowadzenie alkilowego podstawnika do części donorowej cząsteczki, np. dwóch grup *tert*-butylowych w pozycje 3,6 karbazolu powoduje przesunięcie maksimum emisji o 22 nm w kierunku fal dłuższych (**48** – 393 nm i **49** – **415** nm).



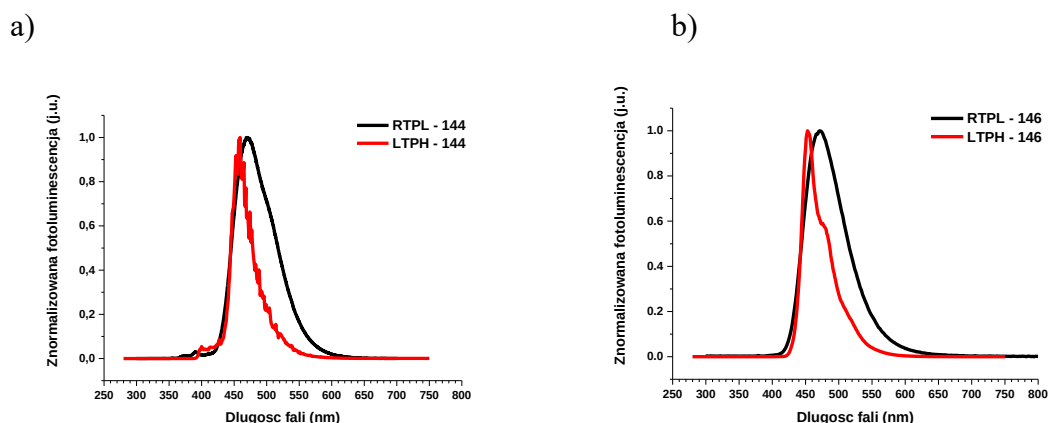
Rysunek 50. Widma emisji związków **143-146** w tolunie

Zbadano wpływ polarności rozpuszczalnika na długość fali emisji promieniowania związków **143-146**. Dla wszystkich związków zaobserwowano dodatni efekt solwatochromowy, gdzie różnica maksimum emisji promieniowania pomiędzy najmniej polarnym rozpuszczalnikiem (*n*-heksan) a najbardziej polarnym (DCM) wynosi około 150 nm. Świadczy to o silnych właściwościach transferu energii z przeniesieniem ładunku. Dla związku **143** na widmach emisji przygotowanych w tolunie i DCM, pasma pochodzące od zanieczyszczeń były na podobnym poziomie intensywności. Jednakże dla 2Me-THF-u i *n*-heksanu wyższą intensywność zaobserwowano dla pasma przy około 400 nm niż dla pasma pochodzącego od emitera. Prawdopodobnie wynika to z różnicy rozpuszczalności emitera i zanieczyszczeń obecnych w próbce w różnych rozpuszczalnikach organicznych.



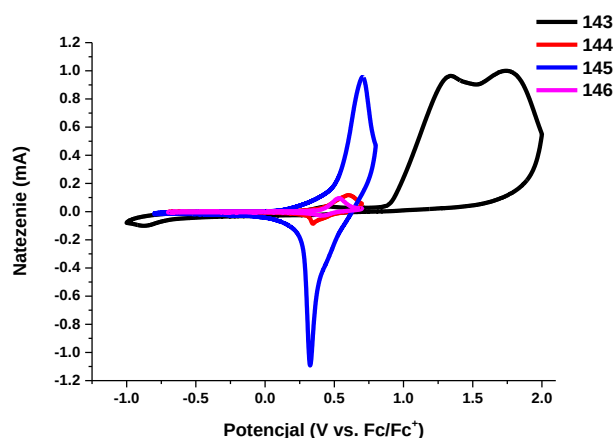
Rysunek 51. Widma emisji związków w różnych rozpuszczalnikach: a) **143**, b) **144**, c) **145**, d) **146**

Wartości przerwy energetycznej ΔE_{ST} obliczono na podstawie różnicy wartości energii S_1 i T_1 oszacowanych, odpowiednio, z początku widma fotoluminescencji w temperaturze pokojowej oraz widma fosforescencji w temperaturze 77 K (Rysunek 52). Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 54 oraz w tabeli 16. Dla związków **143-146** wartość ΔE_{ST} wyniosła odpowiednio 0,04, 0,02, 0,07 oraz 0,06 eV, co umożliwia emisję promieniowania na drodze TADF. Zamiana *N*-podstawnika z grupy fenyłowej (**54**) na grupę *n*-alkilową powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy stanami S_1 i T_1 , natomiast największą zmianę ΔE_{ST} zanotowano dla wymiany podstawnika fenyłowego (0,11) na metylowy (0,02).

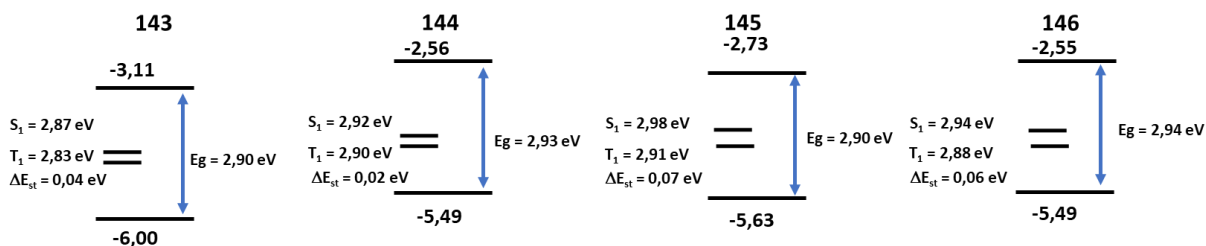


Rysunek 52. Widma emisji związków **144** (a) i **146** (b) w roztworze, c) w cienkiej warstwie): RTPL – fotoluminescencji w temperaturze pokojowej oraz LTPH – fosforescencji w niskiej temperaturze 77 K

Badanie właściwości elektrochemicznych związków **143-146** wykonano w oparciu o metodę woltamperometrii cyklicznej (Rysunek 53). Zauważono, że wszystkie związki ulegają utlenieniu. Na podstawie wyników woltamperometrii cyklicznej oraz wartości przerwy energetycznej (E_g) oszacowano wartości energii orbitali HOMO i LUMO – wyniki zebrano w tabeli 16. oraz na rysunku 53. Wartości przerwy energetycznej E_g wyznaczono w przedziale 2,90-2,94. Wartości energii orbitali HOMO dla związków **144** i **146** są takie same, czyli związków z grupą metylową i grupą *n*-heksylową. Niżej położone są orbitale HOMO dla związków **145** i **143**. Podobna sytuacja jest w przypadku położenia orbitali LUMO na diagramie energetycznym. Energie LUMO dla związków **144-146** znajdowały się na podobnym poziomie, natomiast energia LUMO związku **143** była od nich niższa o ponad 0,5 eV.

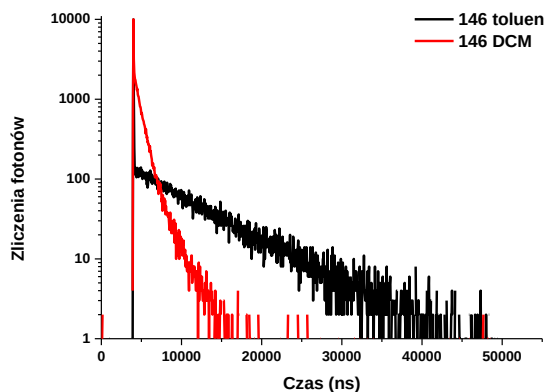


Rysunek 53. Woltamperogramy CV procesu utleniania związków **143-146**



Rysunek 54. Wartości poziomów energetycznych S_1 i T_1 oraz orbitali HOMO i LUMO w cząsteczkach **143-146**

W celu zweryfikowania właściwości TADF związków **143-146** wykonano pomiary fotoluminescencji czasowo-rozdzielczej (tabela 16). Pomiary przeprowadzono w roztworach toluenu i dichlorometanu. W przypadku części natychmiastowej fluorescencji czasy życia wyznaczone dla roztworów związków **143**, **144** i **146** przygotowanych w rozpuszczalniku bardziej polarnym (DCM) były dłuższe niż dla rozpuszczalnika mniej polarnego (toluen), co świadczy o większej stabilności stanu S_1 w medium bardziej polarnym. Dla związku **145** komponent natychmiastowy czasu życia fluorescencji był dłuższy w mniej polarnym rozpuszczalniku. Związki **143-146** charakteryzowały się krótkim czasem życia części opóźnionej fluorescencji, dzięki czemu procesy wygaszania stanów wzbudzonych zostają ograniczone wpływając pozytywnie na wydajności wytworzonych urządzeń OLED. W przypadku części opóźnionej czasu życia fluorescencji, dla związku **145**, obserwujemy odwrotną zależność niż dla pozostałych przebadanych emiterów. Związki **143**, **144** i **146** charakteryzowały się dłuższym τ_d w rozpuszczalniku niepolarnym, a dla **145** w DCM τ_d był dłuższy niż w toluenie.



Rysunek 55. Krzywe zaniku fluorescencji dla **146** w toluenie i dichlorometanie

Tabela 15. Podsumowanie właściwości fotofizycznych związków **143-146**

Emiter	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}}$ [nm]	$\lambda_{\text{PL}}^{\text{a)}}$ [nm]	FWHM ^{a)} [nm]	$\tau_{\text{p}}^{\text{b)}}$ [ns]	$\tau_{\text{d}}^{\text{b)}}$ [μs]	PLQY ^{a)} [%]
143	380	480	78	24,52/25,02	2,46/1,13	n/a
144	380	469	72	10,6/19,3	5,06/2,09	96,0
145	380	470	71	15,3/1,6	0,34/1,00	n/a
146	380	468	69	1,59/23,71	7,46/1,20	94,1

a) Pomiary wykonano w roztworze toluenu o stężeniu 10^{-5} mol/cm³, b) wyznaczono na podstawie krzywej zaniku fotoluminescencji w roztworze toluenu/dichlorometanu, n/a – brak danych

Tabela 16. Podsumowanie właściwości elektrochemicznych związków **143-146**

Emiter	$S_1/T_1^{\text{a)}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{ST}}^{\text{b)}}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{\text{c)}}$ [eV]	HOMO ^{d)} [eV]	LUMO ^{e)} [eV]
143	2,87/2,83	0,04	2,90	-6,00	-3,11
144	2,92/2,90	0,02	2,93	-5,49	-2,56
145	2,98/2,91	0,07	2,90	-5,63	-2,73
146	2,94/2,88	0,06	2,94	-5,49	-2,55

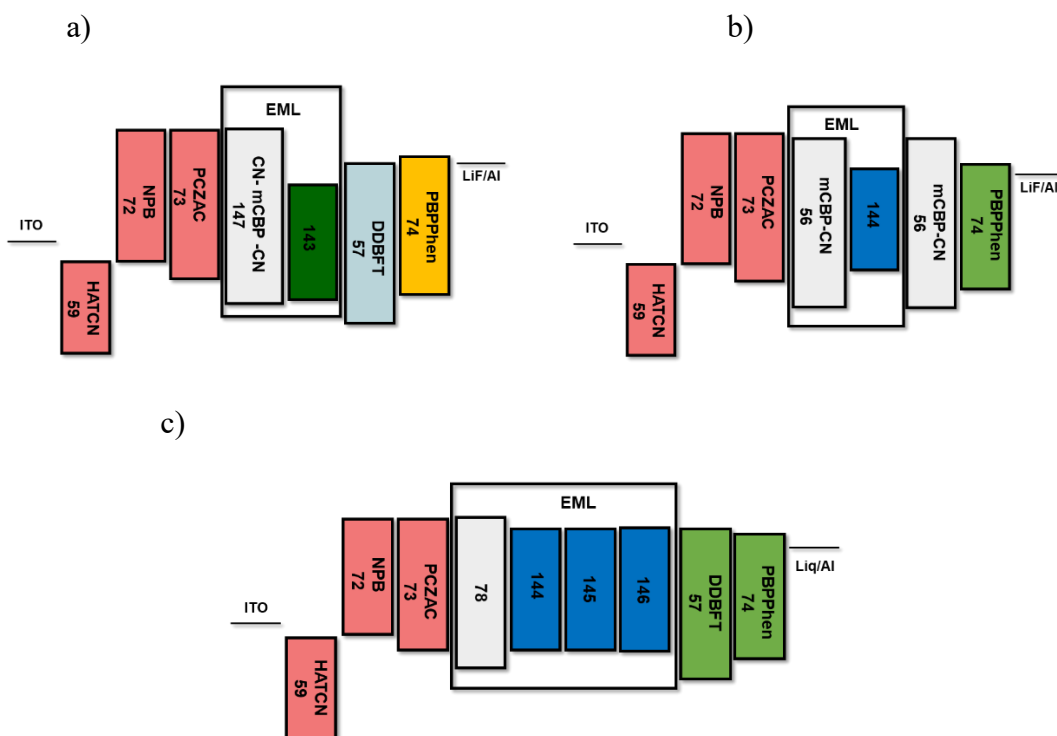
a) Obliczono na podstawie widm fluorescencji i fosforescencji w roztworze toluenu,

b) $\Delta E_{\text{ST}} = S_1 - T_1$, c) wyznaczona na podstawie początku widma absorpcji, d) $E_{\text{HOMO}} = -4,8$ - (E_{ox} , - $E_{1/2, \text{Fe}}$), e) $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{g}} - E_{\text{HOMO}}$, n/a – brak danych

