



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Wydział Chemii

Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów

Piotr Trzaska

Rozprawa doktorska

**Zastosowanie pochodnych sulfonilodibenzenu jako
emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej
fluorescencji**

Promotor pracy doktorskiej

dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK

Promotor pomocniczy

dr Mariusz Jan Bosiak

Toruń 2023

The application of sulfonyldibenzene derivatives as emitters of thermally activated delayed fluorescence

*Panu profesorowi J. Nowaczykowi za
okazaną pomoc i cierpliwość.*

*Doktorowi M. Bosiakowi za wsparcie
merytoryczne w napisaniu tej pracy
oraz za zaufanie i inspirację, bez
których nie byłoby mnie tu, gdzie
jestem teraz.*

*Moim rodzicom, za bezwarunkowe
wsparcie.*

*Koleżankom i kolegom z firm:
Noctiluca, Synthex Technologies
i Fresh Inset, za miłą atmosferę.*

Spis treści

Wstęp	8
Część literaturowa	9
1. Podstawowe procesy fotoluminescencyjne	10
1.1.1. Fluorescencja wczesna.....	10
1.1.2. Strategie wykorzystania ekscytonów trypletowych do emisji światła.....	13
1.2. Budowa i zasada działania diod OLED	19
1.2.1. Anoda i Katoda	21
1.2.2. Warstwa transportująca dziury	22
1.2.3. Warstwa transportująca elektrony	23
1.2.4. Warstwa emisyjna.....	24
1.3. Procesy degradacyjne w diodach OLED	27
1.4. Projektowanie emiterów TADF.....	30
1.4.1. Odpowiedni kolor emisji	30
1.4.2. Krótki czas życia stanu wzbudzonego	31
1.4.3. Wysoka wydajność kwantowa.....	35
1.4.4. Wąska emisja	36
1.4.5. Wysoka stabilność	38
1.5. Zastosowanie grupy sulfonylowej w diodach OLED.....	39
1.5.1. Sulfony jako hosty	40
1.5.2. Sulfony jako materiały transportujące elektrony	41
1.5.3. Sulfony jako emitery fluorescencji wczesnej	41
1.5.4. Sulfony jako emitery TADF	43
1.5.5. Sulfony wykazujące emisję indukowaną agregatami	45
1.6. Wybrane metody syntezy materiałów zawierających siarkę.....	45
1.6.1. Synteza tioeterów.....	46
1.6.2. Synteza sulfotlenków i sulfonów	48

Charakterystyka badań własnych.....	50
2.1. Emitery oparte na akceptorze sulfonylobenzonitrylowym	53
2.1.1. Pochodne karbazolu jako grupy donorowe.....	53
2.1.2. Pochodne akrydyny jako grupy donorowe	58
2.2. Emitery oparte na akceptorze sulfonyloizoftalonitrylowym	65
2.3. Emitery oparte o izomery sulfonylobenzonitrylu i 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny	70
2.4. Emitery oparte o akceptor 1,4-bis(fenyleneosulfonylo)benzenowy.....	80
3. Podsumowanie i wnioski.....	85
4. Część eksperymentalna	88
3.1. Aparatura	88
3.2. Materiały.....	89
3.2.1. 4-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl.....	89
3.2.2. 4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl.....	89
3.2.3. 4-((4-(9 <i>H</i> -Karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl.....	90
3.2.4. 4-((4-(3,6-Di- <i>tert</i> -butylo-9 <i>H</i> -karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	91
3.2.5. 4-((4-(3,6-Difenylo-9 <i>H</i> -karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl..	92
3.2.6. 4-((4-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	93
3.2.7. 4-((4-(10 <i>H</i> -Fenoksazylo-10-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	93
3.2.8. 4-((4-(10 <i>H</i> -Fenotiazyno-10-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	94
3.2.9. 4-((4-Bromofenylo)tio)izoftalonitryl	95
3.2.10. 4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)izoftalonitryl	95
4.2.7. 4-((4-(9 <i>H</i> -Karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)izoftalonitryl	96
4.2.8. 4-((4-(3,6-Di- <i>tert</i> -butylo-9 <i>H</i> -karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)izoftalonitryl.....	96
4.2.9. 4-((4-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)izoftalonitryl	

3.2.11. 3-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl.....	98
3.2.12. 3-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl.....	98
3.2.13. 3-((4-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	99
3.2.14. 2-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl.....	100
3.2.15. 2-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl.....	100
3.2.16. 2-((4-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	101
3.2.18. 4-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl.....	102
3.2.19. 4-((3-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	103
3.2.20. 3-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl.....	103
3.2.21. 3-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl.....	104
3.2.22. 3-((3-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	105
3.2.23. 2-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl.....	105
3.2.24. 2-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl.....	106
3.2.25. 2-((3-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	107
3.2.26. 4-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl	107
3.2.27. 4-((2-Fluorofenylo)sulfonylo)benzonitryl	108
3.2.28. 4-((2-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	109
3.2.29. 3-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl	109
3.2.30. 3-((2-Fluorofenylo)sulfonylo)benzonitryl	110
3.2.31. 3-((2-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl	111
3.2.32. 2-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl	111
3.2.33. 2-((2-Fluorofenylo)sulfonylo)benzonitryl	112

3.2.34. 2-((2-(9,9-Dimetyloakrydyno-10(9 <i>H</i>)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonieryl	
113	
4.4.38. (Perfluoro-1,4-fenyleno)bis(fenylosulfan).....	113
4.4.39. (Perfluoro-1,4-fenylenodisulfonylo)dibenzen	114
3.2.40. 9,9',9'',9'''-((1 <i>r</i> ,2 <i>r</i> ,4 <i>r</i> ,5 <i>s</i>)-3,6-Bis(fenylosulfonylo)benzeno-1,2,4,5-	
tetraylo)tetrakis(9 <i>H</i> -karbazol)	114
3.2.41. 9,9',9'',9'''-((1 <i>r</i> ,2 <i>r</i> ,4 <i>r</i> ,5 <i>s</i>)-3,6-Bis(fenylosulfonylo)benzeno-1,2,4,5-	
tetraylo)tetrakis(3,6-di- <i>tert</i> -butylo-9 <i>H</i> -karbazol).....	115
3.2.42. 9,9',9'',9'''-((1 <i>r</i> ,2 <i>r</i> ,4 <i>r</i> ,5 <i>s</i>)-3,6-Bis(fenylosulfonylo)benzeno-1,2,4,5-	
tetraylo)tetrakis(3,6-difenylo-9 <i>H</i> -karbazol)	116
4. Bibliografia	117

Wstęp

Żyjemy w czasach zdominowanych przez elektronikę. Już od jakiegoś czasu obecny jest trend, w którym odchodzi się od pozyskiwania energii ze źródeł konwencjonalnych na rzecz odnawialnych. Nic więc dziwnego, że starsze, mniej wydajne technologie są zastępowane nowocześniejszymi – bardziej energooszczędnymi. Można to zaobserwować również w technologii wyświetlaczy, gdzie przestarzała technologia LCD/LED jest zastępowana nowszą, oferującą lepsze parametry i zużywającą mniej energii technologią OLED (ang. Organic Light-Emitting Diode, Organiczna Dioda Elektroluminescencyjna). Mniej więcej od 10 lat dostępne są już komercyjnie telewizory i smartfony z wyświetlaczami OLED. Parametry wyświetlanego przez nie obrazu takie jak: kontrast, czas reakcji oraz szeroki kąt widzenia przewyższają wyświetlacze LCD/LED. Wyświetlacze OLED są ponadto cieńsze, lżejsze oraz można je wytwarzać na elastycznym podłożu. Uważa się, że po dopracowaniu technologii wyświetlaczy OLED, powinny one zużywać znacznie mniej energii elektrycznej. Bez względu na rozdzielczość wyświetlanego obrazu, zawsze elementem podstawowym jest piksel, na który w ekranach OLED składają się trzy subpiksele: zielony, czerwony i niebieski, przy czym niebieski subpiksel jest wykorzystywany w znacznie większym stopniu niż dwa pozostałe. Ich kombinacja pozwala uzyskać dowolny kolor. Aby wygenerować piksel czarny, po prostu wyłącza się wszystkie trzy subpiksele – w tym momencie nie jest pobierana energia elektryczna. Obecne na rynku ekrany OLED jako subpiksele zielony i czerwony wykorzystują materiały fosforescencyjne – bardzo wydajne i żywotne, ale niestety drogie kompleksy metaloorganiczne. Jako subpiksel niebieski stosuje się materiały fluorescencyjne – żywotne, ale o niskiej wydajności. Jak dotąd nie udało się opracować stabilnego niebieskiego emitera fosforescencyjnego, który można użyć komercyjnie.

