

Streszczenie rozprawy doktorskiej

ZASTOSOWANIE POCHODNYCH SULFONYLODIBENZENU JAKO EMITERÓW TERMICZNIE AKTYWOWANEJ OPÓŹNIONEJ FLUORESCENCJI

Światowy rynek wyświetlaczy i urządzeń OLED opiera się obecnie na materiałach fluorescencyjnych, nazwanych emiterami pierwszej generacji i fosforescencyjnych – drugiej generacji. Obydwie grupy mają jednak istotne wady – materiały fluorescencyjne ze względu na ograniczenia kwantowo-chemiczne są mało wydajne, gdyż jedynie 25% wzbudzonych prądem cząsteczek może wyemitować światło, materiały fosforescencyjne ze względu na konieczność używania drogich metali ciężkich i szybką degradację powodującą wypalanie się wyświetlaczy. Ze względu na te wady, rynek aktywnie prowadzi poszukiwania nowych materiałów, które pozwolą je wyeliminować. Najbliższym wdrożenia przemysłowego są rozwiązania działające w oparciu o materiały wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF), nazywane także emiterami trzeciej generacji, pozwalające na uzyskiwanie trwałych, wydajnych wyświetlaczy niezawierających metali ciężkich. Są to rozwiązania łatwe do wprowadzenia w przemyśle, gdyż nie wymagają zmian aparaturowych w istniejących liniach produkcyjnych a jedynie zmianę parametrów procesowych. Nic więc dziwnego, że to właśnie związki TADF są grupą najintensywniej badanych materiałów luminescencyjnych ostatnich lat.

Rozprawa doktorska została poświęcona modyfikacjom sulfonylodibenzenu – grupy elektronoakceptorowej, często stosowanej w projektowaniu emiterów TADF. Grupa sulfonylodibenzenowa sama w sobie jest umiarkowanie silną grupą elektronoakceptorową, dlatego postanowiono zmodyfikować ją innymi grupami akceptorowymi, przede wszystkim grupą cyjanową. Do otrzymanego w ten sposób sulfonylobenzonitrylu planowano przyłączać grupy elektronodonorowe, w pierwszej kolejności karbazol i jego pochodne. Dla otrzymanych emiterów rejestrowano widma UV-Vis w toluenie, widma emisji oraz wyznaczano wydajność kwantową fotoluminescencji a na podstawie pomiarów czasoworozdzielczych weryfikowano czy badany emiter wykazuje TADF. Za pomocą woltamperometrii cyklicznej wyznaczano energię orbitalu HOMO. Aby wyznaczyć energie stanów S_1 , T_1 oraz ΔE_{ST} rejestrowano widma fluorescencji i fosforescencji w 77K.

W części literaturowej opisano zjawisko TADF oraz pozostałe sposoby emisji światła, przedstawiono budowę i zasadę działania emiterów TADF. Wyjaśniono budowę i mechanizmy zachodzące w działającej diodzie OLED oraz rodzaje procesów degradacyjnych zachodzących w tych urządzeniach. Nieco więcej miejsca poświęcono materiałom, z których zbudowane są diody OLED. Opisano szczegółowo zasady projektowania emiterów TADF tak, żeby uzyskać odpowiedni kolor emisji, krótki czas życia stanu wzbudzonego, wysoką wydajność kwantową, wąskie pasmo emisyjne oraz wysoką stabilność. Na końcu sporo uwagi poświęcono zastosowaniu grupy sulfonylej w diodach OLED oraz wybranym metodom syntezy materiałów zawierających siarkę.

W części doświadczalnej opracowano syntezę i przebadano pod kątem właściwości TADF pięć grup emiterów: a) trzy karbazolowe pochodne 4-(fenylosulfonylo)benzoniurylu, b) trzy akrydynowe pochodne 4-(fenylosulfonylo)benzoniurylu, c) osiem izomerycznych akrydynowych pochodnych 4-(fenylosulfonylo)benzoniurylu, d) dwie karbazolowe i jedną akrydynową pochodną 4-(fenylosulfonylo)izoftaloniurylu oraz e) trzy karbazolowe pochodne 1,4-bis(fenylenosulfonylo)benzenu. Wszystkie grupy z wyjątkiem pierwszej – karbazolowych pochodnych sulfonylobenzoniurylu wykazywały TADF. Spośród akrydynowych pochodnych 4-(fenylosulfonylo)benzoniurylu, 4-((4-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9H)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzoniuryl został wykorzystany do budowy diody OLED, która osiągnęła wydajność $\eta_{EQE} = 17,6\%$, czyli ponad 3-krotnie więcej, niż wynosi teoretyczny limit dla emiterów pierwszej generacji OLED.

Abstract

The global market for OLED displays is currently based on fluorescent materials, called first-generation emitters, and phosphorescent materials – the second generation. However, both groups have significant drawbacks – fluorescent materials are inefficient due to quantum-chemical limitations, as only 25% of molecules excited by current can emit light, phosphorescent materials due to the need to use expensive heavy metals and rapid degradation causing displays to burn out. Due to these disadvantages, the market is actively searching for new materials that will eliminate them. The closest to industrial implementation are solutions based on materials exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF), also called third-generation emitters, allowing for obtaining durable, efficient displays that do not contain heavy metals. These solutions are easy to implement in industry, as they do not require changes in equipment in existing production lines, only some limited changes in process parameters. It is therefore not surprising that TADF compounds are the group of the most intensively researched luminescent materials in recent years.

The doctoral dissertation describes the modification of sulfonyldibenzene - an electron-withdrawing group often used in the design of TADF emitters. The sulfonyldibenzene group itself is a moderately strong electron acceptor group, so it was decided to modify it with other acceptor groups, primarily the cyano group. It was planned to attach electron-donating groups to the 4-(phenylsulfonyl)benzotrile obtained in this way, first of all, carbazole and its derivatives. For the obtained emitters UV-Vis spectra and emission spectra were recorded in toluene and the photoluminescence quantum yield was determined. Then, based on time-resolved measurements, it was verified whether the tested emitter exhibited TADF. The energy of the HOMO orbital was determined using cyclic voltammetry. To determine the energies of the S₁, T₁, and Δ EST states, fluorescence and phosphorescence spectra were recorded at 77K.

The literature part of the dissertation describes the TADF phenomenon and other light emission methods and presents the structures and principles of operation of TADF emitters. The structure and mechanisms occurring in the working OLED and the types of degradation processes occurring in the devices were explained. More attention was paid to the description of the materials from which OLEDs are made. The principles of designing TADF emitters to obtain the appropriate emission color, short excited state lifetime, high quantum efficiency, narrow emission band, and high stability are described in detail. Finally, much attention was

paid to the use of the sulfonyl group in OLEDs and selected methods of synthesizing sulfur-containing materials.

In the experimental part, synthesis was developed and tested in terms of the properties of TADF five groups of emitters: a) three carbazole derivatives of 4-(phenylsulfonyl)benzotrile, b) three acrydine derivatives of 4-(phenylsulfonyl)benzotrile, c) eight isomeric acrydine derivatives of 4-(phenylsulfonyl)benzotrile, d) two carbazole and one acrydine derivative of 4-(phenylsulfonyl)isophthalonitrile and e) three carbazole derivatives of 1,4-bis(phenylenesulfonyl)benzene. All groups except the first one - carbazole sulfonylbenzotrile derivatives - showed TADF. Among the acridine sulfonylbenzotrile derivatives, 4-((4-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)phenyl)sulfonyl)benzotrile was used to build an OLED, which achieved an efficiency of = 17.6%, i.e. over three times more than the theoretical limit for first-generation OLED emitters.