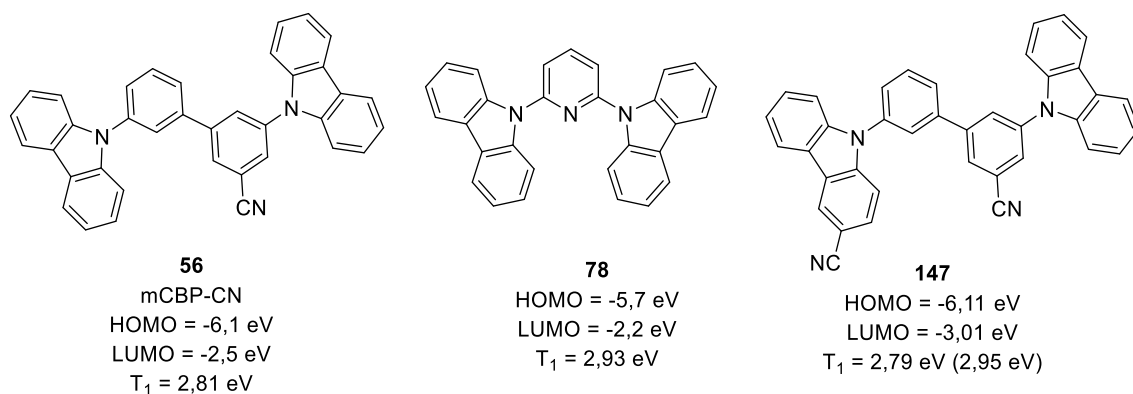
3.3.3. Właściwości elektroluminescencyjne

Ze względu na dobre parametry fotofizyczne i elektrochemiczne, w szczególności wartość przerwy energetycznej pomiędzy S_1 i T_1 , która dla wszystkich zsyntetyzowanych związków wyniosła $< 0,1$ eV oraz wysoką PLQY dla związków **144** i **146**, postanowiono wytworzyć diody elektroluminescencyjne dla związków **143-146**. Opierając się na maksimum emisji promieniowania emiterów **143-146** w toluenie mieszące się w zakresie 468-480 nm, założono, że wytworzone urządzenia będą emitowały promieniowanie niebieskie/zielononiebieskie. Ze względu na wartość energii pierwszego wzbudzonego stanu trypletowego w zakresie 2,83-2,91 eV, postanowiono wybrać hosty (Rysunek 57), które charakteryzują się równie wysoką energią wzbudzonego stanu trypletowego – 2,81

eV (**56**), 2,93 eV (**78**) oraz 2,79/2,95 eV (**147**). Dla związku **143**, który na diagramie energetycznym ma najniżej położone orbitale HOMO i LUMO, standardowo wykorzystywane hosty, takie jak **56** czy **78**, nie zapewniłyby optymalnego przepływu ładunków. Wybrano host **147**, będący modyfikacją **56**, uzyskaną przez dodanie kolejnej grupy cyjanowej, dzięki czemu polarność otrzymanego hosta jest wyższa niż polarność **56** (moment dipolowy 3,2 D⁷⁵), co będzie miało wpływ na parametry otrzymanych urządzeń. Dla związku **144** ($T_1=2,90$ eV) postanowiono wykorzystać dwa hosty – **56** i **78**, dla których wartości T_1 wynoszą odpowiednio 2,81 i 2,93 eV. Na tej podstawie można by wnioskować, że transfer energii pomiędzy **144** a **56** nie będzie wydajny, jednakże **56** charakteryzuje się dużą wartością przerwy energetycznej $E_g = 4,1$ eV (dla **78** $E_g = 3,5$ eV), co było przesłanką do wyboru właśnie tego materiału⁷⁶. Dla związków **145** i **146**, dla których wartości energii T_1 to odpowiednio, 2,91 i 2,88 eV, wybrano jako host **78**.



Rysunek 56. Struktury urządzeń elektroluminescencyjnych: a) **143** / host **147**, b) **144** / host **56**, c) **144-146** / host **78**



Rysunek 57. Struktury hostów **56**, **78** i **147** wraz z wartościami poziomów energetycznych⁷⁷

Dla materiału **143** wytworzono urządzenia w układzie 10, 20 i 30 wt% emitera końcowego. Długość fali emisji urządzeń wytworzonych z polarnym hostem, jakim jest **147**, znalazła się w przedziale dla koloru zielonego (515-530 nm), a warto zauważyć, że dla tego emitera wartość λ_{PL} w roztworze była równa 480 nm. Znaczne przesunięcie długości fali emisji w kierunku dłuższych fal jest wynikiem zmniejszania się wartości ΔE_{ST} dzięki obniżeniu się energii poziomu S_1 w takiej matrycy⁷⁵. Najwyższe wartości $E_{QE_{max}}$ i CE_{max} uzyskano dla domieszkowania 20 wt%, jednakże biorąc pod uwagę spadek wydajności pomiędzy maksymalną wartością EQE a wartością przy luminancji 1000 cd/m², najlepsze wyniki uzyskano dla domieszkowania 30 wt% (20 wt% – spadek wydajności o 31%, 30 wt% – spadek wydajności o 7%).

Dla emitera **144** wykonano domieszkowania 10, 20, 30 wt% z hostem **56** oraz 20, 30, 40 wt% z hostem **78**. Długość fali emisji dla urządzeń z hostem **56** znalazła się w przedziale 483-492 nm, a dla **78** – 497-501 nm. W przypadku bardziej polarnego hosta wystąpiło znaczne przesunięcie długości fali emisji w zależności od stopnia domieszkowania. Otrzymane urządzenia emitowały promieniowanie niebieskie w przeciwieństwie do promieniowania niebieskozielonego dla układu z hostem **78** oraz charakteryzowały się wyższą czystością koloru (niższa wartość FWHM) niż w przypadku hosta **78**. W obu układach gość-gospodarz najwyższe wyniki EQE i CE otrzymano dla domieszkowania 20 wt%. Biorąc pod uwagę spadek wydajności EQE przy zwiększeniu luminancji najlepsze wyniki otrzymano w przypadku domieszkowania 30 wt%: dla hosta **56** – spadek EQE wynosił 2%, a dla hosta **78** – 18%. Pomimo gorszego dopasowania energii stanów T_1 hosta i T_1 emitera dla układu **56/144** wyniki dla urządzeń charakteryzowały się lepszymi parametrami niż dla układu **78/144**. Na tej podstawie

może zauważyć, że nie tylko wzajemne położenie wzbudzonych poziomów trypletowych ma znaczenie, ale również polarność hosta, wartość przerwy energetycznej czy też położenie orbitali HOMO i LUMO na diagramie energetycznym.

Dla związku **145**, różniącego się od związku **144** zamianą atomów protonu na deuteron w grupach metylowych części elektronodonorowej emitera, wykorzystano host **78** w domieszkowaniu 20, 30, 40 wt%. Maksimum emisji promieniowania dla obu emiterów było zbliżone, jednakże otrzymano dużo szersze pasma emisji dla pochodnej deuterowanej, a tym samym czystość koloru otrzymanych urządzeń jest niższa niż dla **144**. Wydajność prądowa dla **144** i **145** jest zbliżona, ale w przypadku związku **145** otrzymano wyższe wyniki zewnętrznej wydajności kwantowej. Dodatkowo spadek EQE_{max} względem EQE_{1000} jest znacząco niższy niż dla związku **144** i dla domieszkowania 40 wt% wyniósł tylko 2 %, co jest związane z większą stabilnością związku **145** niż **144**. W przypadku *N*-podstawienia donora łańcuchem *n*-heksylovym i wykorzystaniu go w układzie z hostem **78**, zaobserwowano przesunięcie emisji w kierunku fal krótszych w stosunku do urządzeń opartych o związki **143-145**. Otrzymane urządzenia charakteryzowały się najlepszą czystością koloru w obrębie diod z hostem **78** w tej grupie emiterów. Diody charakteryzowały się podobnym spadkiem wydajności przy wzroście luminancji jak urządzenia z grupą $-CD_3$. Maksymalne wydajności prądowe dla tych diod były jednymi z najniższych wśród otrzymanych urządzeń.

Tabela 17. Podsumowanie wyników dla diod elektroluminescencyjnych – emiterzy **143-146**

Emiter	Host	EL _{max} [nm]	FWHM [nm]	EQE _{max/1000} ^{a)} [%]	CE _{max/1000} ^{b)} [cd/A]
10 wt% 143	147 ^{c)}	515	101	17,9/11,3	48,6/29,6
20 wt% 143		525	102	23,2/16,1	65,7/45,2
30 wt% 143		530	103	19,2/17,9	55,8/52,0
10 wt% 144	56 ^{d)}	483	65	23,7/19,2	43,3/33,6
20 wt% 144		488	66	28,1/23,5	57,9/45,4
30 wt% 144		492	66	23,3/22,8	50,1/46,7
20 wt% 144	78 ^{e)}	497	71	17,6/12,3	49,3/38,2
30 wt% 144		500	70	16,4/13,4	51,8/45,4
40 wt% 144		501	70	16,3/12,8	53,9/35,1
20 wt% 145	78 ^{e)}	497	96	21,4/16,6	52,5/35,7
30 wt% 145		501	96	21,9/19,7	55,3/45,6
40 wt% 145		503	95	21,7/21,2	53,7/50,3
20 wt% 146	78 ^{e)}	490	67	20,3/16,5	42,3/25,7
30 wt% 146		491	67	21,3/19,4	45,2/39,7
40 wt% 146		491	67	20,9/20,5	43,6/42,7

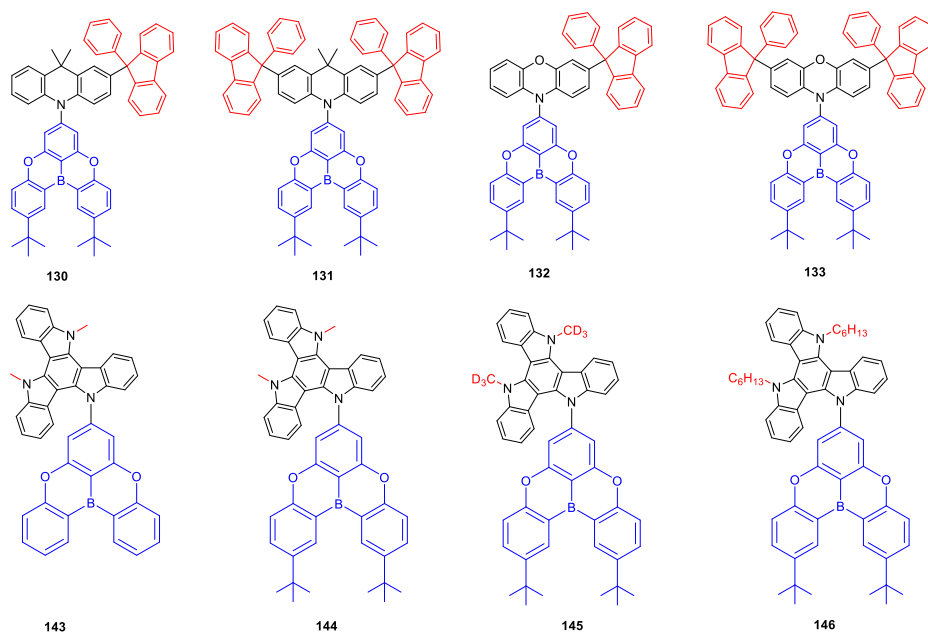
^{a)} wartości EQE mierzono odpowiednio przy maksymalnej luminancji oraz 1000 cd/m²,

^{b)} wartości CE mierzono odpowiednio przy maksymalnej luminancji oraz 1000 cd/m²,

^{c)} struktura urządzenia – Rysunek 56a, ^{d)} struktura urządzenia – Rysunek 56b, ^{e)} struktura urządzenia – Rysunek 56c

4. Podsumowanie oraz wnioski

Podczas prac badawczych w ramach dysertacji otrzymałam jedenaście donorów oraz czternaście związków wykazujących luminescencję. Osiem emiterów (**130-137**) zsyntetyzowałam poprzez modyfikację części elektronodonorowej w wyniku wprowadzenia jednej lub dwóch grup 9-fenyl-9*H*-fluorenylowych, a następnie sprzęgania Buchwalda-Hartwiga z 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracenenem (**47**). Kolejne cztery emitery (**143-146**) otrzymałam w wyniku dwuetapowej syntezy: *N*-podstawienia diindolokarbazolu *n*-alkilowymi łańcuchami, a następnie z wykorzystaniem reakcji Buchwalda-Hartwiga z 7-bromo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracenenem (**46**) oraz 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracenenem (**47**). Otrzymane emitery scharakteryzowałam za pomocą NMR, HPLC-MS i analizy elementarnej oraz zbadałam ich właściwości fotoluminescencyjne, termiczne oraz elektrochemiczne. Dla dwunastu związków emisyjnych potwierdziłam występowanie zjawiska TADF jako mechanizmu emisji promieniowania. Bazując na otrzymanych wynikach, dla ośmiu związków (**130-133** oraz **143-146**) zostały wytworzone diody elektroluminescencyjne. Otrzymane wyniki zarówno fotoluminescencji emiterów, jak i elektroluminescencji urządzeń zaowocowały złożeniem trzech zgłoszeń patentowych oraz stanowiły podstawy współpracy z firmami produkującymi urządzenia OLED-owe.