Duże nadzieje wiąże się ze zjawiskiem TADF (ang. Thermally Activated Delayed Fluorescence), które łączy w sobie zalety emiterów fluorescencyjnych – stabilność oraz rozwiązuje problem wysokiego kosztu materiałów fosforescencyjnych, ponieważ materiały TADF są w 100% organiczne i nie zawierają w swojej strukturze drogich i rzadkich metali szlachetnych.

Część literaturowa

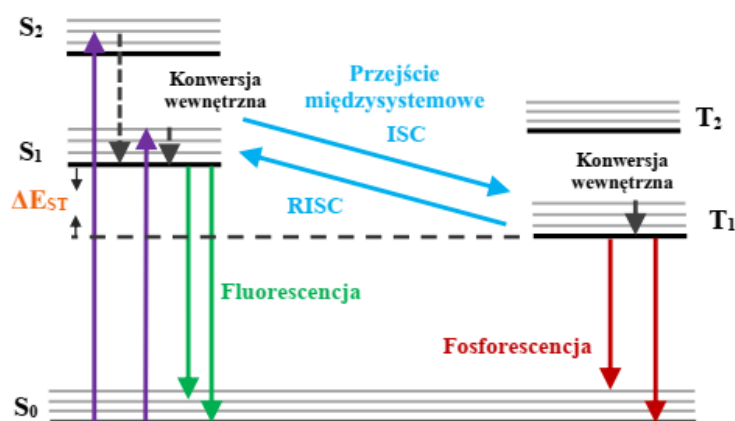
1. Podstawowe procesy fotoluminescencyjne

Organiczne materiały emitujące światło, których właściwości można w łatwy sposób modyfikować poprzez odpowiednie projektowanie ich struktur są tematem intensywnych badań. Najczęstszym zastosowaniem tych materiałów są wyświetlacze OLED, ale materiały wykazujące TADF z uwagi na ich wrażliwość na tlen i temperaturę stosuje się również jako sensory, w bioobrazowaniu a także jako fotokatalizatory^{1,2}.

Światło emitowane przez diodę OLED może być wytwarzane z różną wydajnością w wyniku różnych procesów, z których najprostszym jest fluorescencja wczesna. Inne procesy, jak fosforescencja, TADF, anihilacja tryplet-tryplet oraz proces HLCT zachodzą w cząsteczkach o odpowiedniej budowie faworyzującej dany rodzaj emisji.

1.1.1. Fluorescencja wczesna

Fluorescencja wczesna jest podstawowym rodzajem emisji światła i w sposób zauważalny występuje w większości cząsteczek organicznych. Dla wielu z nich stanem podstawowym jest stan singletowy S_0 . Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej długości fali prowadzi do przejścia ze stanu S_0 na jeden z oscylacyjno-rotacyjnych stanów poziomu S_1 lub S_2 (Schemat 1):



Schemat 1. Diagram Jabłońskiego przedstawiający podstawowe procesy fotofizyczne towarzyszące absorpcji i emisji światła³.

Potem następuje szybka konwersja wewnętrzna (ang. Internal Conversion, IC) do poziomu S_1 i emisja fluorescencji wczesnej, której towarzyszy przejście z poziomu S_1 do S_0 . To przejście jest kwantowo dozwolone, ponieważ w jego trakcie nie ulega zmianie multipletowość. W odróżnieniu od fluorescencji wczesnej, przejście międzysystemowe (ang. Intersystem Crossing, ISC), odwrócone przejście międzysystemowe (ang. Reverse Intersystem

Crossing, RISC) oraz fosforescencja dotyczą przejść odpowiednio: $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_1$ oraz $T_1 \rightarrow S_0$, a więc są przejściami wzbronionymi, ponieważ w ich trakcie zmiana ulega multipletowość. Jednak odpowiednia budowa emitera może faworyzować zachodzenie procesu ISC i intensywną emisję fosforescencji lub faworyzowany jest proces RISC i zachodzi wtedy emisja TADF. Czasy życia fluorescencji wczesnej dla cząsteczek organicznych są przeważnie bardzo krótkie i wynoszą kilka nanosekund lub nawet krócej. Ważnym parametrem dotyczącym fluorescencji jest jej wydajność kwantowa, którą definiuje się jako stosunek ilości fotonów wyemitowanych do ilości fotonów pochłoniętych. Rozszerzając to pojęcie na inne niż fluorescencja procesy emisyjne można mówić o wydajności kwantowej fotoluminescencji, ϕ_{PL} . W przypadku elektroluminescencji, czyli emisji światła pod wpływem prądu elektrycznego ważnym parametrem jest zewnętrzna wydajność kwantowa, którą definiuje się jako stosunek energii światła wyemitowanego przez urządzenie OLED do energii dostarczonej wraz z prądem elektrycznym⁴:

$$\eta_{EQE} = \eta_{int} \times \eta_{out} = (\gamma \times \eta_{\gamma} \times \phi_{PL}) \times \eta_{out}$$

η_{int} = wewnętrzna wydajność kwantowa elektroluminescencji

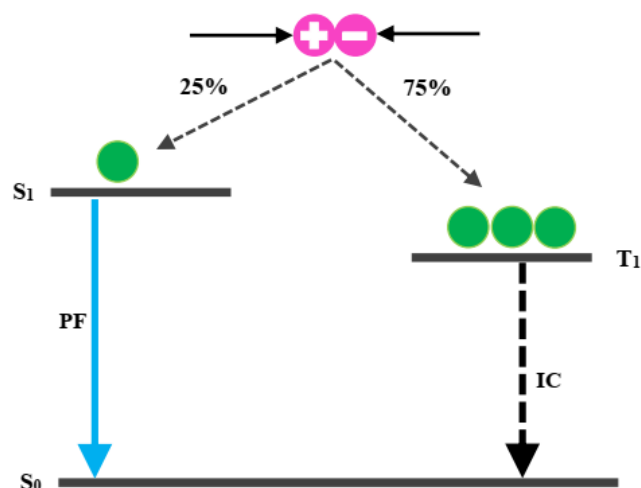
η_{out} = wydajność ekstrakcji światła (ang. light out-coupling), przyjmuje się, że wynosi 20%.

γ = równowaga pomiędzy dziurami i elektronami, przyjmuje się, że na ogół wynosi 100%.

η_{γ} = prawdopodobieństwo rekombinacji, w przypadku fluorescencji wczesnej maksymalnie 25%, w przypadku fosforescencji i TADF: maksymalnie 100%, dla procesu TTA: do 62,5%.

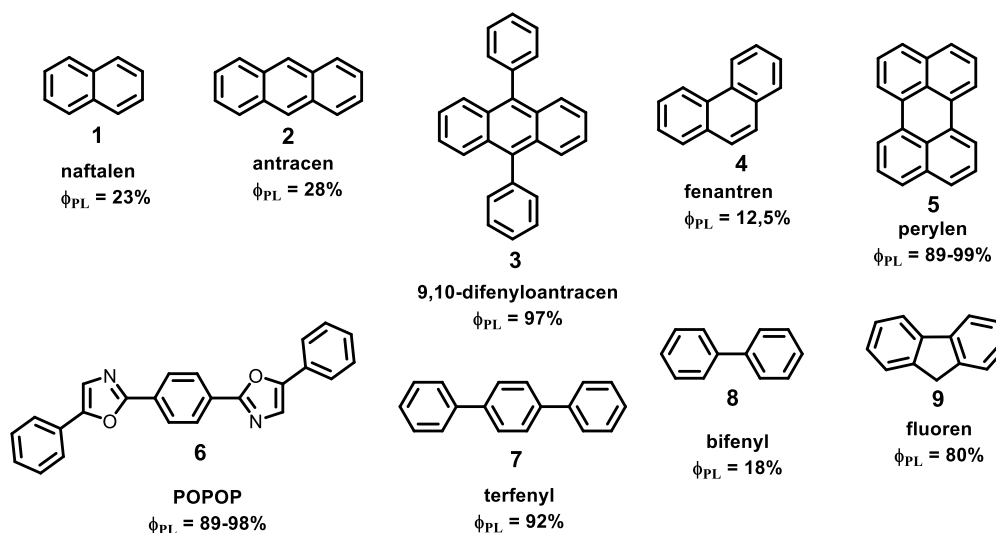
ϕ_{PL} = wydajność kwantowa fotoluminescencji

Na podstawie powyższego wzoru teoretyczne maksymalne wartości η_{EQE} wynoszą dla fluorescencji wczesnej: 5%, dla procesu TTA: 12,5%, dla fosforescencji i TADF: 20%. W wyniku przyłożenia napięcia elektrycznego do diody OLED w warstwie emisyjnej powstaje ekscyton, czyli wzbudzona cząsteczka emitera posiadająca parę: dziura-elektron. Ekscyton następnie ulega rekombinacji i emitowane jest światło. Okazuje się, że ekscytony singletowe i trypletowe powstają w ścisłej proporcji i wynosi ona 1:3, a do emisji światła wykorzystywane są jedynie ekscytony singletowe⁵. Obrazuje to Schemat 2, na którym widać utworzenie czterech ekscytonów w wyniku przyłożenia napięcia do diody OLED. Trzy spośród nich mają multipletowość trypletową i ulegają bezpromienistej konwersji wewnętrznej (IC) do poziomu S_0 , a tylko jeden ekscyton singletowy bierze udział w emisji fluorescencji wczesnej (ang. Prompt Fluorescence, PF).



Schemat 2. Diagram przedstawiający procesy fotofizyczne towarzyszące wzbudzeniu emitera fluorescencji wczesnej prądem elektrycznym⁶.

Z uwagi na to, że wykorzystanie emiterów fluorescencji wczesnej do elektroluminescencji wiąże się z utratą 75% dostarczonej do urządzenia energii, w projektowaniu emiterów kładzie się duży nacisk na to, aby emitory wykazywały możliwie jak najwyższą wydajność kwantową. Przykłady prostych cząsteczek organicznych wraz z wartościami wydajności kwantowej fotoluminescencji przedstawia Rysunek 1.



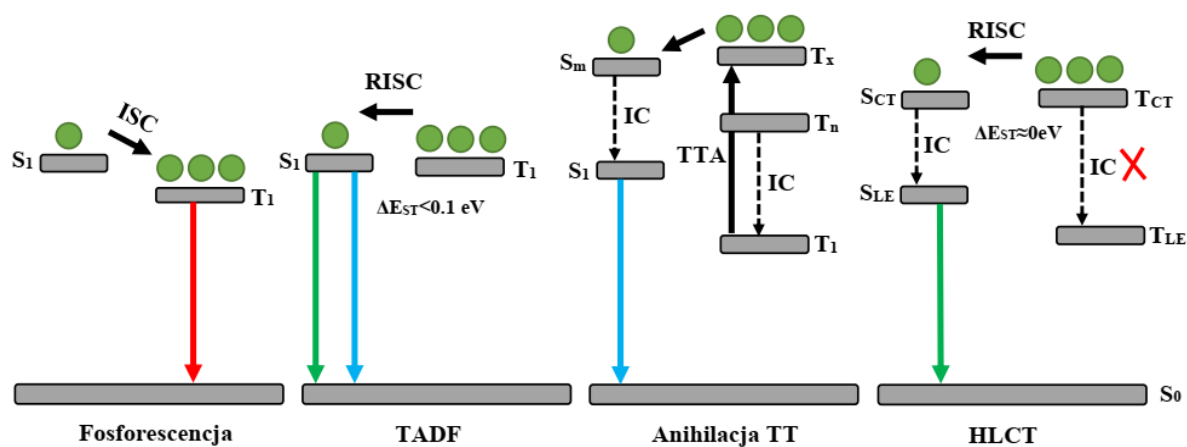
Rysunek 1. Przykłady cząsteczek organicznych wraz z wartościami wydajności kwantowej fotoluminescencji^{7,8}.

Niektóre z nich jak antracen (2) i 9,10-difenyloantracen (3) są powszechnie stosowane jako wzorce przy wyznaczaniu wydajności kwantowej fotoluminescencji metodą pośrednią. Jak widać, dołączenie jeszcze jednego cyklicznego pierścienia do naftalenu (1), tylko w niewielki sposób wpłynęło na zwiększenie wydajności kwantowej, ponieważ dla antracenu $\phi_{PL} = 28\%$.

Za to dodanie dwóch pierścieni fenyłowych do antracenu (**2**) w pozycjach 9 i 10 bardzo istotnie zwiększyło wydajność kwantową. W przypadku 9,10-difenyloantracenu (**3**) $\phi_{PL} = 97\%$. Chociaż dla bifenyłu (**8**) $\phi_{PL} = 18\%$ to dołączenie kolejnej grupy fenyłowej w kierunku terfenylu (**7**) oraz utworzenie fluorenu (**9**) poprzez pierścień cyklopentyłowy znacząco zwiększyły wydajność kwantową, która wynosi dla **7** i **9** odpowiednio, 92% i 80%. Utworzenie cyklicznej struktury poprzez pierścień cykloheksyłowy, jak w przypadku fenantrenu, miało efekt przeciwny, ponieważ wydajność kwantowa uległa zmniejszeniu z 18% do 12,5%. Chociaż perylen (**5**) i 1,4-di(5-fenyloksazolo-2-yl)benzen (POPOP, **6**) mają różną budowę, to zarówno liniowy **6** jak i cykliczny **5** wykazują bardzo wysokie wartości ϕ_{PL} , powyżej 90%.

1.1.2. Strategie wykorzystania ekscytonów trypletowych do emisji światła

Fakt, że w wyświetlaczach OLED pierwszej generacji, czyli wykorzystujących emitery fluorescencji wczesnej, 75% powstałych ekscytonów nie jest zamienianych na światło, był mocnym impulsem do badań nad zastosowaniem ekscytonów trypletowych do emisji światła. Opracowano kilka koncepcji. Najważniejsze z nich, czyli fosforescencję, TADF, anihilację TT i proces HLCT obrazuje Schemat 3:



Schemat 3. Różne koncepcje wykorzystania ekscytonów trypletowych do emisji światła.