Rysunek 58. Struktury emiterów **130-133** oraz **143-146**

Posumowanie wyników zebrałam poniżej:

- synteza związków emisyjnych została przeprowadzona w dwóch etapach, które zaszły z dobrymi wydajnościami. Czystość emiterów była na wysokim poziomie powyżej 99%. Tylko dla jednego emitera (**143**) zanieczyszczenia próbki stanowiły około 6 %. Wielokrotne oczyszczanie stanowiło istotny aspekt tego etapu, ponieważ do dalszych badań elektroluminescencji należało skierować związki o możliwie najwyższej czystości.
- emitory **130-137** oraz **143-146** charakteryzowały się wysokimi temperaturami topnienia ($>255\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz wysokimi temperaturami rozkładu ($>370\text{ }^{\circ}\text{C}$), dzięki czemu są one stabilne podczas procesów wytwarzania urządzeń metodą naparowywania. W przypadku związków **130-137** zauważono, że wprowadzenie dodatkowej grupy 9-fenyl-9H-fluorenylowej powoduje poprawę stabilności termicznej. Natomiast wydłużenie łańcucha alkilowego dla pochodnych diindolokarbazolu powodowało zmniejszenie stabilności. Dużo wyższą stabilnością termiczną odznaczały się związki **143-146**, czyli te wytworzone w oparciu o pochodne diindolokarbazolu w części elektronodonorowej niż związki **130-137**.
- Maksyma absorpcji związków **130-137** mieściły się w przedziale 365-381 nm, dla związków **143-146** wynosiły w każdym przypadku 380 nm. Maksyma długości fali emisji znajdowały się w przedziałach 396-546 nm dla **130-137** i 468-480 nm dla **143-146**. Zarówno wprowadzenie *n*-alkilowego *N*-podstawnika w cząsteczce elektronodonorowej związków **143-146**, jak i wprowadzenie grup 9-fenyl-9H-fluorenylowych powoduje niewielkie przesunięcie batochromowe maksimum widma emisji. Dla wszystkich emiterów zauważono duży udział przejść z przeniesieniem ładunku, co potwierdziły badania wpływu rozpuszczalników o różnych polarnościach na przesunięcie maksimum emisji.
- Dla związków **136** i **137**, dzięki badaniom widm absorpcji oraz emisji w roztworze i w cienkich warstwach, potwierdzono występowanie dwóch konformerów, z których tylko jeden wykazuje właściwości TADF.
- Wartości ΔE_{ST} dla związków **130-133**, **134-135** oraz **143-146** wyniosły poniżej 0,1 eV. Dla związków **134** i **135** wartości te wyniosły $>0,3\text{ eV}$. W przypadku wartości przerwy energetycznej dla związków **130-133**, **137** oraz **143-146**

wyniosły one poniżej 3 eV. Tylko dla związków **134-136** wartości te przekroczyły 3 eV.

- Związki **134** i **135** charakteryzowały się wyłącznie fluorescencją o czasie życia fluorescencji 4 ns. Związki **130-133**, **136-137** oraz **143-146** podczas pomiarów czasowo-rozdzielczych wykazywały fluorescencję z czasami życia powyżej 0,5 μ s, co wskazuje na oczekiwaną emisję na drodze zjawiska TADF.
- Wydajność kwantowa fotoluminescencji dla **130-135** spadała w wyniku wprowadzenia drugiej grupy 9-fenilo-9*H*-fluorenylowej, jednakże działało się tak tylko w przypadku wyników roztworowych. Inaczej wygląda to dla pochodnych fenotiazyny **136** i **137**, ponieważ na wydajność kwantową wpływa również stosunek konformerów w układzie. Dla związków **130-134** osiągnięte bardzo wysokie wyniki PLQY powyżej 90%.
- Urządzenia wytworzone na bazie emiterów **130** i **131** emitowały światło niebieskie niezależnie od polarności hostów. Jednakże wydajność energetyczna urządzeń, które w warstwie emisyjnej posiadały host bardziej polarny, była wyższa niż dla układów z hostem mniej polarnym. Dla związku **130** otrzymano wysoką zewnętrzną wydajność kwantową powyżej 30 %. Parametry diod opartych o związek **131**, posiadający o jedną grupę 9-fenilo-9*H*-fluorenylową więcej, były gorsze, co prawdopodobnie ma związek z mniejszą stabilnością termiczną dipodstawionych pochodnych.
- Diody elektroluminescencyjne posiadające w warstwie emisyjnej związki **132** i **133** emitowały promieniowanie w kolorze zielonym, jednakże pomimo dobrych wyników fotoluminescencyjnych, wydajności urządzeń były dużo gorsze niż dla diod niebieskich zawierającymi związki **130** i **131**.
- Urządzenia oparte o emitery **143-146**, które w roztworze emitowały promieniowanie niebieskie charakteryzowały się dużym przesunięciem batochromowym przy przejściu od mniej polarnego do bardziej polarnego hosta. Dla związku **143** zastosowanie polarnego hosta spowodowało przesunięcie maksimum emisji z 480 nm w roztworze toluenowym do 515-530 nm w urządzeniu. W przypadku tego emitera zauważono, że, pomimo zanieczyszczeń, charakteryzował się zadowalającymi parametrami wydajnościowymi, co świadczy o wysokim potencjale tej grupy związków jako emiterów w urządzeniach OLED.

- Emitery **143-146** charakteryzowały się zewnętrznymi wydajnościami kwantowymi powyżej 15 % oraz stosunkowo niskim spadkami wydajności przy wyższej luminancji w przypadku odpowiedniego domieszkowania w hoście, co świadczy również o wysokiej stabilności związków w warstwie emisyjnej.

5. Część eksperymentalna

5.1. Metody eksperymentalne

Analiza spektralna magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H , ^{13}C NMR)

Widma protonowe (^1H NMR) oraz widma węglowe (^{13}C NMR) zostały zarejestrowane przy użyciu urządzeń Bruker Advance III 400 MHz lub Bruker Avance III 700 MHz. Analizy wykonano w temperaturze pokojowej, natomiast jako wzorzec zastosowano tetrametylosilan (TMS). Do wykonania widma użyto następujących rozpuszczalników deuterowanych: CDCl_3 , THF-d_8 , DMSO-d_6 , benzen- d_6 .

Wysokosprawna chromatografia cieczowa

Analizy chromatografii cieczowej wykonano przy wykorzystaniu Shimadzu LC-2060C. W układzie stosowano mieszaniny $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ z 0,1% HCOOH bądź też $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ z 0,1% HCOOH . Do rozdzielania chromatograficznego użyto kolumn: Kinetex 2,6 μm , Phenyl-Hexyl 100 Å, LC Column 100×3 mm oraz Kinetex 2,6 μm , Polar C18 100 Å, LC Column 100 x 3 mm.

Analiza elementarna

Analizy elementarne wykonano przy użyciu analizatora elementarnego Vario MACRO CHN ELEMENTAR Analysensysteme GmbH. Pomiarów wykonano w atmosferze tlenu w temperaturze do 900 °C.

Analiza termograwimetryczna (TGA)

Analizy wykonano przy użyciu Netzsch TG 209 Libra w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu. Zakres temperatur: 20-900 °C, szybkość ogrzewania: 10 °C/min, atmosfera badania: N_2 .

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Analizy wykonano przy użyciu Netzsch DSC 209 F1 Phoenix w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu. Zakres temperatur: 20-400 °C, szybkość ogrzewania: 10 °C/min, atmosfera badania: N_2 , trzy cykle ogrzewania i chłodzenia próbki.

Analiza spektralna w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu (UV-Vis)

Widma absorpcyjne zarejestrowano za pomocą aparatu PerkinElmer UV-vis Lambda 25 w przypadku roztworów o określonym stężeniu ($c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w kuwetach kwarcowych o długości 1 cm.

Pomiary fotoluminescencji (PL) w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu (UV-Vis)

Widma emisyjne roztworów i cienkich warstw zarejestrowano za pomocą spektrofotometru JASCO V-750. Widma fotoluminescencji w temperaturze pokojowej i niskiej temperaturze (77 K) uzyskano za pomocą spektrofluorometru JASCO FP-8500. Widma PL w temperaturze 77K rejestrowano po 30 ms opóźnienia.

Pomiary wydajności kwantowej (Φ_{PL}) i czasów zaniku fluorescencji (τ)

Pomiary bezwzględnej wydajności fotoluminescencji PLQY zmierzono metodą sfery całkującej za pomocą spektrofluorometru JASCO FP-8500. Widma czasowo-rodzielcze fotoluminescencji mierzono w obu rozpuszczalnikach (toluenie i dichlorometanie), a domieszkowane cienkie rejestrowano w atmosferze obojętnej przy użyciu systemu pomiaru czasu życia fluorescencji Quantaaurus-Tau (C11367-03, Hamamatsu Photonics Co.).

Pomiary elektrochemiczne

Badania elektrochemiczne przeprowadzono przy użyciu woltamperometrii cyklicznej (CV) EC epsilon cyclic voltammetry. Do badań wykorzystano elektrody platynowe, 150 nm warstwy emiterów osadzonych na ITO i drut Ag w 0,01 M AgNO_3 w acetonitrylu użyto jako odpowiednio elektrody przeciwległej, roboczej i odniesienia. Roztwór 0,1 M nadchloranu tetrabutylamoniowego (Bu_4NClO_4) w acetonitrylu użyto jako elektrody pomocniczej. Używając wewnętrznego standardu ferrocenu/ferrocenu (Fc/Fc^+), wartości potencjału przeliczono na skalę nasyconej elektrody kalomelowej (SCE).

Charakterystyka napięciowo-prądowa organicznych diod elektroluminescencyjnych

Badania zostały przeprowadzone przez zespół Organic Optoelectronic Device Lab (OODL), Department of Information Display, Uniwersytetu Kyung Hee w Korei Południowej pod kierownictwem prof. Jang Hyuk Kwona. Charakterystyki gęstość prądu – napięcie i luminancja – napięcie wytworzonych urządzeń OLED mierzono

odpowiednio przy użyciu Keithley 2635A SMU i Konica Minolta CS-100A. Widma elektroluminescencyjne i współrzędne kolorów CIE 1931 uzyskano przy użyciu spektrofotometru Konica Minolta CS-2000.

5.2. Przygotowanie warstw uzyskiwanych metodą spin-coating

Warstwy i blendy przygotowano na podłożu szklanym z roztworu chloroformu metodą rozwirowania w sekwencji: 1000 obrotach na minutę (17 Hz) w czasie 60 s, 1500 obrotach na minutę (25 Hz) w czasie 60 s, 1800 obrotach na minutę (30 Hz) w czasie 5 s, 2000 obrotach na minutę (33 Hz) w czasie 10 s, 3000 obrotach na minutę (50 Hz) w czasie 1000 s. Do przygotowania próbek użyto spin coatera z typem uchwytu do podłoża PP z firmy Ossila.

5.3. Przygotowanie organicznych diod elektroluminescencyjnych

Badania zostały przeprowadzone przez zespół Organic Optoelectronic Device Lab (OODL), Department of Information Display, Uniwersytetu Kyung Hee w Korei Południowej pod kierownictwem prof. Jang Hyuk Kwona.

Przed wytworzeniem urządzenia OLED, podłoża szklane pokryte tlenkiem indy i cyny (ITO) (50 nm, rezystancja powierzchniowa $10 \Omega/\text{m}^2$) były czyszczone w łaźni ultradźwiękowej z alkoholem izopropylowym i acetonem sekwencyjnie przez 10 minut każde, a następnie płukane wodą dejonizowaną. Podłoża szklane były suszone azotem i poddawane działaniu promieniowania UV-ozon przez 10 minut. Wszystkie warstwy organiczne i katoda były osadzane na oczyszczonym szkle ITO techniką naparowywania próżniowego przy ciśnieniu próżniowym $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr. Szybkość osadzania wszystkich warstw organicznych wynosiła około 0,5 Å/s. Szybkości osadzania fluorku litu (LiF) i glinu (Al) były utrzymywane na poziomie odpowiednio 0,1, 4,0 Å/s. Po procesie osadzania w komorze rękawicowej w atmosferze azotu urządzenia były enkapsulowane w szklanej osłonie i żywicy utwardzanej promieniowaniem UV. Powierzchnie emitujące wynosiły 4 mm² dla wszystkich próbek.

Grubości poszczególnych warstw dla urządzeń zbudowanych w oparciu o związki **130-133**: anoda 50 nm, HIL 7 nm, HTL 58 nm, EBL 20 nm, EML 25 nm, HBL 10 nm, ETL 25 nm, EIL 1,5 nm, katoda 90 nm. Grubości poszczególnych warstw dla urządzeń zbudowanych w oparciu o związki **143-146**: anoda 50 nm, HIL 7 nm, HTL 55 nm, EBL 10 nm, EML 25 nm, HBL 10 nm, ETL 35 nm, EIL 1,5 nm, katoda 90 nm.

5.4. Odczynniki i rozpuszczalniki

Rozpuszczalniki: dichlorometan (DCM), toluen, eter naftowy, octan etylu, chloroform, aceton, metanol, *N,N*-dimetyloformamid (DMF) zakupiono w firmie VWR. Toluen oraz *N,N*-dimetyloformamid (DMF) zostały przed użyciem osuszone z użyciem sit molekularnych 4A. CDCl_3 , THF- d_8 , DMSO- d_6 , benzen- d_6 zakupiony w firmie Eurisotop.

Odczynniki: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, *t*-BuONa, trietyloamina, NaH (60% w oleju mineralnym), CH_3I , CD_3I , $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ zakupiono w firmie Sigma Aldrich. bezwodny MgSO_4 , NaCl zakupiony w firmie Aktyń. 9-fenylo-9*H*-fluoren-9-ol, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $[\text{t-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$, 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyna, benzen- d_6 , 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen, 7-bromo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen, 10*H*-fenoksazyne, 10*H*-fenotiazyna, 9*H*-karbazol, 10,15-dihydro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazol zakupiono w firmie BLDpharm. Żel krzemionkowy P60 40-63 μm 60A SiliaFlash, płytki chromatograficzne pokryte żel krzemionkowym (SiliaPlate, Aluminum-Backed, 200 μm , 20 x 20 cm, F254) zakupiono w firmie Trimen Chemicals.

5.5. Synteza grup elektronodonorowych i emiterów

Procedura A

Do roztworu aminy (1,0 equiv.) w bezwodnym DCM wkroplono $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2,2 equiv.) w atmosferze gazu obojętnego. Całość mieszano przez 5 minut w temperaturze pokojowej. Następnie wkroplono roztwór 9-fenylo-9*H*-fluoren-9-olu (**82**) (1,0 equiv.) w bezwodnym DCM w czasie 2 h. Postęp reakcji monitorowano przy użyciu HPLC-MS. Po 3 h reakcję zakończono, przeniesiono do rozdzielacza i przemyto wodą ($3 \times 200 \text{ mL}$). Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym MgSO_4 . Całość odparowano do sucha na wyparce obrotowej, surową mieszaninę oczyszczono przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej typu flash otrzymując mono- i di- podstawione produkty.