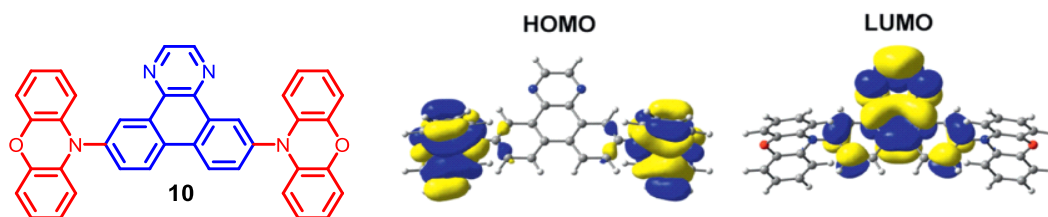
W odróżnieniu od fosforescencji, gdzie emisja następuje ze stanu trypletowego, TADF, procesy TTA i HLCT polegają na konwersji ekscytonów trypletowych na singletowe i finalnie na emisji ze stanu singletowego. W przypadku fosforescencji emisję zaznaczono kolorem czerwonym. Dla procesu TADF zielona strzałka oznacza emisję fluorescencji wczesnej, a niebieska – opóźnionej.

1.1.2.1. Fosforescencja

Do najbardziej wydajnych materiałów w technologii OLED należą emitery fosforescencyjne. Są one oparte na kompleksach metaloorganicznych, w których emisja światła polega na przejściu z poziomu T_1 do S_0 (Schemat 3). W odróżnieniu od emiterów wczesnej fluorescencji, w emiterach fosforescencyjnych występuje intensywne przejście międzysystemowe (ISC) ze stanu S_1 do T_1 oraz przejście ze stanu T_1 do S_0 zachodzące dzięki sprzężeniu spinowo-orbitalnemu spowodowanemu obecnością metali ciężkich. Wykorzystanie ekscytonów singletowych i trypletowych do emisji światła sprawia, że wewnętrzna wydajność kwantowa może wynieść 100%, a zewnętrzna wydajność kwantowa 20%. W przypadku niektórych emiterów czerwonej, zielonej i niebieskiej fosforescencji udało się przekroczyć nawet wartości 30%⁹⁻¹². Niestety w najbardziej wydajnych i stabilnych emiterach fosforescencyjnych stosuje się głównie iryd i platynę, których zasoby są ograniczone, co przekłada się na wysoki koszt wytwarzania wyświetlaczy. Emitery niebieskiej fosforescencji nie zostały jednak do dziś zastosowane w technologii OLED, z uwagi na szybką degradację wysokoenergetycznych ekscytonów co przekłada się na szybkie wypalanie się opartych o nie wyświetlaczy.

1.1.2.2. Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja

Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF) jest obok fluorescencji wczesnej i fosforescencji jednym z najważniejszych rodzajów emisji światła przez związki organiczne. Bardzo wysoka wydajność kwantowa, brak w strukturze drogich metali ciężkich oraz łatwość z jaką można projektować nowe emitery w zależności od oczekiwanych parametrów sprawiają, że TADF jest obecnie najbardziej popularnym tematem w badaniach nad zastosowaniem materiałów organicznych w optoelektronice. Budowa cząsteczek wykazujących zjawisko TADF jest szczególna, ponieważ emitery te w swojej strukturze zawierają grupy elektronodonorowe i grupy elektronoakceptorowe (Rysunek 2).



Rysunek 2. Przykład emitera TADF o budowie donorowo-akceptorowej oraz lokalizacja orbitali HOMO i LUMO na podstawie symulacji w programie Gaussian, w bazie M06-2X/cc-pVDZ¹³.

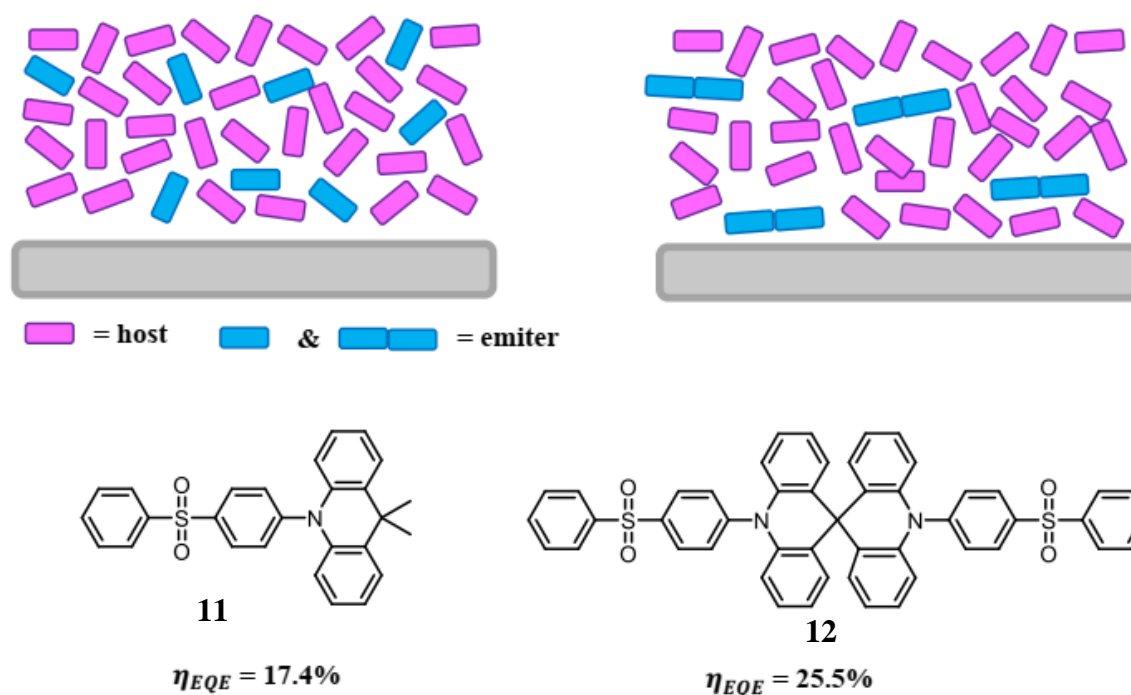
Przykładem jest emiter **10**, w którego strukturze za część elektronodonorową odpowiadają dwie cząsteczki fenoksazyny zaznaczone kolorem czerwonym, a za część elektronoakceptorową – dibenzo[*f,h*]chinoksalina zaznaczona kolorem niebieskim. Taka budowa emitera sprawia, że orbitale HOMO i LUMO, które są zlokalizowane odpowiednio na fragmencie elektronodonorowym i elektronoakceptorowym, są rozseparowane. Jedną z konsekwencji jest to, że różnica energii między stanami S_1 i T_1 , (ΔE_{ST}) przyjmuje niską wartość oraz stany S_1 i T_1 mają charakter charge-transfer. Dodatkowo, jeśli czas życia ekscytonów trypletowych jest wystarczająco długi, aktywowany może zostać proces odwróconego przejścia międzysystemowego (RISC), który jest kluczowym procesem w cząsteczkach wykazujących TADF (Schemat 3). Proces RISC pomiędzy stanami T_1 i S_1 jest endotermiczny, ale do jego zajścia wystarczy energia otoczenia, o ile wartość ΔE_{ST} jest mniejsza niż 0,1 eV¹⁴.

Szybkość procesu RISC jest powiązana z wartością ΔE_{ST} następującym równaniem:

$$k_{RISC} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)$$

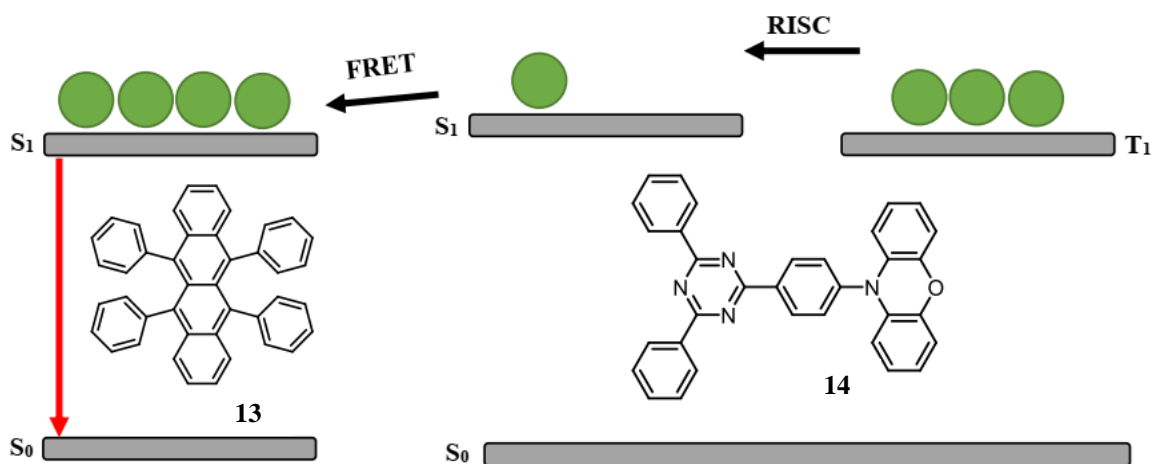
w którym: k_{RISC} to stała szybkości odwróconego przejścia międzysystemowego, k_B oznacza stałą Boltzmanna, a T – temperaturę. Im niższą wartość przyjmuje ΔE_{ST} oraz im wyższa temperatura, tym intensywniej zachodzi proces RISC. Emisja spowodowana procesem RISC wykazuje pewne opóźnienie w stosunku do fluorescencji wczesnej, od kilku do kilkudziesięciu mikrosekund, ale wygląd pasm emisyjnych jest identyczny, ponieważ w obu przypadkach zachodzi emisja z tego samego poziomu – S_1 . W diodzie OLED emiter TADF podobnie jak emitery fosforescencyjne zwykle jest rozproszony w innym materiale tzw. hoście, aby zminimalizować procesy samowygaszania (przykładem jest anihilacja tryplet-tryplet), które znacząco zmniejszają wydajność kwantową¹⁵. Jednak niektóre emitery nie muszą być rozpraszane w hoście i mogą stanowić jedyny składnik w warstwie emisyjnej w diodzie OLED. Przykładem jest 10-(4-(4,6-difenylo-1,3,5-triazyno-2-ylo)fenylo)-9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyna (**DMAC-TRZ**) – emitujący niebieskie światło, który w diodzie OLED bez zastosowania hosta wykazuje bardzo wysoką wartość $\eta_{EQE} = 20,0\%$ a z zastosowaniem hosta: $26,5\%$ ¹⁶. W najbardziej wydajnych emiterach TADF możliwe jest wykorzystanie wszystkich ekscytonów do emisji światła, co przekłada się na maksymalną teoretyczną wartość $\eta_{EQE} = 20\%$. Jednak w przypadku niektórych emiterów udało się niemal podwoić tę wartość i zbliżyć się do $\eta_{EQE} = 40\%$ ¹⁷⁻¹⁹.

Schemat 4. Wpływ orientacji emitera w cienkiej warstwie na wartość η_{EQE} na przykładzie emiterów na bazie sulfonu difenylowego i dimetyloakrydyny²⁰.



Teoretyczna wartość $\eta_{EQE} = 20\%$ zakłada, że wydajność ekstrakcji światła, η_{out} dla przypadkowego ułożenia się cząsteczek emitera w warstwie wynosi około 20%. Okazuje się, że niektóre cząsteczki TADF ze względu na swoją budowę liniową preferują orientację poziomą (ang. Horizontal Orientation), co wpływa na mniejsze straty wyemitowanego światła i wzrost wartości ekstrakcji światła. Przykładem może być cząsteczka emitera TADF – dimetyloakrydynowa pochodna sulfonu difenylowego **11**, który w cienkiej warstwie wykazuje orientację przypadkową a wartość η_{EQE} dla diody OLED wynosi 17,4% (Schemat 4). Modyfikacja tego emitera polegająca na połączeniu z drugą cząsteczką poprzez grupę *spiro* **12** ma kształt bardziej liniowy i orientacja w cienkiej warstwie jest w większym stopniu horyzontalna, co przekłada się na większą wartość η_{EQE} , która wynosi 25,5%. Warto wspomnieć, że wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji dla obu emiterów w cienkiej warstwie wyniosła odpowiednio 60 i 61%, co sugeruje, że różnica w wartościach η_{EQE} jest związana przede wszystkim z różną orientacją cząsteczek emiterów w warstwie²⁰. W przypadku wielu emiterów TADF pasma emisji są dosyć szerokie co nie jest korzystne z punktu widzenia czystości koloru przy budowie wyświetlacza. Jedną z ciekawszych koncepcji jak osiągnąć emisję o wąskim pasmie jest hiperfluorescencja – koncepcja opracowana przez Nakatani i wsp.²¹. W tym przypadku oprócz emitera TADF stosuje się dodatkowo emiter fluorescencji wczesnej. Cząsteczka TADF nie emituje światła, ale przekazuje swoją energię wzbudzenia

według mechanizmu FRET dalej do dopanta fluorescencyjnego. Mechanizm FRET (ang. Förster Resonance Energy Transfer) polega na przeniesieniu wzbudzenia między cząsteczkami w stanie singletowym w zakresie odległości 1-10 nm²². Dzięki takiemu rozwiązaniu osiąga się emisję o wąskim pasmie i wysokiej wydajności. Zasadę działania hiperfluorescencji obrazuje Schemat 5:

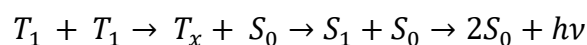


Schemat 5. Konceptcja hiperfluorescencji na przykładzie emitera TADF i emitera wczesnej fluorescencji²¹.

Emitter TADF, **14** dzięki procesowi RISC zamienia 75% ekscytonów trypletowych na singletowe, które razem z 25% ekscytonów singletowych ulegają transferowi energii FRET do stanu singletowego cząsteczki rubrenu (**13**) – emitera fluorescencji wczesnej, który emituje żółto-zielone światło.

1.1.2.3. Anihilacja tryplet-tryplet

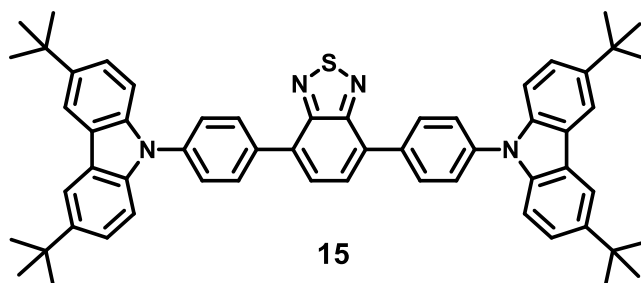
Podstawą procesu anihilacji tryplet-tryplet jest oddziaływanie ze sobą dwóch ekscytonów trypletowych (Schemat 3). Stany trypletowe dwóch cząsteczek emitera w stanie wzbudzonym rekombinują i w efekcie tego powstaje jedna cząsteczka o stanie singletowym o energii dwukrotnie większej od energii pierwotnych stanów trypletowych oraz druga cząsteczka emitera w stanie podstawowym – nieemisyjna. Dodatkowo powstały ekscyton singletowy emituje opóźnioną fluorescencję o długim czasie życia. Proces TTA po raz pierwszy zaobserwowano w cząsteczkach pirenu, dlatego ten typ fluorescencji nazwano fluorescencją opóźnioną typu P²³. Proces TTA można przedstawić następującym równaniem reakcji:²⁴



gdzie T_1 , S_1 i S_0 oznaczają odpowiednio: najniższy wzbudzony stan trypletowy, najniższy wzbudzony stan singletowy i stan podstawowy. W tym procesie dwie cząsteczki emitera w stanie trypletowym ulegają rekombinacji i powstaje cząsteczka w stanie singletowym wzbudzonym oraz druga cząsteczka w stanie podstawowym.