Procedura B

Do fiolki o pojemności 10 mL odważono $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,05 equiv.) i $[\text{t-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,1 equiv.), dodano bezwodny toluen (2 mL) i mieszano przez 10 minut w atmosferze gazu obojętnego. W kolbie Schlenka rozpuszczono aminę (2 equiv.) w bezwodnym toluenie, dodano *t*-BuONa (2,0 equiv.) i mieszano przez 5 minut w atmosferze gazu obojętnego.

Dodano 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) lub 7-bromo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**46**) (1,0 equiv.), a następnie mieszaninę katalizatora. Kolbę Schlenka zanurzono w łaźni olejowej podgrzanej do 100 °C i mieszano w tej temperaturze przez 1 h. Schłodowano do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną przeniesiono do rozdzielacza, dodano wodę i ekstrahowano chloroformem. Warstwy organiczne przemyto nasyconym roztworem NaCl i osuszono nad bezwodnym MgSO₄. Po usunięciu rozpuszczalnika surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej typu flash na żelu krzemionkowym i przemyto gorącą mieszaniną rozpuszczalników organicznych, otrzymując produkt.

Procedura C

Do kolby dwuszyjnej odważono NaH (60% w oleju mineralnym; 3,0 equiv.) i w atmosferze gazu obojętnego dodano bezwodny DMF. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 min. Po tym czasie dodano diindolokarbazol (**112**) (1,0 equiv.), schłodowano do 0 °C i mieszano przez 30 min. Następnie powoli wkroplono roztwór halogenku alkilowego (2,0 equiv.) w bezwodnym DMF. Mieszano przez noc do samoistnego ogrzania się do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przeniesiono do rozdzielacza, dodano wodę i ekstrahowano octanem etylu. Warstwy organiczne przemyto nasyconym roztworem NaCl i osuszono nad bezwodnym MgSO₄. Po usunięciu rozpuszczalnika surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej typu flash na żelu krzemionkowym (eluent: eter naftowy – dichlorometan – trietyloamina) otrzymując produkt.

5.5.1. Synteza związków **123** i **124**

Zgodnie z procedurą A: 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyna (**32**) (4,18 g; 20,0 mmol; 1,0 equiv.), BF₃·Et₂O (6,25 g; 5,43 mL; 44,0 mmol; 2,2 equiv.), 9-fenylo-9*H*-fluoren-9-ol (**82**) (5,16 g; 20,0 mmol; 1,0 equiv.), DCM (200 mL + 100 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 4:1 (v/v). Produkty: 2,99 g **123** (biały proszek; 33,2 %) oraz 2,38 g **124** (biały proszek; 17,2 %).

*9,9-dimetylo-2-(9-fenylo-9*H*-fluoren-9-ylo)-9,10-dihydroakrydyna* (**123**): T_{top} 203-204 °C. ¹H NMR (700 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 7,61 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H); 7,52-7,51 (m, 3H); 7,38 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H); 7,18-7,15 (m, 2H); 7,13 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H); 7,10 (td, *J* = 7,6 Hz, 0,9 Hz, 2H); 7,07-7,03 (m, 3H); 7,02-6,99 (m, 2H); 6,82 (td, *J* = 7,6 Hz, 1,0 Hz, 1H); 6,24

(dd, $J = 7,6$ Hz, 0,9 Hz, 1H); 6,10 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 5,32 (d, 1H); 1,36 (s, 6H). ^{13}C NMR (176 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 152,2; 146,7; 140,3; 138,4; 137,6; 137,2; 128,9; 128,8; 128,3; 128,2; 128,0; 127,3; 126,5; 126,5; 126,2; 125,8; 125,7; 120,5; 120,2; 113,4; 113,3; 65,6; 36,1; 30,7. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}$, obliczono: C, 90,83; H, 6,05; N, 3,12; otrzymano: C, 90,82; H, 6,05; N, 3,13.

9,9-dimetylo-2,7-bis(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-9,10-dihydroakrydyna (124): T_{top} 286-287 °C. ^1H NMR (700 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 7,59 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H); 7,47 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 7,43 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H); 7,35-7,34 (m, 4H); 7,16-7,14 (m, 4H); 7,08 (td, $J = 7,5$, 1,1 Hz, 4H); 7,05 (dd, $J = 8,2$, 2,3 Hz, 2H); 7,03-6,97 (m, 6H); 6,09 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 5,24 (s, 1H); 1,23 (s, 6H). ^{13}C NMR (176 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 152,18; 146,68; 140,27; 137,61; 137,25; 128,23; 128,15; 127,98; 127,26; 126,53; 126,45; 126,20; 125,59; 120,14; 113,30; 65,53; 36,26; 30,22. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{53}\text{H}_{39}\text{N}$, obliczono: C, 92,27; H, 5,70; N, 2,03; otrzymano: C, 92,20; H, 5,72; N, 2,04.

5.5.2. Synteza związku **130**

Zgodnie z procedurą B: Pd_2dba_3 (0,05 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.); [*t*-Bu $_3$ PH]BF $_4$ (0,03 g; 0,10 mmol; 0,1 equiv.); **123** (0,54 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.); *t*-BuONa (0,19 g; 2,0 mmol; 2,0 equiv.); 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,46 g; 1,0 mmol; 1,0 equiv.), toluen (10 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącą mieszaniną aceton/metanol. Produkt: 0,44 g produktu **130** (żółty proszek; 53,1 %).

10-(2,12-di-tert-butyl-5,9-dioksano-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-ylo)-9,9-dimetylo-2-(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-9,10-dihydroakrydyna (130): T_{top} 332-333 °C. ^1H NMR (700 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 9,00 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H); 7,62 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H); 7,60 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H); 7,56 (dd, $J = 8,7$, 2,4 Hz, 2H); 7,50 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H); 7,47 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,38-7,37 (m, 2H); 7,26 (dd, $J = 7,5$, 2,2 Hz, 1H); 7,17-7,14 (m, 4H); 7,10 (td, $J = 7,4$, 1,1 Hz, 2H); 7,04 (tt, $J = 7,5$, 1,1 Hz, 2H); 6,99 (tt, $J = 7,3$, 1,2 Hz, 1H); 6,88 (m, $J = 7,5$ Hz, 2H); 6,84 (dd, $J = 8,9$, 2,2 Hz, 1H); 6,58 (dd, $J = 7,9$, 1,7 Hz, 1H); 6,29 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H); 1,52 (s, 6H); 1,40 (s, 18H). ^{13}C NMR (176 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 159,5; 159,1; 152,1; 147,7; 146,5; 145,1; 140,6; 140,3; 139,3; 138,2; 131,7; 130,6; 130,4; 130,4; 128,3; 128,2; 128,0; 127,3; 126,6; 126,5; 126,5; 126,3; 125,4; 125,4; 121,1; 120,1; 118,2; 114,9; 114,9; 110,6; 65,5; 36,1; 34,3; 31,2. Analiza elementarna (%) dla

C₆₀H₅₂BNO₂, obliczono: C, 86,84; H, 6,32; B, 1,30; N, 1,69; O, 3,86; otrzymano: C, 86,83; H, 6,35; N, 1,70.

5.5.3. Synteza związku **131**

Zgodnie z procedurą B: Pd₂dba₃ (0,04 g; 0,04 mmol; 0,05 equiv.); [*t*-Bu₃PH]BF₄ (0,02 g; 0,08 mmol; 0,1 equiv.); **124** (0,69 g; 1,0 mmol; 1,2 equiv.); *t*-BuONa (0,16 g; 1,7 mmol; 2,0 equiv.); 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,38 g; 0,83 mmol; 1,0 equiv.), toluen (10 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącą mieszaniną aceton/metanol. Produkt: 0,42 g produktu **131** (żółty proszek; 47,3 %).

10-(2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksano-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen-7-yl)-9,9-dimetylo-2,7-bis(9-fenylo-9*H*-fluoren-9-yl)-9,10-dihydroakrydyna (**131**): T_{top} 352-354 °C. ¹H NMR (700 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 9,00 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H); 7,60-7,55 (m, 8H); 7,49 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,46 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H); 7,36-7,33 (m, 4H); 7,14 (td, *J* = 7,5 Hz, 1,0 Hz, 4H); 7,03-7,00 (m, 4H); 6,99-6,96 (m, 2H); 6,84 (dd, *J* = 8,9, 2,1 Hz, 2H); 6,28 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 1,40 (s, 6H); 1,39 (s, 18H). ¹³C NMR (176 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 159,4; 159,1; 152,1; 147,5; 146,5; 145,2; 140,3; 139,3; 138,1; 131,8; 130,4; 130,0; 128,3; 128,1; 127,3; 126,7; 126,4; 125,2; 120,1; 118,2; 114,6; 110,9; 65,4; 36,3; 34,3; 31,2; 30,9. Analiza elementarna (%) dla C₇₉H₆₄BNO₂, obliczono: C, 88,66; H, 6,03; B, 1,01; N, 1,31; O, 2,99; otrzymano: C, 88,65; H, 6,08; N, 1,31.

5.5.4. Synteza związków **125** i **126**

Zgodnie z procedurą A: 10*H*-fenoksazyny (**17**) (1,00 g; 5,5 mmol; 1,0 equiv.), BF₃·Et₂O (1,70 g; 1,50 mL; 12,0 mmol; 2,2 equiv.), 9-fenylo-9*H*-fluoren-9-ol (**82**) (1,40 g; 5,5 mmol; 1,0 equiv.), DCM (100 mL + 100 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 4:1 (v/v). Produkty: 0,41 g **125** (jasnoróżowy proszek; 18,2 %) oraz 0,84 g **126** (jasnoróżowy proszek; 23,6 %).

3-(9-fenylo-9*H*-fluoren-9-yl)-10*H*-fenoksazyna (**125**): T_{top} 242-243 °C. ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 7,82 (d, *J* = 6,9 Hz, 2H); 7,43 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H); 7,35 (td, *J* = 7,4 Hz, 1,4 Hz, 2H); 7,30-7,16 (m, 8H); 6,64 (td, *J* = 7,4 Hz, 1,9 Hz, 1H); 6,55-6,43 (m, 4H); 6,34 (dd, *J* = 7,8 Hz, 1,3 Hz, 1H); 6,22 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 151,3; 145,9; 143,5; 143,3; 140,1; 138,2; 130,5; 128,1; 128,0; 127,9; 127,3; 127,1; 126,3; 126,0; 123,3; 122,9; 120,1; 119,9; 115,2; 114,9; 112,9; 112,3; 64,8.

Analiza elementarna (%) dla $C_{31}H_{21}NO$, obliczono: C, 87,92; H, 5,00; N, 3,31; O, 3,78; otrzymano: C, 87,73; H, 5,17; N, 3,28.

3,7-bis(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-10H-fenoksazyna (126): T_{top} 331-332 °C. 1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 7,79 (d, $J = 7,3$ Hz, 4H); 7,39 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H); 7,33 (td, $J = 7,6$ Hz, 1,2 Hz, 4H); 7,27-7,14 (m, 15H); 6,47 (dd, $J = 7,9$ Hz, 2,3 Hz, 2H); 6,35 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H); 6,19 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 151,3; 145,8; 143,1; 140,1; 138,5; 138,2; 131,1; 128,0; 127,8; 127,3; 127,1; 126,2; 125,9; 122,8; 119,8; 115,3; 112,3; 64,7. Analiza elementarna (%) dla $C_{50}H_{33}NO$, obliczono: C, 90,47; H, 5,01; N, 2,11; O, 2,41; otrzymano: C, 85,12; H, 5,89; N, 1,61.

5.5.5. Synteza związku **132**

Zgodnie z procedurą B: Pd_2dba_3 (0,04 g; 0,04 mmol; 0,05 equiv.); $[t-Bu_3PH]BF_4$ (0,02 g; 0,08 mmol; 0,1 equiv.); **125** (0,41 g; 1,0 mmol; 1,2 equiv.); *t*-BuONa (0,18 g; 1,9 mmol; 2,0 equiv.); 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,37 g; 0,8 mmol; 1,0 equiv.). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącą mieszaniną aceton/metanol. Produkt: 0,41 g **132** (jasnożółty proszek; 62,0 %).

10-(2,12-di-tert-butyl-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-ylo)-3-(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-10H-fenoksazyna (132): T_{top} 310-312 °C. 1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 8,85 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 7,91 (dd, $J = 9,0$ Hz, 2,6 Hz, 2H); 7,82 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H); 7,56 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,43 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,35 (td, $J = 7,5$ Hz, 1,0 Hz, 2H); 7,30-7,14 (m, 9H); 6,67-6,56 (m, 4H); 6,49 (dd, $J = 8,5$ Hz, 2,1 Hz, 1H); 6,15 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H); 6,04 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H); 1,54 (s, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 159,4; 158,8; 151,1; 145,6; 145,4; 145,3; 144,0; 143,6; 140,2; 139,8; 133,7; 132,5; 131,9; 130,0; 127,9; 127,9; 127,4; 127,2; 126,3; 126,0; 123,2; 122,9; 121,5; 119,9; 117,8; 115,3; 115,2; 113,7; 113,3; 110,1; 64,7; 34,3; 30,9; 29,4. Analiza elementarna (%) dla $C_{57}H_{46}BNO_3$, obliczono: C, 85,17; H, 5,77; B, 1,34; N, 1,74; O, 5,97; otrzymano C, 87,31; H, 5,50; N, 2,23.

5.5.6. Synteza związku **133**

Zgodnie z procedurą B: Pd_2dba_3 (0,05 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.); $[t-Bu_3PH]BF_4$ (0,03 g; 0,10 mmol; 0,1 equiv.); **126** (0,80 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.); *t*-BuONa (0,19 g; 2,0 mmol; 2,0 equiv.); 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen

(**47**) (0,46 g; 1,0 mmol; 1,0 equiv.). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącą mieszaniną aceton/metanol. Produkt: 0,39 g **133** (jasnożółty proszek; 37,0 %).