1.1.2.4. HLCT

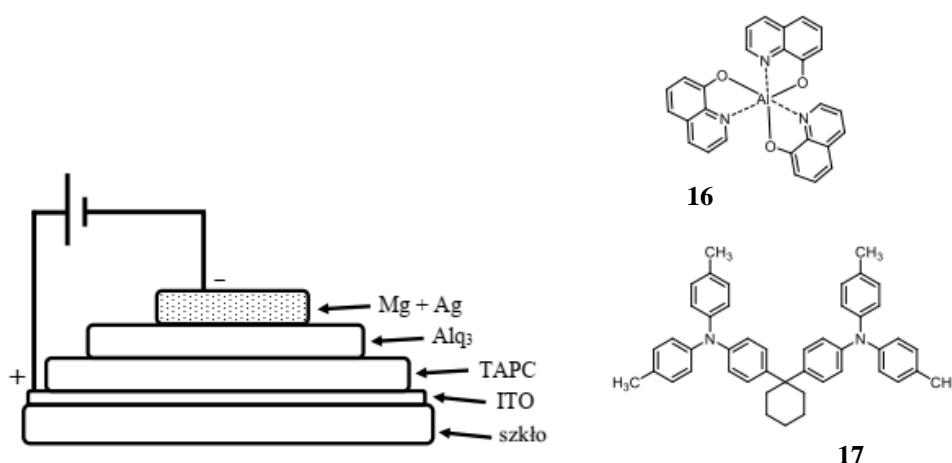
Kolejnym przykładem na wykorzystanie ekscytonów trypletowych do emisji światła są emitory typu HLCT (ang. Hybridized Local and Intramolecular Charge-Transfer)²⁵. Ekscytony o wyższych energiach niż stany S_1 i T_1 nazywane są ekscytonami gorącymi (ang. Hot Excitons). W przypadku niektórych emiterów może dochodzić do oddziaływań pomiędzy gorącymi ekscytonami singletowymi i trypletowymi poprzez proces RISC. Projektując emitory typu HLCT stosuje się podobnie jak w przypadku materiałów TADF – grupy elektronodonorowe i elektronoakceptorowe, co powoduje separację orbitali HOMO i LUMO i w efekcie duży moment dipolowy cząsteczki. Korzystne jest również, aby cząsteczka wykazywała duży kąt dwuścienny pomiędzy częścią elektronodonorową i elektronoakceptorową. Optymalna sytuacja to taka, gdy ten kąt wynosi 90° . W tej sytuacji sprzężenie w obrębie cząsteczki powinno być mniejsze niż przed skręceniem i niektóre materiały wykazują obecność stanu HLCT. Proporcja pomiędzy stanami LE (ang. Locally Excited, wzbudzony lokalnie) i CT (Charge Transfer) zależy od wartości kąta skręcenia^{25,26}. Stan LE wpływa na intensywną emisję fluorescencji wczesnej a stan CT promuje szybki proces RISC. Teoretycznie, dioda OLED na bazie emitera HLCT może wykorzystać do emisji światła 100% ekscytonów. Liu i wsp., opracowali emiter na bazie karbazolu i benzotiadiazolu, **15** (Rysunek 3)²⁷. Dioda OLED oparta na tym emiterze wykazywała $\eta_{EQE} = 19,5\%$ co jest najwyższą wartością wśród emiterów typu HLCT.



Rysunek 3. Przykład wydajnego emitera HLCT.

1.2. Budowa i zasada działania diod OLED

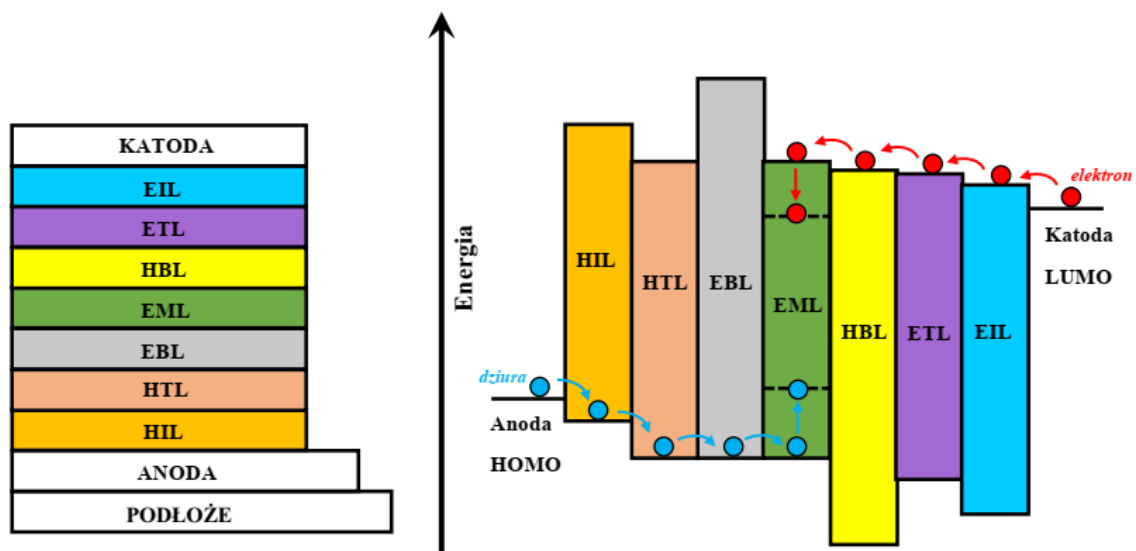
Dioda OLED emituje światło w wyniku przyłożenia napięcia elektrycznego, czyli wykazuje elektroluminescencję. Zjawisko to zaobserwowano po raz pierwszy w kryształach antracenu w połowie lat 60. minionego wieku^{28,29}. Bardzo wysokie napięcie rzędu setek V potrzebne do świecenia urządzenia wynikało przede wszystkim z dużej grubości kryształu antracenu oraz z niskiej jakości kontaktów metalicznych pełniących rolę elektrod. Te czynniki sprawiły, że zjawisko elektroluminescencji jeszcze przez jakiś czas nie znalazło praktycznego zastosowania, ale zrozumiano dzięki niemu podstawowe procesy związane z działaniem diody OLED: wstrzykiwanie ładunków, ich transport, tworzenie ekscytonów i emisję światła³⁰. Vincett i wsp. zamiast kryształu antracenu zastosowali go w postaci cienkiej warstwy, którą naparowali próżniowo³¹. Dzięki temu otrzymana przez nich dioda OLED świeciła przy znacznie niższym napięciu, około 30 V. Pierwszy przełom nastąpił w 1987, kiedy Tang i Van Slyke opublikowali artykuł, w którym opisali dwuwarstwową diodę OLED powstałą w wyniku naparowania próżniowego, która włączała się przy napięciu zaledwie 5,5 V i emitowała zielone światło³². W diodzie rolę anody pełnił materiał ITO (mieszanka tlenków indy i cyny), jako katodę użyto stopu magnezu i srebra a jako warstwy organiczne: 4'4'-(cykloheksano-1,1-diylo)bis(*N,N*-di-*p*-toliloanilinę) (TAPC, **17**) oraz 8-hydroksychinolinian glinu (Alq₃, **16**) (Schemat 6):



Schemat 6. Budowa diody OLED wraz ze strukturami materiałów ją tworzących.