10-(2,12-di-tert-butylo-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-ylo)-3,7-bis(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-10H-fenoksazyne (**133**): $T_{\text{top}} > 400$ °C. ^1H NMR (400 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 8,98 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H); 7,59-7,54 (m, 6H); 7,49 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H); 7,40 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 7,36-7,32 (m, 4H); 7,16-7,12 (m, 4H); 7,09-6,94 (m, 12H); 6,85 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 6,38 (dd, $J = 8,5$ Hz, 2,2 Hz, 2H); 5,76 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 1,38 (s, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 159,4; 158,8; 151,1; 145,5; 145,4; 143,4; 140,1; 139,8; 132,3; 131,9; 130,0; 127,9; 127,9; 127,8; 127,5; 127,3; 127,2; 126,3; 125,9; 122,8; 119,9; 115,3; 113,1; 110,1; 64,6; 34,3; 30,8; 29,6. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{76}\text{H}_{58}\text{BNO}_3$, obliczono: C, 87,43; H, 5,60; B, 1,04; N, 1,34; O, 4,60; otrzymano: C, 84,01; H, 5,42; N, 1,15.

5.5.7. Synteza związków **76** i **127**

Zgodnie z procedurą A: 9H-karbazol (**30**) (0,84 g; 5 mmol; 1,0 equiv.), $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0,36 g; 0,31 mL; 2,5 mmol; 0,5 equiv.), 9-fenyl-9H-fluoren-9-ol (**82**) (1,29 g; 5 mmol; 1,0 equiv.), DCM (50 mL + 50 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 4:1 (v/v). Produkty: 0,98 g **76** (biały proszek; 48,1 %) oraz 0,65 g **127** (biały proszek; 18,5 %).

(3-(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-9H-karbazol (**76**): T_{top} 202-204 °C. ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 10,23 (s, 1H); 7,91-7,83 (m, 4H); 7,52 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,40-7,43 (m, 3H); 7,32-7,18 (m, 10H); 7,05 (td, $J = 7,4$ Hz, 0,9 Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 152,4; 147,0; 140,3; 139,8; 138,4; 137,1; 126,5; 125,5; 123,4; 123,4; 120,5; 120,2; 119,6; 119,2; 110,4; 110,2; 66,0. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}$, obliczono: C, 91,37; H, 5,19; N, 3,44; otrzymano: C, 91,35; H, 5,24; N, 3,50.

3,6-bis(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-9H-karbazol (**127**): T_{top} 267-270 °C. ^1H NMR (400 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 8,04 (d, $J = 1,7$ Hz, 2H); 7,52 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H); 7,39-7,30 (m, 10H); 7,11 (td, $J = 7,5$ Hz, 1,1 Hz, 4H); 7,03-6,93 (m, 10H); 6,80 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 6,39 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 152,3; 146,7; 140,2; 138,7; 137,0; 126,7; 126,5; 126,4; 123,3; 120,1; 119,4; 110,4; 65,8. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{50}\text{H}_{33}\text{N}$, obliczono: C, 92,70; H, 5,13; N, 2,16; otrzymano: C, 92,14; H, 4,93; N, 2,12.

5.5.8. Synteza związku **134**

Zgodnie z procedurą B: Pd₂dba₃ (0,05 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.); [*t*-Bu₃PH]BF₄ (0,03 g; 0,10 mmol; 0,1 equiv.); **76** (0,49 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.); *t*-BuONa (0,19 g; 2,0 mmol; 2,0 equiv.); 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,46 g; 1,0 mmol; 1,0 equiv.). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącym acetonitrylem. Produkt: 0,39 g **134** (biały proszek; 40,0 %).

9-(2,12-di-tert-butyl-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-ylo)-3-(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-9H-karbazol (134): T_{top} 317-318 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 9,0 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H); 8,23 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H); 7,67 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H); 7,61-7,46 (m, 10H); 7,37-7,31 (m, 4H); 7,22 (td, *J* = 7,4 Hz, 1,1 Hz, 3H); 7,13-7,02 (m, 6H); 1,41 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 158,9; 158,6; 151,8; 146,8; 145,3; 143,7; 140,6; 140,3; 139,2; 138,5; 134,5; 134,3; 131,8; 130,0; 129,4; 128,1; 127,4; 127,2; 126,9; 126,3; 126,3; 126,0; 123,9; 123,8; 120,3; 120,2; 120,0; 119,3; 117,8; 109,8; 109,8; 106,1; 65,6; 34,3; 30,8. Analiza elementarna (%) dla C₅₇H₄₆BNO₂, obliczono: C, 86,90; H, 5,89; B, 1,37; N, 1,78; O, 4,06; otrzymano: C, 82,49; H, 5,48; N, 1,71.

5.5.9. Synteza związku **135**

Zgodnie z procedurą B: Pd₂dba₃ (0,03 g; 0,03 mmol; 0,05 equiv.); [*t*-Bu₃PH]BF₄ (0,02 g; 0,06 mmol; 0,1 equiv.); **127** (0,48 g; 0,8 mmol; 1,2 equiv.); *t*-BuONa (0,12 g; 1,3 mmol; 2,0 equiv.); 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,29 g; 0,6 mmol; 1,0 equiv.). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącym acetonem. Produkt: 0,25 g **135** (biały proszek; 38,9 %).

9-(2,12-di-tert-butyl-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-ylo)-3,6-bis(9-fenyl-9H-fluoren-9-ylo)-9H-karbazol (135): T_{top} > 400 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 8,99 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H); 8,09-8,07 (m, 2H); 7,59-7,51 (m, 8H); 7,44-7,31 (m, 14H); 7,18-7,12 (m, 4H); 7,09-6,99 (m, 10H); 1,41 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 158,8; 159,6; 151,8; 146,8; 145,3; 143,7; 140,2; 139,5; 138,3; 131,7; 130,0; 128,0; 127,9; 127,3; 127,1; 126,9; 126,2; 123,9; 119,9; 119,6; 117,8; 109,7; 106,0; 65,6; 34,3; 30,9. Analiza elementarna (%) dla C₇₆H₅₈BNO₂, obliczono: C, 88,79; H, 5,69; B, 1,05; N, 1,36; O, 3,11; otrzymano: C, 87,91; H, 5,59; N, 1,26.

5.5.10. Synteza związków **128** i **129**

Zgodnie z procedurą A: 10*H*-fenotiazyna (**33**) (0,84 g; 5 mmol; 1,0 equiv.), BF₃·Et₂O (0,36 g; 0,31 mL; 2,5 mmol; 0,5 equiv.), 9-fenyl-9*H*-fluoren-9-ol (**82**) (1,29 g; 5 mmol; 1,0 equiv.), DCM (50 mL + 50 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 4:1 (v/v). Produkty: 1,07 g **128** (jasnożółty proszek; 48,7 %) oraz 0,90 g **129** (jasnożółty proszek; 26,5 %).

3-(9-fenyl-9*H*-fluoren-9-ylo)-10*H*-fenotiazyna (**128**): T_{top} 173-174 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 7,54 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H); 7,33 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H); 7,28-7,24 (m, 2H); 7,14 -7,10 (m, 8H); 7,05-6,95 (m, 6H); 6,85 (dd, *J* = 8,2 Hz, 2,2 Hz, 1H); 6,73-6,68 (m, 2H); 6,54-6,48 (m, 1H); 5,90 (dd, *J* = 8,3 Hz, 1,5 Hz, 1H); 5,78 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 4,90 (s, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 151,4; 145,9; 141,7; 140,4; 140,2; 130,3; 127,1; 126,9; 126,8; 126,6; 126,4; 126,2; 122,3; 120,1; 118,6; 118,4; 114,2; 114,2; 65,0. Analiza elementarna (%) dla C₃₁H₂₁NS, obliczono: C, 84,70; H, 4,82; N, 3,19; S, 7,29; otrzymano: C, 80,66; H, 4,84; N, 2,73.

3,7-bis(9-fenyl-9*H*-fluoren-9-ylo)-10*H*-fenotiazyna (**129**): T_{top} 323-324°C. ¹H NMR (400 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 7,54 (d, *J* = 7,4 Hz, 4H); 7,30 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H); 7,27-7,22 (m, 4H); 7,12 (td, *J* = 7,5 Hz, 1,2 Hz, 4H); 7,07-6,94 (m, 12H); 6,86 (dd, *J* = 8,6 Hz, 1,9 Hz, 2H); 5,78 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H); 4,80 (s, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): nie udało się zarejestrować widma ze względu na słabą rozpuszczalność związku. Analiza elementarna (%) dla C₅₀H₃₃NS, obliczono: C, 88,33; H, 4,89; N, 2,06; S, 4,72; otrzymano: C, 87,66; H, 4,82; N, 1,86.

5.5.11. Synteza związku **136**

Zgodnie z procedurą B: Pd₂dba₃ (0,05 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), [*t*-Bu₃PH]BF₄ (0,03 g; 0,10 mmol; 0,1 equiv.), **128** (0,52 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), *t*-BuONa (0,19 g; 2,0 mmol; 2,0 equiv.), 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,46 g; 1,0 mmol; 1,0 equiv.). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącym acetonem> Produkt: 0,29 g **136** (jasnożółty proszek; 35,4 %).

10-(2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen-7-ylo)-3-(9-fenyl-9*H*-fluoren-9-ylo)-10*H*-fenotiazyna (**136**): T_{top} 305-306 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzen-d₆, δ, ppm): 8,95 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H); 7,56 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H); 7,51 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H); 7,49 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H); 7,42 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,31 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H); 7,26-7,23 (m,

2H); 7,14 (td, $J = 7,4$ Hz, 1,3 Hz, 2H); 7,10 (s, 2H); 7,06-6,96 (m, 6H); 6,91 (dd, $J = 8,5$ Hz, 2,2 Hz, 1H); 6,87 (dd, $J = 8,0$ Hz, 1,2 Hz, 1H); 6,77-6,71 (m, 2H); 6,65 (td, $J = 7,5$ Hz, 1,4 Hz, 1H); 1,38 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 158,9; 158,8; 150,8; 150,6; 145,6; 144,9; 143,7; 140,7; 140,2; 131,1; 129,9; 128,1; 128,1; 128,0; 127,6; 127,5; 127,5; 127,3; 127,1; 126,5; 126,1; 125,2; 120,1; 117,5; 99,5; 65,0; 34,2; 30,9. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{57}\text{H}_{46}\text{BNO}_2\text{S}$, obliczono: C, 85,17; H, 5,77; B, 1,34; N, 1,74; O, 5,97; otrzymano: C, 85,87; H, 5,93; N, 1,19.

5.5.12. Synteza związku **137**

Zgodnie z procedurą B: Pd_2dba_3 (0,03 g; 0,03 mmol; 0,05 equiv.), $[\text{t-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,02 g; 0,06 mmol; 0,1 equiv.), **129** (0,51 g; 0,8 mmol; 1,2 equiv.), t-BuONa (0,19 g; 2,0 mmol; 2,0 equiv.), 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,29 g; 0,6 mmol; 1,0 equiv.). Eluent: eter naftowy – dichlorometan 20:1 (v/v) i przemyto gorącym acetonem. Produkt: 0,30 g **137** (jasnożółty proszek; 48,3 %).

10-(2,12-di-*tert*-butyl-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen-7-yl)-3,7-bis(9-fenyl-9*H*-fluoren-9-yl)-10*H*-fenotiazyna (**137**): T_{top} 383-384°C. ^1H NMR (400 MHz, benzen- d_6 , δ , ppm): 8,96, d, $J = 2,4$ Hz, 2H); 7,57-7,49 (m, 6H); 7,43 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,31-7,26 (m, 6H); 7,24-7,21 (m, 4H); 7,13 (td, $J = 7,5$ Hz, 1,1 Hz, 4H); 7,06 (s, 2H); 7,01 (td, $J = 7,5$ Hz, 1,1 Hz, 4H); 6,98-6,94 (m, 6H); 6,81 (dd, $J = 8,6$ Hz, 2,3 Hz, 2H); 6,51 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 1,38 (s, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 158,9; 158,8; 150,8; 145,5; 145,0; 143,2; 141,0; 140,2; 131,2; 130,0; 128,5; 128,0; 127,9; 127,5; 127,4; 127,4; 127,1; 126,4; 126,1; 122,3; 120,0; 117,6; 101,4; 64,9; 34,2. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{76}\text{H}_{58}\text{BNO}_2\text{S}$, obliczono: C, 87,43; H, 5,60; B, 1,04; N, 1,34; O, 4,60; otrzymano: C, 85,87; H, 5,93; N, 1,19.

5.5.13. Synteza związku **141**

Zgodnie z procedurą C: NaH (60% w oleju mineralnym; 0,72 g; 30,0 mmol; 3,0 equiv.), bezwodny DMF (100 mL), diindolokarbazol (**112**) (3,45 g; 10 mmol; 1,0 equiv.), roztwór CH_3I (2,84 g; 20 mmol; 2,0 equiv.) w bezwodnym DMF (100 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan – trietyloamina 20:1:0,1 (v/v/v). Produkt: 1,66 g **141** (biały proszek; 45,0 %).

5,10-dimetylo-10,15-dihydro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazol (**141**): T_{top} 304-305 °C. ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 10,90 (s, 1H); 8,64-8,52 (m, 2H); 8,48-8,40 (m,

1H); 7,70-7,61 (m, 3H); 7,43-7,37 (m, 2H); 7,35-7,30 (m, 2H), 7,30-7,22 (m, 2H); 4,57 (s, 3H); 4,53 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 141,5; 141,3; 140,0; 139,0; 137,6; 135,8; 123,3; 122,7; 122,5; 122,4; 122,4; 122,3; 121,6; 121,3; 119,4; 119,2; 119,1; 119,0; 111,0; 109,2; 109,0; 102,3; 102,1; 101,7; 35,0; 35,0. Analiza elementarna (%) dla C₂₆H₁₉N₃, obliczono: C, 83,62; H, 5,13; N, 11,25; otrzymano: C, 83,62; H, 5,12; N, 11,20.

5.5.14. Synteza związku **143**

Zgodnie z procedurą B: Pd₂dba₃ (0,07 g; 0,08 mmol; 0,05 equiv.), [*t*-Bu₃PH]BF₄ (0,04 g; 0,15 mmol; 0,1 equiv.), **141** (0,67 g; 1,8 mmol; 1,2 equiv.), toluen (2 mL + 50 mL), *t*-BuONa (0,29 g; 3,0 mmol; 2,0 equiv.), 7-bromo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**46**) (0,52 g; 1,5 mmol; 1,0 equiv.). Schłodzone do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną przeniesiono do zlewki zawierającej MeOH (150 mL). Dodano H₂O (10 mL). Powstały osad odsączono, przemyto kilkukrotnie niewielką ilością MeOH, wysuszono otrzymując 0,73 g żółtego osadu. Osad przeniesiono do kolbki, dodano aceton (10 mL) i mieszano w 65 °C przez 5 minut. Schłodzone do temperatury pokojowej, odsączono osad i pozostawiono do wysuszenia. Otrzymano 0,60 g **143** (żółty proszek; 58,0 %).

5-(5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen-7-yl)-10,15-dimetyol-10,15-dihydro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazol (**143**): T_{top} > 400 °C. ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, δ, ppm): nie udało się zarejestrować widma ze względu na słabą rozpuszczalność związku, ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): nie udało się zarejestrować widma ze względu na słabą rozpuszczalność związku. Analiza elementarna (%) dla C₄₄H₂₈BN₃O₂, obliczono: C, 82,38; H, 4,40; B, 1,69; N, 6,55; O, 4,99; otrzymano: C, 82,25; H, 4,43; N, 6,44.

5.5.15. Synteza związku **144**

Zgodnie z procedurą B: Pd₂dba₃ (0,05 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), [*t*-Bu₃PH]BF₄ (0,03 g; 0,10 mmol; 0,1 equiv.), **141** (0,45 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), toluen (2 mL + 25 mL), *t*-BuONa (0,19 g; 2,0 mmol; 2,0 equiv.), 7-bromo-2,12-di-*tert*-butylo-5,9-dioksa-13*b*-boranafto[3,2,1-*de*]antracen (**47**) (0,45 g; 1,0 mmol; 1,0 equiv.). Schłodzone do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną przeniesiono do zlewki zawierającej MeOH (150 mL). Dodano H₂O (10 mL). Powstały osad odsączono, przemyto kilkukrotnie niewielką ilością MeOH, wysuszono otrzymując 0,53 g żółtego osadu. Osad przeniesiono do kolbki, dodano aceton (10 mL) i mieszano w 65 °C przez 5 minut.

Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i pozostawiono do wysuszenia. Otrzymano 0,44 g produktu (żółty proszek; 58,0 %).

5-(2,12-di-tert-butylo-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-ylo)-10,15-dimetylo-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]karbazol (144): $T_{\text{top}} > 400^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 8,91 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 8,69-8,62 (m, 2H); 7,91 (dd, $J = 8,9$ Hz, 2,6 Hz, 2H); 7,80-7,69 (m, 2H); 7,55-7,48 (m, 6H); 7,43-7,35 (m, 3H); 7,10 (td, $J = 7,7$ Hz, 1,2 Hz, 1H); 6,49 (td, $J = 7,6$ Hz, 1,0 Hz, 1H); 6,25 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 4,60 (s, 3H); 4,53 (s, 3H); 1,56 (s, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): nie udało się zarejestrować widma ze względu na słabą rozpuszczalność związku. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{BN}_3\text{O}_2$, obliczono: C, 82,86; H, 5,88; B, 1,43; N, 5,57; O, 4,25; otrzymano: C, 83,13; H, 5,68; N, 5,29.

5.5.16. Synteza związku 142

Zgodnie z procedurą C: NaH (60% w oleju mineralnym; 0,21 g; 8,7 mmol; 3.0 equiv.), DMF (30 mL), diindolokarbazol (1,00 g; 2,9 mmol; 1,0 equiv.), roztwór CD_3I (0,86 g; 5,8 mmol; 2,0 equiv.) w suchym DMF (30 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan – trietyloamina 20:1:0,1 (v/v/v). Produkt: 0,50 g **142** (biały proszek; 45,0 %).

5,10-bis(metylo- d_3)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]karbazol (142): $T_{\text{top}} 308$ – 309°C . ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 10,91 (s, 1H); 8,61-8,55 (m, 2H); 8,48-8,44 (m, 1H); 7,70-7,61 (m, 3H); 7,44-7,37 (m, 2H); 7,35-7,21 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): nie udało się zarejestrować widma ze względu na słabą rozpuszczalność związku. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{D}_6\text{N}_3$, obliczono: C, 82,29; H, 6,64; N, 11,07; otrzymano: C, 82,28; H, 6,45; N, 10,97.

5.5.17. Synteza związku 145

Zgodnie z procedurą B: Pd_2dba_3 (0,04 g; 0,04 mmol; 0,05 equiv.), $[t\text{-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,02 g; 0,08 mmol; 0,1 equiv.), **142** (0,38 g; 0,8 mmol; 1,2 equiv.), toluen (2 mL + 15 mL), $t\text{-BuONa}$ (0,16 g; 1,7 mmol; 2,0 equiv.), 7-bromo-2,12-di-tert-butylo-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen (**47**) (0,38 g; 0,8 mmol; 1,0 equiv.). Schłodzono do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną przeniesiono do zlewki zawierającej MeOH (50 mL). Powstały osad odsączono, przemyto kilkukrotnie niewielką ilością MeOH, wysuszono otrzymując 0,41 g szarego osadu. Osad przeniesiono do kolbki,

dodano MeOH (25 mL) i aceton (10 mL) i mieszano w 65 °C przez 1 h. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i pozostawiono do wysuszenia. Otrzymano 0,31 g produktu (żółty proszek; 49,0 %).

5-(2,12-di-tert-butylo-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-yl)-10,15-bis(metyl-d₃)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]karbazol (145): mp > 400 °C. ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 8,89 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H); 8,62 (t, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,88 (dd, *J* = 8,9 Hz, 2,3 Hz, 2H); 7,79-7,70 (m, 2H); 7,53-7,45 (m, 6H); 7,41-7,32 (m, 3H); 7,07 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H); 6,47 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H); 6,23 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H); 1,54 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): nie udało się zarejestrować widma ze względu na słabą rozpuszczalność związku. Analiza elementarna (%) dla C₅₂H₃₈D₆BN₃O₂, obliczono: C, 82,20; H, 6,63; B, 1,42; N, 5,53; O, 4,21; otrzymano: C, 82,53; H, 6,54; N, 5,35.

5.5.18. Synteza związku **118**

Zgodnie z procedurą C: NaH (60% w oleju mineralnym; 0,10 g; 84,4 mmol; 3.0 equiv.), DMF (10 mL), diindolokarbazol (0,50 g; 1,5 mmol; 1,0 equiv.), roztwór C₆H₁₃Br (0,48 g; 2,9 mmol; 2,0 equiv.) w suchym DMF (5 mL). Eluent: eter naftowy – dichlorometan – trietyloamina. Produkt: 0,42 g **118** (biały proszek; 57,0 %).

5,10-diheksylo-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]karbazol (118): T_{top} 153-154 °C. ¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 10,88 (s, 1H); 8,49-8,46 (m, 1H); 8,41-8,34 (m, 2H); 7,73-7,67 (m, 3H); 7,43-7,25 (m, 6H); 5,12-5,05 (m, 2H); 5,04-4,97 (m, 2H); 2,13-2,01 (m, 4H); 1,38-1,22 (m, 12H); 0,87-0,82 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈, δ, ppm): 140,8; 140,2; 140,0; 138,4; 137,0; 136,0; 123,6; 123,0; 122,5; 122,4; 122,3; 122,2; 121,3; 121,1; 119,4; 119,2; 119,1; 119,1; 111,0; 109,8; 109,7; 102,7; 102,5; 101,7; 46,5; 46,2; 31,5; 31,5; 30,2; 30,1; 29,6; 26,2; 22,4; 13,3. Analiza elementarna (%) dla C₃₆H₃₉N₃, obliczono: C, 84,17; H, 7,65; N, 8,18; otrzymano: C, 84,21; H, 8,04; N, 7,56.

5.5.19. Synteza związku **146**

Zgodnie z procedurą B: Pd₂dba₃ (0,05 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), [*t*-Bu₃PH]BF₄ (0,03 g; 0,10 mmol; 0,1 equiv.), **118** (0,62 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), toluen (2 mL +15 mL), *t*-BuONa (0,19 g; 2,0 mmol; 2,0 equiv.), 7-bromo-2,12-di-tert-butylo-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen (**47**) (0,46 g; 1,0 mmol; 1,0 equiv.). Schłodzono do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną przeniesiono do zlewki zawierającej MeOH (50 mL). Powstały osad odsączono, przemyto kilkukrotnie niewielką ilością

MeOH, wysuszono otrzymując 0,90 g szarego osadu. Osad przeniesiono do kolbki, dodano MeOH (50 ml) i aceton (20 ml) i mieszano w 65 °C przez 1 h. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i pozostawiono do wysuszenia. Produkt: 0,45 g **146** (żółty proszek; 50,0 %).

5-(2,12-di-tert-butyl-5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-de]antracen-7-yl)-10,15-diheksyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]karbazol (146): T_{top} 274-275 °C. ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 8,88 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H); 8,46-8,38 (m, 2H); 7,88 (dd, $J = 8,9$ Hz, 2,3 Hz, 2H); 7,83-7,78 (m, 2H); 7,54 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H); 7,52-7,45 (m, 5H); 7,43-7,33 (m, 3H); 7,09-7,03 (m, 1H); 6,50-6,44 (m, 1H); 6,33 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 5,14-5,05 (m, 2H); 5,02-4,95 (m, 2H); 2,05-1,95 (m, 4H); 1,53 (s, 18H); 1,39-1,19 (m, 12H), 0,85-0,79 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8 , δ , ppm): 158,9; 158,6; 146,8; 145,4; 141,1; 138,5; 138,3; 131,8; 130,1; 123,5; 123,4; 123,3; 123,1; 123,0; 122,6; 121,9; 121,7; 121,5; 120,9; 119,6; 119,1; 117,9; 110,7; 109,6; 108,2; 104,5; 46,8; 46,6; 34,3; 31,4; 30,9; 29,7; 29,5; 26,2; 26,1; 22,4; 13,2. Analiza elementarna (%) dla $\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{BN}_3\text{O}_2$, obliczono: C, 83,30; H, 7,22; B, 1,21; N, 4,70; O, 3,58; otrzymano: C, 83,85; H, 7,10; N, 4,71.

6. Bibliografia

- (1) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. Triplet-Singlet Emission in Fluid Solutions. Phosphorescence of Eosin. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894–1904. <https://doi.org/10.1039/TF9615701894>.
- (2) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. Electroluminescence in Organic Crystals [16]. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38* (8), 2042–2043. <https://doi.org/10.1063/1.1733929>.
- (3) Tang, C. W.; Van Slyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51* (12), 913–915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
- (4) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies. *Polym. Int.* **2006**, *55* (6), 572–582. <https://doi.org/10.1002/pi.1974>.
- (5) Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 14706–14709. <https://doi.org/10.1021/ja306538w>.
- (6) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. *Nature* **2012**, *492* (7428), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
- (7) Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Emitters. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (May), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms5016>.
- (8) Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (14), 2777–2781. <https://doi.org/10.1002/adma.201505491>.
- (9) Lee, K. H.; Lee, J. Y. Phosphor Sensitized Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes with Ideal Deep Blue Device Performances. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (28), 8562–8568.

<https://doi.org/10.1039/c9tc02746g>.