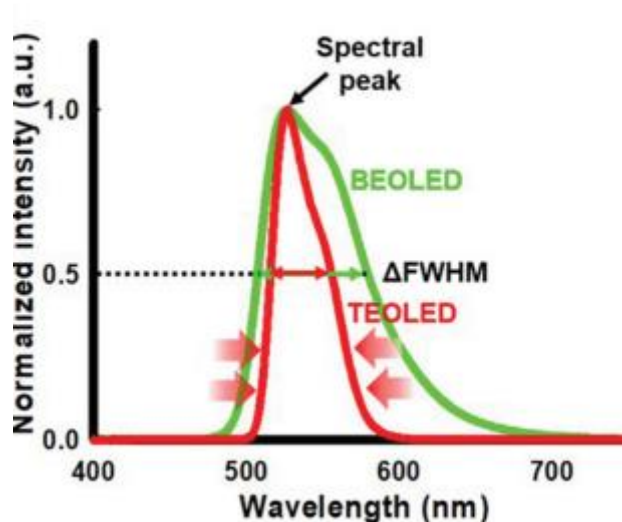
Alq₃ i TAPC pełniły w tej diodzie funkcję materiałów transportujących odpowiednio elektrony (ang. Electron Transport Layer, ETL) i dziury (ang. Hole Transport Layer, HTL), które gromadziły się na styku obu warstw i ulegały rekombinacji promienistej, czego skutkiem była

emisja światła. Wraz z rozwojem badań nad diodami OLED ilość warstw uległa zwiększeniu z uwagi na specjalizację i pełnienie określonej funkcji przez każdą z nich. Pojawiły się warstwy ułatwiające wstrzykiwanie dziur (ang. Hole Injection Layer, HIL) i elektronów (ang. Electron Injection Layer, EIL) z sąsiedniej anody i katody, co pozwoliło zmniejszyć barierę energetyczną, którą muszą pokonać nośniki ładunku. Efektem tego jest znacznie niższa wartość napięcia, przy którym dioda ulega włączeniu. Aby zwiększyć prawdopodobieństwo na to, że dziury i elektrony będą się gromadzić w warstwie emisyjnej, a nie przemieszczać się poza nią, dodano warstwy blokujące elektrony (ang. Electron Blocking Layer, EBL) i dziury (ang. Hole Blocking Layer, HBL) (Schemat 7):



Schemat 7. Budowa wielowarstwowej diody OLED oraz schemat poziomów energetycznych tworzących ją warstw.

Elektrony przemieszczają się w kierunku warstwy emisyjnej od strony katody a dziury – od strony anody. W warstwie emisyjnej nośniki ładunku spotykają się, tworzą się ekscytony i emitowane jest światło.



Rysunek 4. Porównanie widm elektroluminescencji diod BEOLED i TEOLED³³.

W diodzie OLED, której budowę opisano powyżej światło wytworzone w warstwie emisyjnej opuszcza urządzenie poprzez transparentną anodę, w odróżnieniu od niej katoda musi być wykonana z materiału nieprzepuszczającego światło. Taka budowa diody jest typowa dla urządzeń Bottom-Emitting (BEOLED)³³. Ograniczeniem diod BEOLED jest czystość koloru emitowanego światła, która zależy przede wszystkim od szerokości połowkowej pasma emisji (ang. Full Width at Half Maximum, FWHM) materiału znajdującego się w warstwie emisyjnej. W odróżnieniu od BEOLED, w diodach Top-Emitting OLED (TEOLED) światło opuszcza urządzenie przez katodę, która jest częściowo transparentna a anoda – nie przepuszcza światła. Taka budowa obu elektrod sprzyja interferencji światła w obrębie urządzenia, która jest bardziej złożona niż w diodzie BEOLED. Wynikiem tych złożonych interferencji jest „micro-cavity effect”. Najistotniejszą konsekwencją tego efektu jest to, że przy optymalnych grubościach poszczególnych warstw w diodzie TEOLED dostosowanych do długości fali emitowanego światła, może zajść interferencja konstruktywna i zmniejszeniu ulega wartość FWHM, co zwiększa czystość koloru emitowanego światła (Rysunek 4)³⁴.

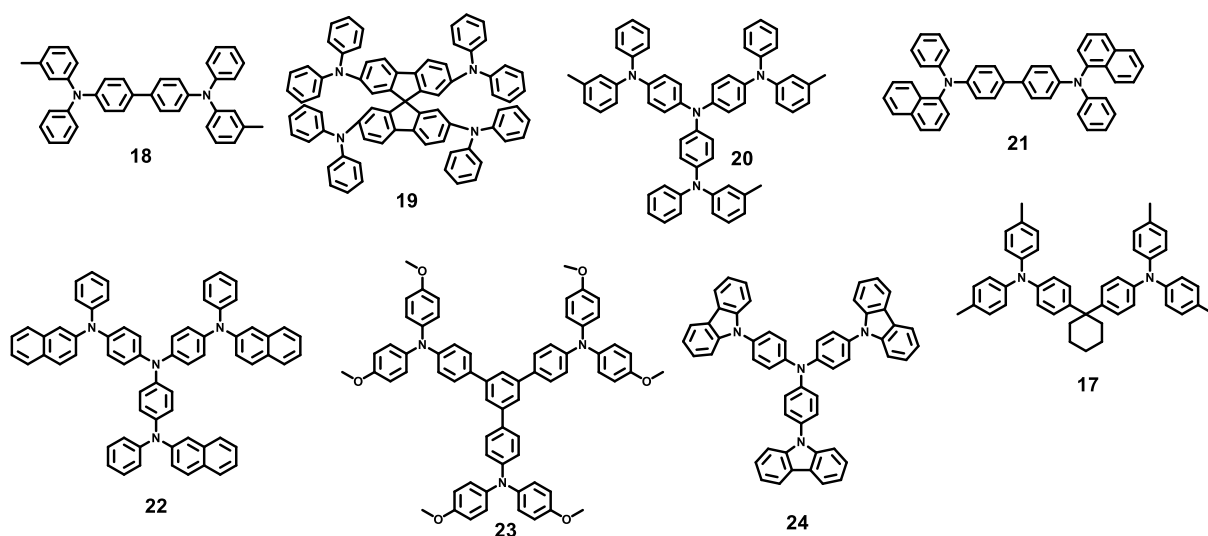
1.2.1. Anoda i Katoda

ITO (ang. Indium Tin Oxide) stosuje się jako materiał na anodę z uwagi na wysoką wartość pracy wyjścia oraz dobrą transparentność w zakresie widzialnym³⁰. Wstrzykiwanie dziur może ulec poprawie, gdy zmodyfikuje się ITO za pomocą plazmy tlenowej (ang. Oxygen Plasma)³⁵. W przypadku katody stosuje się metale o niskiej pracy wyjścia takie jak wapń i magnez, aby zminimalizować barierę energetyczną przy wstrzykiwaniu elektronów do sąsiedniej warstwy organicznej. Jednak z uwagi na dużą reaktywność chemiczną i wrażliwość

na wilgoć, stosuje się metale o wyższej pracy wyjścia, ale mniej podatne na warunki zewnętrzne jak aluminium bądź jego stopy z innymi metalami^{32,36}. Skuteczność wstrzykiwania elektronów z katody do sąsiedniej warstwy organicznej została zwiększona, gdy w trakcie wytwarzania diody OLED między obie warstwy naporowano bardzo cieką (1nm) warstwę tlenku (MgO³⁷, Al₂O₃), soli organicznej (Liq³⁸) lub soli nieorganicznej (LiF³⁹, CsF⁴⁰, NaCl⁴¹).