- (10) Jabłoński, A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes [6]. *Nature* **1933**, *131* (3319), 839–840. <https://doi.org/10.1038/131839b0>.
- (11) Coyle, J. A.; Barltrop, J. D. *Fotochemia: Podstawy*; PWN, 1987.
- (12) Adachi, C.; Sandanayaka, A. S. D. The Leap from Organic Light-Emitting Diodes to Organic Semiconductor Laser Diodes. *CCS Chem.* **2020**, *2* (4), 1203–1216. <https://doi.org/10.31635/ccschem.020.202000327>.
- (13) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2006.
- (14) Parker, C. A.; A. P. R. S. L. Sensitized P -Type Delayed Fluorescence . *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1963**, *276* (1364), 125–135. <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0197>.
- (15) Wang, L.; Li, T.; Feng, P.; Song, Y. Theoretical Tuning of the Singlet-Triplet Energy Gap to Achieve Efficient Long-Wavelength Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: The Impact of Substituents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (32), 21639–21647. <https://doi.org/10.1039/c7cp02615c>.
- (16) Borchardt, J. K. Developments in Organic Displays. *Mater. Today* **2004**, *7* (9), 42–46. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00401-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00401-8).
- (17) *Organic Light-Emitting Devices*; Shinar, J., Ed.; Springer New York, NY, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21720-8>.
- (18) Nayak, D.; Choudhary, R. B. A Survey of the Structure, Fabrication, and Characterization of Advanced Organic Light Emitting Diodes. *Microelectron. Reliab.* **2023**, *144* (March), 114959. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2023.114959>.
- (19) Xing, X.; Wu, Z.; Sun, Y.; Liu, Y.; Dong, X.; Li, S.; Wang, W. The Optimization of Hole Injection Layer in Organic Light-Emitting Diodes. *Nanomaterials* **2024**, *14* (2). <https://doi.org/10.3390/nano14020161>.
- (20) Yadav, S.; Mittal, P.; Negi, S. Recent Advancements over a Decade for Organic Light-Emitting Diodes: From Structural Diversity, Role of Layers, Colour Emission, Material Classification, Performance Improvement, Fabrication to

- Applications. *Bull. Mater. Sci.* **2022**, *45* (3). <https://doi.org/10.1007/s12034-022-02680-x>.
- (21) Im, Y.; Byun, S. Y.; Kim, J. H.; Lee, D. R.; Oh, C. S.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. Recent Progress in High-Efficiency Blue-Light-Emitting Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (13). <https://doi.org/10.1002/adfm.201603007>.
 - (22) Scholz, S.; Kondakov, D.; Lüssem, B.; Leo, K. Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (16), 8449–8503. <https://doi.org/10.1021/cr400704v>.
 - (23) Pander, P. Thermally Activated Delayed Fluorescence - as a Solution to the Low Yield Problem of the Fluorescent OLEDs. *Chemik* **2016**, *70* (6), 322–325.
 - (24) Yue, Q.; Li, W.; Kong, F.; Li, K. Enhancing the Out-Coupling Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes Using Two-Dimensional Periodic Nanostructures. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, *2012* (May 2016). <https://doi.org/10.1155/2012/985762>.
 - (25) Kim, S. Y.; Kim, J. J. Outcoupling Efficiency of Organic Light Emitting Diodes and the Effect of ITO Thickness. *Org. Electron.* **2010**, *11* (6), 1010–1015. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.03.023>.
 - (26) Ledos, N.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacquemin, D.; Bouit, P. A.; Hissler, M. Reaching the 5% Theoretical Limit of Fluorescent OLEDs with Push-Pull Benzophospholes. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (11), 3826–3831. <https://doi.org/10.1039/d3tc00245d>.
 - (27) Sudheendran Swayamprabha, S.; Dubey, D. K.; Shahnawaz; Yadav, R. A. K.; Nagar, M. R.; Sharma, A.; Tung, F. C.; Jou, J. H. Approaches for Long Lifetime Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (1), 1–29. <https://doi.org/10.1002/advs.202002254>.
 - (28) Li, K.; Ming Tong, G. S.; Wan, Q.; Cheng, G.; Tong, W. Y.; Ang, W. H.; Kwong, W. L.; Che, C. M. Highly Phosphorescent Platinum(II) Emitters: Photophysics, Materials and Biological Applications. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (3), 1653–1673. <https://doi.org/10.1039/c5sc03766b>.

- (29) Paterson, L.; May, F.; Andrienko, D. Computer Aided Design of Stable and Efficient OLEDs. *J. Appl. Phys.* **2020**, *128* (16). <https://doi.org/10.1063/5.0022870>.
- (30) Izawa, S.; Morimoto, M.; Fujimoto, K.; Banno, K.; Majima, Y.; Takahashi, M.; Naka, S.; Hiramoto, M. Blue Organic Light-Emitting Diode with a Turn-on Voltage of 1.47 V. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 3–5. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41208-7>.
- (31) Tankelevičiūtė, E.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. The Blue Problem: OLED Stability and Degradation Mechanisms. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15* (4), 1034–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c03317>.
- (32) Hughes, A. E.; Haque, N.; Northey, S. A.; Giddey, S. Platinum Group Metals: A Review of Resources, Production and Usage with a Focus on Catalysts. *Resources* **2021**, *10* (9), 1–40. <https://doi.org/10.3390/resources10090093>.
- (33) Hosokai, T.; Nakanotani, H.; Santou, S.; Noda, H.; Nakayama, Y.; Adachi, C. TADF Activation by Solvent Freezing : The Role of Nonradiative Triplet Decay and Spin-Orbit Coupling in Carbazole Benzonitrile Derivatives. 1–22.
- (34) Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (9). <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>.
- (35) Ha, J. M.; Hur, S. H.; Pathak, A.; Jeong, J. E.; Woo, H. Y. Recent Advances in Organic Luminescent Materials with Narrowband Emission. *NPG Asia Mater.* **2021**, *13* (1). <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00318-8>.
- (36) Liu, Y.; Li, C.; Ren, Z.; Yan, S.; Bryce, M. R. All-Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3* (April). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.20>.
- (37) Cheng, S. H.; Endo, A.; Kakizoe, H.; Otsu, S.; Suzuki, Y.; Yamashita, M.; Adachi, J. HyperfluorescenceTM: Excel the Performance, Create the Future. *J. Soc. Inf. Disp.* **2022**, *30* (6), 514–522. <https://doi.org/10.1002/jsid.1094>.
- (38) Zuo, P.; Qu, Y. K.; Zheng, Q.; Liao, L. S.; Jiang, Z. Q. Sensitized Organic Light-Emitting Diodes: Towards High Efficiency and Long Lifetimes. *Mater. Chem.*

Front. **2023**, *7* (9), 1760–1780. <https://doi.org/10.1039/d2qm01379g>.

- (39) Gawale, Y.; Ansari, R.; Naveen, K. R.; Kwon, J. H. Forthcoming Hyperfluorescence Display Technology: Relevant Factors to Achieve High-Performance Stable Organic Light Emitting Diodes. *Front. Chem.* **2023**, *11* (June), 1–15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1211345>.
- (40) Lee, H.; Braveenth, R.; Muruganantham, S.; Jeon, C. Y.; Lee, H. S.; Kwon, J. H. Efficient Pure Blue Hyperfluorescence Devices Utilizing Quadrupolar Donor-Acceptor-Donor Type of Thermally Activated Delayed Fluorescence Sensitizers. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35926-1>.
- (41) Han, J.; Chen, Y.; Li, N.; Huang, Z.; Yang, C. Versatile Boron-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Aggregate* **2022**, *3* (5), 1–30. <https://doi.org/10.1002/agt2.182>.
- (42) Hirai, H.; Nakajima, K.; Nakatsuka, S.; Shiren, K.; Ni, J.; Nomura, S.; Ikuta, T.; Hatakeyama, T. One-Step Borylation of 1,3-Diaryloxybenzenes Towards Efficient Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (46), 13581–13585. <https://doi.org/10.1002/anie.201506335>.
- (43) Joung, J. F.; Han, M.; Hwang, J.; Jeong, M.; Choi, D. H.; Park, S. Deep Learning Optical Spectroscopy Based on Experimental Database: Potential Applications to Molecular Design. *JACS Au* **2021**, *1* (4), 427–438. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00035>.
- (44) Kim, H. J.; Kang, H.; Jeong, J. E.; Park, S. H.; Koh, C. W.; Kim, C. W.; Woo, H. Y.; Cho, M. J.; Park, S.; Choi, D. H. Ultra-Deep-Blue Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Emitters: Achieving Nearly 16% EQE in Solution-Processed Nondoped and Doped OLEDs with CIEy < 0.1. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (33), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102588>.
- (45) Xie, H.; Huang, Z.; Li, N.; Hua, T.; Miao, J.; Yang, C. Rational Molecular Design of TADF Emitters towards Highly Efficient Yellow Electroluminescence with a Nearly 30% External Quantum Efficiency and Low Roll-Off. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (31), 11239–11245. <https://doi.org/10.1039/d2tc02045a>.
- (46) Ahn, D. H.; Kim, S. W.; Lee, H.; Ko, I. J.; Karthik, D.; Lee, J. Y.; Kwon, J. H. Highly Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Based

- on Symmetrical and Rigid Oxygen-Bridged Boron Acceptors. *Nat. Photonics* **2019**, *13* (8), 540–546. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0415-5>.
- (47) Ahn, D. H.; Maeng, J. H.; Lee, H.; Yoo, H.; Lampande, R.; Lee, J. Y.; Kwon, J. H. Rigid Oxygen-Bridged Boron-Based Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Organic Light-Emitting Diode: Approach towards Satisfying High Efficiency and Long Lifetime Together. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8* (11), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adom.202000102>.
- (48) Zhao, X. H.; Han, C. M.; Li, Y.; Bai, M. G.; Yang, J. C.; Xu, H.; Yuan, S. D.; Xie, L. H.; Xu, Z. J. Bulky 9-Phenylfluorene Fuctionalized 2,6-Bis(N-Carbazolyl)-Pyridine with High Triplet Energy Level as Host for Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Devices. *Dye. Pigment.* **2020**, *175*, 108127. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108127>.
- (49) Feng, Q.; Zheng, X.; Wang, H.; Zhang, H.; Qian, Y.; Tan, K.; Cao, H.; Xie, L.; Huang, W. A 9-Fluorenyl Substitution Strategy for Aromatic-Imide-Based TADF Emitters towards Efficient and Stable Sky Blue OLEDs with Nearly 30% External Quantum Efficiency. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (12), 4000–4008. <https://doi.org/10.1039/d1ma00181g>.
- (50) Cao, H. T.; Hou, P. F.; Yu, W. J.; Gao, Y.; Li, B.; Feng, Q. Y.; Zhang, H.; Wang, S. S.; Su, Z. M.; Xie, L. H. Enhanced Efficiency of Exciplex Emission from a 9-Phenylfluorene Derivative. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (5), 7236–7246. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c22266>.
- (51) Peethani, N.; Kwon, N. Y.; Koh, C. W.; Park, S. H.; Ha, J. M.; Cho, M. J.; Woo, H. Y.; Park, S.; Choi, D. H. Rational Design of a TADF Emitter with Steric Shielding and Multiple Resonance for Narrowband Solution-Processed OLEDs. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adom.202301217>.
- (52) Xu, S.; Yang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Xue, Q.; Xie, G.; Gu, M.; Jin, J.; Huang, L.; Chen, R. Solution-Processed Multi-Resonance Organic Light-Emitting Diodes with High Efficiency and Narrowband Emission. *Chinese Chem. Lett.* **2021**, *32* (4), 1372–1376. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.10.022>.
- (53) Feng, Q.; Qian, Y.; Wang, H.; Hou, W.; Peng, X.; Xie, S.; Wang, S.; Xie, L. Donor Arylmethylation toward Horizontally Oriented TADF Emitters for Efficient

- Electroluminescence with 37% External Quantum Efficiency. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10* (10), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adom.202102441>.
- (54) Kim, K. H.; Kim, J. J. Origin and Control of Orientation of Phosphorescent and TADF Dyes for High-Efficiency OLEDs. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (42), 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.201705600>.
- (55) Xie, W.; Peng, X.; Li, M.; Qiu, W.; Li, W.; Gu, Q.; Jiao, Y.; Chen, Z.; Gan, Y.; Liu, K. kun; Su, S. J. Blocking the Energy Loss of Dexter Energy Transfer in Hyperfluorescence OLEDs Via One-Step Phenyl-Fluorene Substitution of TADF Assistant Host. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10* (17), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adom.202200665>.
- (56) Pathak, S. K.; Liu, H.; Zhou, C.; Xie, G.; Yang, C. Triazatruxene Based Star-Shaped Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Modulating the Performance of Solution-Processed Non-Doped OLEDsviaside-Group Engineering. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (23), 7363–7373. <https://doi.org/10.1039/d1tc01000j>.
- (57) Chen, Y.; Wang, S.; Wu, X.; Xu, Y.; Li, H.; Liu, Y.; Tong, H.; Wang, L. Triazatruxene-Based Small Molecules with Thermally Activated Delayed Fluorescence, Aggregation-Induced Emission and Mechanochromic Luminescence Properties for Solution-Processable Nondoped OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (46), 12503–12508. <https://doi.org/10.1039/c8tc04721a>.
- (58) Xie, L. H.; Hou, X. Y.; Hua, Y. R.; Tang, C.; Liu, F.; Fan, Q. L.; Huang, W. Facile Synthesis of Complicated 9,9-Diarylfluorenes Based on BF₃·Et₂O-Mediated Friedel-Crafts Reaction. *Org. Lett.* **2006**, *8* (17), 3701–3704. <https://doi.org/10.1021/ol061268j>.
- (59) Wei, B.; Fan, Y.; Sun, A.; Liu, K.; Li, S.; Lan, W.; Liao, Y.; Lin, Y.; Wong, W.-Y. Robust Organic Functional Materials by Thermally Doping with Metal Oxide. *Opt. Mater. Express* **2021**, *11* (10), 3455. <https://doi.org/10.1364/ome.437768>.
- (60) Lee, S.; Kim, H.; Kim, Y. Progress in Organic Semiconducting Materials with High Thermal Stability for Organic Light-Emitting Devices. *InfoMat* **2021**, *3* (1), 61–81. <https://doi.org/10.1002/inf2.12123>.
- (61) Tsuchiya, Y.; Nakamura, N.; Kakumachi, S.; Kusuhara, K.; Chan, C. Y.; Adachi,

- C. A Convenient Method to Estimate the Glass Transition Temperature of Small Organic Semiconductor Materials. *Chem. Commun.* **2022**, 58 (80), 11292–11295. <https://doi.org/10.1039/d2cc01467j>.
- (62) Tanaka, H.; Oda, S.; Ricci, G.; Gotoh, H.; Tabata, K.; Kawasumi, R.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Hatakeyama, T. Hypsochromic Shift of Multiple-Resonance-Induced Thermally Activated Delayed Fluorescence by Oxygen Atom Incorporation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, 60 (33), 17910–17914. <https://doi.org/10.1002/anie.202105032>.
- (63) Xiang, S.; Guo, R.; Huang, Z.; Lv, X.; Sun, S.; Chen, H.; Zhang, Q.; Wang, L. Highly Efficient Yellow Nondoped Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs by Utilizing Energy Transfer between Dual Conformations Based on Phenothiazine Derivatives. *Dye. Pigment.* **2019**, 170 (June), 107636. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107636>.
- (64) Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* **1994**, 94 (8), 2319–2358. <https://doi.org/10.1021/cr00032a005>.
- (65) Hu, B.; Cai, X.; Li, C.; Huang, W.; Ichikawa, M. New Xanthone Derivatives as Host Materials: Improvement of Carriers Balance for High-Efficiency Green Phosphorescent OLEDs Using Two Host Materials. *Dye. Pigment.* **2020**, 178 (March), 108333. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108333>.
- (66) Kim, J. U.; Park, I. S.; Chan, C. Y.; Tanaka, M.; Tsuchiya, Y.; Nakanotani, H.; Adachi, C. Nanosecond-Time-Scale Delayed Fluorescence Molecule for Deep-Blue OLEDs with Small Efficiency Rolloff. *Nat. Commun.* **2020**, 11 (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15558-5>.
- (67) Son, K. S.; Yahiro, M.; Imai, T.; Yoshizaki, H.; Adachi, C. Analyzing Bipolar Carrier Transport Characteristics of Diarylamino-Substituted Heterocyclic Compounds in Organic Light-Emitting Diodes by Probing Electroluminescence Spectra. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (13), 4439–4446. <https://doi.org/10.1021/cm8004985>.
- (68) Kumar, M.; Pereira, L. Effect of the Host on Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on a TADF Emitter for Roll-off Suppressing. *Nanomaterials* **2019**, 9 (9). <https://doi.org/10.3390/nano9091307>.

- (69) Li, N.; Ni, F.; Lv, X.; Huang, Z.; Cao, X.; Yang, C. Host-Dopant Interaction between Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter and Host Material: Insight into the Excited State. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10* (1), 1–27. <https://doi.org/10.1002/adom.202101343>.
- (70) Monkman, A. Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Highly Effic. OLEDs Mater. Based Therm. Act. Delayed Fluoresc.* **2018**, 425–463. <https://doi.org/10.1002/9783527691722.ch12>.
- (71) Zhang, D.; Qiao, J.; Zhang, D.; Duan, L. Ultrahigh-Efficiency Green PHOLEDs with a Voltage under 3 V and a Power Efficiency of Nearly 110 Lm W⁻¹ at Luminance of 10 000 Cd M⁻². *Adv. Mater.* **2017**, *29* (40), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201702847>.
- (72) Huang, T.; Wang, Q.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Zhan, G.; Zhang, D.; Duan, L. Enhancing the Efficiency and Stability of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters by Perdeuteration. *Nat. Photonics* **2024**, *18* (5), 516–523. <https://doi.org/10.1038/s41566-024-01379-1>.
- (73) Jung, S.; Cheung, W. L.; Li, S. jie; Wang, M.; Li, W.; Wang, C.; Song, X.; Wei, G.; Song, Q.; Chen, S. S.; Cai, W.; Ng, M.; Tang, W. K.; Tang, M. C. Enhancing Operational Stability of OLEDs Based on Subatomic Modified Thermally Activated Delayed Fluorescence Compounds. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-42019-6>.
- (74) Reig, M.; Puigdollers, J.; Velasco, D. Molecular Order of Air-Stable p-Type Organic Thin-Film Transistors by Tuning the Extension of the π -Conjugated Core: The Cases of Indolo[3,2-b]Carbazole and Triindole Semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (3), 506–513. <https://doi.org/10.1039/c4tc01692k>.
- (75) Ihn, S. G.; Jeong, D.; Kwon, E. S.; Kim, S.; Chung, Y. S.; Sim, M.; Chwae, J.; Koishikawa, Y.; Jeon, S. O.; Kim, J. S.; Kim, J.; Nam, S.; Kim, I.; Park, S.; Kim, D. S.; Choi, H.; Kim, S. Dipole Moment- and Molecular Orbital-Engineered Phosphine Oxide-Free Host Materials for Efficient and Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Adv. Sci.* **2022**, *9* (3), 1–12. <https://doi.org/10.1002/advs.202102141>.
- (76) Zhang, T.; Liang, Y.; Cheng, J.; Li, J. A CBP Derivative as Bipolar Host for

- Performance Enhancement in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (4), 757–764. <https://doi.org/10.1039/c2tc00305h>.
- (77) Ihn, S. G.; Lee, N.; Jeon, S. O.; Sim, M.; Kang, H.; Jung, Y.; Huh, D. H.; Son, Y. M.; Lee, S. Y.; Numata, M.; Miyazaki, H.; Gómez-Bombarelli, R.; Aguilera-Iparraguirre, J.; Hirzel, T.; Aspuru-Guzik, A.; Kim, S.; Lee, S. An Alternative Host Material for Long-Lifespan Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (8), 1–7. <https://doi.org/10.1002/advs.201600502>.

7. Spis rysunków

Rysunek 1. Struktury eozyny (1) i antracenu (2)	19
Rysunek 2. Struktury emiterów 3-11 o budowie donor-akceptor (część elektronodonorowa została zaznaczona na różowo, część elektronoakceptorowa – na niebiesko).....	20
Rysunek 3. Diagram Jabłońskiego (VR – relaksacja wibracyjna, IC – konwersja wewnętrzna, ISC – przejście międzysystemowe, RISC – odwrotne przejście międzysystemowe, TADF – termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja)	22
Rysunek 4. a) Struktury związków organicznych 12 i 13 użytych przez Tanga i Van Slyke’a, b) schemat prostej diody zaprojektowanej przez Tanga i Van Slake’a, c) schemat budowy typowej współczesnej diody OLED.....	24
Rysunek 5. Zasada działania diody OLED	26
Rysunek 6. Schemat syntezy związków 15b-17b.....	28
Rysunek 7. Przykłady związków fosforescencyjnych – emitery 2. generacji	30
Rysunek 8. a) Połączenie typu donor-akceptor, b) Przykład ułożenia przestrzennego emitera 21	31
Rysunek 9. Przykłady cząsteczek pełniących w emiterach funkcje: akceptorową (22-29) i donorową (15, 17, 30-34) ³⁶	31
Rysunek 10. a) Struktury DABNA-1 (35) i DABNA-2 (36), b) Lokalizacja orbitali HOMO i LUMO w emiterach MR-TADF	32
Rysunek 11. Mechanizm hiperfluorescencji przy wykorzystaniu emitera TADF jako sensybilizatora	33
Rysunek 12. Przykładowe hosty TADF (37-38) i emiter końcowy (39) ⁴⁰	33
Rysunek 13. Ogólny schemat otrzymywania związków 40-44 oraz struktura hosta 45 użytego do badań	34
Rysunek 14. Schemat otrzymywania związków 48-54 wraz z wydajnościami oraz struktury hostów wykorzystanych do wytworzenia urządzeń	35
Rysunek 15. Schematyczna budowa urządzeń z tabeli 3.....	39
Rysunek 16. Struktury związków 58-74 użytych do budowy diod	40
Rysunek 17. Schemat otrzymywania 77 oraz struktura chemiczna hosta 2CzPy (78)...	41
Rysunek 18. Schemat otrzymywania związków 81, 83 i 84.....	42

Rysunek 19. Schemat otrzymywania związków 87 i 89	43
Rysunek 20. Schemat otrzymywania związków 92 i 94	44
Rysunek 21. Schemat otrzymywania związku 99	44
Rysunek 22. Schemat otrzymywania związków 100 i 101	45
Rysunek 23. Schemat otrzymywania związku 103 oraz struktura emitera końcowego DBP (104)	46
Rysunek 24. Schematyczna budowa urządzeń z tabeli	48
Rysunek 25. Struktury związków 105-111 użytych do budowy diod	50
Rysunek 26. Schemat otrzymywania związków 115 i 117	51
Rysunek 27. Schemat otrzymywania związków 120 i 121 oraz struktura hosta (122)...52	
Rysunek 28. Schematyczna budowa urządzeń z tabeli 7	53
Rysunek 29. Schemat otrzymywania związków 130-137 . Warunki: i) 82 , BF ₃ ·Et ₂ O, DCM, RT; ii) 47 , Pd ₂ (dba) ₃ , [(<i>t</i> -Bu ₃ PH)BF ₄], <i>t</i> -BuONa, toluen, 100 °C	58
Rysunek 30. Fragmenty widm ¹ H NMR amin (76 , 123-129) z zaznaczonymi przesunięciami chemicznymi sygnałów pochodzących od protonu grupy -NH: a) dla próbek przygotowanym w benzenie- <i>d</i> ₆ , b) dla próbek przygotowanym w THF- <i>d</i> ₈ i wzorca (17).....	60
Rysunek 31. Fragmenty widm ¹³ C NMR amin (123 i 124) z zaznaczonymi przesunięciami chemicznymi sygnałów pochodzących od atomu węgla sp ³ grupy 9-fenilo-9 <i>H</i> -fluorenylowej.....	60
Rysunek 32. Krzywe TGA dla związków: a) 130-133 , b) 134-137	63
Rysunek 33. Termogramy DSC dla związków a) 130 , b) 131	64
Rysunek 34. Widma absorpcji związków 130-137 w toluenie	65
Rysunek 35. Widma emisji związków 130-137 w toluenie	65
Rysunek 36. Widma emisji związków 136 i 137 w toluenie oraz w cienkiej warstwie..65	
Rysunek 37. Widma emisji związków w różnych rozpuszczalnikach: a) 130 , b) 131 , c) 132 , d) 134 , g) 136 , h) 137	67
Rysunek 38. Widma emisji związków 130 (a) i 137 (b) w roztworze, c) w cienkiej warstwie): RTPL – fotoluminescencji w temperaturze pokojowej oraz LTPH – fosforescencji w niskiej temperaturze 77 K	69
Rysunek 39. Woltamperogramy CV procesu utleniania związków 130-137	70
Rysunek 40. Wartości poziomów energetycznych S ₁ i T ₁ oraz orbitali HOMO i LUMO w cząsteczkach 130-137	71

Rysunek 41. Krzywe zaniku fluorescencji dla 130 w toluenie i dichlorometanie oraz dla 136 w toluenie i w cienkiej warstwie.....	72
Rysunek 42. Struktury związków 66 oraz 138 wykorzystanych do pomiarów PLQY...	74
Rysunek 43. Struktury urządzeń elektroluminescencyjnych: a) 130 oraz 131 / host 78 , b) 130 oraz 131 / host 66 , c) 132 oraz 133 / host 138	75
Rysunek 44. Struktury związków 139 i 140 oraz hostów 66 , 78 i 138 wraz z wartościami poziomów energetycznych ⁶⁵⁻⁶⁷	75
Rysunek 45. Schemat otrzymywania związków 118 , 141-147 . Warunki: i) NaH, <i>n</i> -alkilowy halogenek, DMF, 0 °C – RT, ii) 46 lub 47 ; Pd ₂ (dba) ₃ , [(<i>t</i> -Bu ₃ PH)BF ₄], <i>t</i> -BuONa, toluen, 100 °C.....	81
Rysunek 46. Fragmenty widm ¹ H NMR amin (118 , 141 i 142) z zaznaczonymi przesunięciami chemicznymi sygnałów pochodzących od: a) protonu grupy -NH, a) protonów od grupy -CH ₃	82
Rysunek 47. Krzywe TGA dla związków 143-146	84
Rysunek 48. Termogramy DSC dla związków a) 144 , b) 146	84
Rysunek 49. Widma absorpcji związków 143-146 w toluenie	85
Rysunek 50. Widma emisji związków 143-146 w toluenie	86
Rysunek 51. Widma emisji związków w różnych rozpuszczalnikach: a) 143 , b) 144 , c) 145 , d) 146	87
Rysunek 52. Widma emisji związków 144 (a) i 146 (b) w roztworze, c) w cienkiej warstwie): RTPL – fotoluminescencji w temperaturze pokojowej oraz LTPH – fosforescencji w niskiej temperaturze 77 K.....	88
Rysunek 53. Woltamperogramy CV procesu utleniania związków 143-146	88
Rysunek 54. Wartości poziomów energetycznych S ₁ i T ₁ oraz orbitali HOMO i LUMO w cząsteczkach 143-146	89
Rysunek 55. Krzywe zaniku fluorescencji dla 146 w toluenie i dichlorometanie.....	89
Rysunek 56. Struktury urządzeń elektroluminescencyjnych: a) 143 / host 147 , b) 144 / host 56 , c) 144-146 / host 78	91
Rysunek 57. Struktury hostów 56 , 78 i 147 wraz z wartościami poziomów energetycznych ⁷⁷	92
Rysunek 58. Struktury emiterów 130-133 oraz 143-146	95

8. Spis tabel

Tabela 1. Podział OLED-ów na generacje	27
Tabela 2. Fotofizyczne i elektrochemiczne właściwości związków 40-44 oraz 48-54 ...	37
Tabela 3. Charakterystyka diod wytworzonych w oparciu o związki 40-44 oraz 48-54	38
Tabela 4. Fotofizyczne i elektrochemiczne właściwości związków zawierające jednostkę 9-fenylo-9 <i>H</i> -fluorenylową	47
Tabela 5. Charakterystyka diod wytworzonych w oparciu o związki zawierające jednostkę 9-fenylo-9 <i>H</i> -fluorenylową	49
Tabela 6. Fotofizyczne i elektrochemiczne właściwości związków TADF na bazie <i>N</i> -alkilodiindolokarbazolu.....	53
Tabela 7. Charakterystyka diod wytworzonych w oparciu o związki TADF na bazie <i>N</i> -alkilodiindolokarbazolu.....	54
Tabela 8. Właściwości termiczne związków 130-137	62
Tabela 9. Podsumowanie właściwości fotofizycznych związków 130-137	72
Tabela 10. Podsumowanie właściwości elektrochemicznych związków 130-137	73
Tabela 11. Wydajności fotoluminescencji (PLQY) związków 130-137	74
Tabela 12. Podsumowanie wyników dla niebieskich diod elektroluminescencyjnych – emiterzy 130 i 131	77
Tabela 13. Podsumowanie wyników dla zielonych diod elektroluminescencyjnych – emiterzy 132 i 133	79
Tabela 14. Właściwości termiczne związków 143-146	83
Tabela 15. Podsumowanie właściwości fotofizycznych związków 143-146	90
Tabela 16. Podsumowanie właściwości elektrochemicznych związków 143-146	90
Tabela 17. Podsumowanie wyników dla diod elektroluminescencyjnych – emiterzy 143-146	94