1.2.2. Warstwa transportująca dziury

Materiały stosowane jako HTL powinny charakteryzować się: dużą ruchliwością dziur (μ_h) w warstwie, tworzeniem cienkich warstw o dobrej jakości, wartością energii orbitalu HOMO dopasowaną do energii orbitalu HOMO materiału w warstwie emisyjnej, aby zminimalizować barierę energetyczną pomiędzy anodą a warstwą emisyjną oraz odpowiednią energią orbitalu LUMO, aby blokować elektrony mogące przedostać się poza warstwę emisyjną w kierunku anody. Energia orbitalu HOMO materiału HTL powinna mieć zbliżoną wartość do wartości energii pracy wyjścia materiału anody, aby ułatwić wstrzykiwanie dziur. Transport dziur w warstwie HTL można traktować jako ciąg procesów utleniania zachodzących pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami, dlatego materiał HTL powinien być elektrochemicznie stabilny oraz utleniać się odwracalnie. Co więcej, potencjał utleniania powinien być mały, tak aby łatwo można było usunąć elektron z orbitalu HOMO. Sprzyja temu obecność w strukturze materiału atomu lub atomów z wolną parą elektronową, która nie jest częścią pierścienia aromatycznego, dlatego jako materiały HTL najczęściej stosuje się triaryloaminy⁴². Bardzo ważna jest również duża stabilność termiczna oraz skłonność do tworzenia amorficznych cienkich warstw. Przykłady najczęściej stosowanych materiałów transportujących dziury przedstawia Rysunek 5:

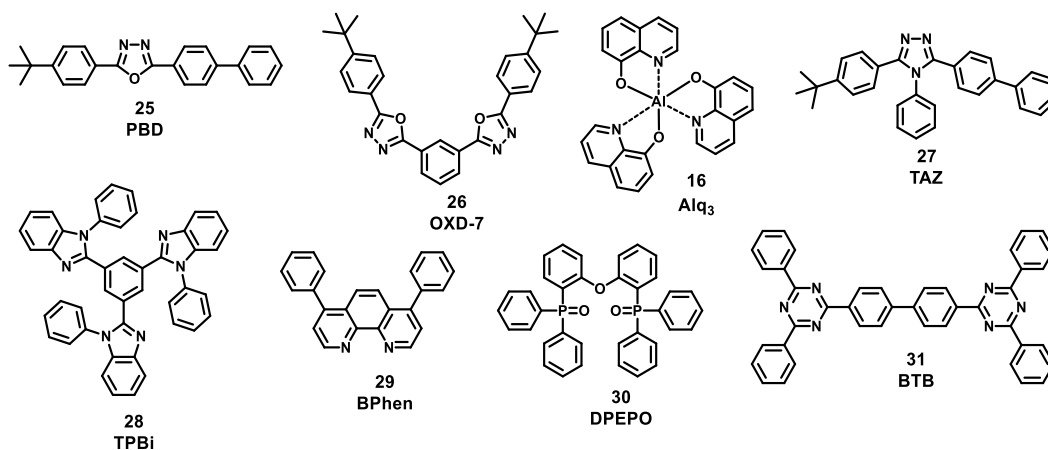


Rysunek 5. Najczęściej stosowane materiały transportujące dziury w diodach OLED.

Do najczęściej stosowanych materiałów HTL w diodach OLED należą: pochodne benzydyny (**18**, **21**), pochodne spirobifluorenu (**19**), pochodne trifenyloaminy (**20**, **22**, **24**, **17**) oraz pochodne trifenylobenzenu (**22**). Niektóre z wymienionych materiałów są również stosowane jako materiały EBL.

1.2.3. Warstwa transportująca elektrony

Transport elektronów podobnie jak transport dziur w obrębie diody OLED jest kluczowy dla parametrów urządzenia. O ważności tych warstw w diodzie świadczy to, że począwszy od pionierskiej publikacji Tanga i VanSlyke³² poprzez coraz to nowsze rozwiązania, warstwy ETL i HTL są ciągle obecne w strukturze diody OLED. Materiałom mającym znaleźć zastosowanie jako ETL w wydajnych diodach OLED stawia się szereg wymagań. Pierwszym z nich jest stabilność elektrochemiczna materiału oraz wartość potencjału redukcji powinna być duża. Dzięki temu transport elektronów w obrębie warstwy będzie ułatwiony. Z uwagi na to, że w sąsiedztwie warstwy ETL znajduje się warstwa emisyjna o określonych wartościach energii orbitali HOMO i LUMO, energie orbitali HOMO i LUMO materiału ETL powinny być energetycznie dopasowane, tak aby zminimalizować barierę energetyczną dla wstrzykiwania elektronów. Niewłaściwy dobór materiału ETL w stosunku do emitera, np. poprzez zbyt dużą wartość energii orbitalu LUMO może skutkować częściowym lub nawet całkowitym wygaszeniem elektroluminescencji w wyniku dysocjacji ekscytonów⁴³. Aby jednocześnie służyć jako materiał ETL i materiał blokujący dziury – konieczne jest, aby energia orbitalu HOMO była niska (poniżej -6 eV) a energia orbitalu LUMO dopasowana do energii LUMO emitera. Duża ruchliwość elektronów (μ_e) w warstwie jest kolejnym ważnym czynnikiem i powoduje, że strefa rekombinacji nośników ładunku jest przesunięta od katody w stronę warstwy emisyjnej. Najbardziej pożądana jest sytuacja, w której ruchliwość elektronów w warstwie ETL byłaby porównywalna do ruchliwości dziur (μ_h) w warstwie emisyjnej⁴⁴. W trakcie pracy diody OLED, szczególnie przy prądach o wysokiej gęstości wydzielają się duże ilości ciepła, dlatego materiał transportujący elektrony oraz inne materiały w strukturze diody powinny być stabilne termicznie i charakteryzować się wysoką wartością temperatury zeszklenia. Z uwagi na proces wytwarzania diody, w przypadku naporowania próżniowego materiały ETL powinny dawać się łatwo sublimować oraz tworzyć cienkie warstwy pozbawione defektów. W przypadku technik roztworowych, materiał ETL powinien wykazywać dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach typu toluen, anizol czy ksylen. W cieniwej warstwie materiały ETL powinny wykazywać amorficzność, tak aby zminimalizować ryzyko degradacji związanej z krystalizacją materiału.



Rysunek 6. Najczęściej stosowane materiały transportujące elektrony w diodach OLED⁴⁵.

Do najczęściej stosowanych materiałów ETL w diodach OLED należą: pochodne oksadiazolu: PDB (**25**) i OXD-7 (**26**), związki metaloorganiczne: Alq₃ (**16**), pochodne azolu: TAZ (**27**), pochodne benzimidazolu: TPBi (**28**), pochodne fenantroliny: BPhen (**29**), pochodne tlenku trifenylfosfiny: DPEPO (**30**) oraz pochodne triazynowe: BTB (**31**) (Rysunek 6). Niektóre z wymienionych materiałów jak **30** i **31**, posiadają bardzo szeroką przerwę energetyczną i niską wartość energii orbitalu HOMO, dlatego są również stosowane jako materiały HBL.

1.2.4. Warstwa emisyjna

Warstwa emisyjna w diodzie OLED jest kluczową warstwą, ponieważ w niej odbywa się tworzenie się ekscytonów i emisja światła. W pierwszych diodach OLED w warstwie emisyjnej znajdował się jeden materiał. Wraz z rozwojem technologii i wykorzystywania ekscytonów trypletowych do emisji światła okazało się, że konieczne jest rozproszenie emitera w innym materiale pełniącym rolę gospodarza (host), aby zminimalizować procesy samowygaszania, które drastycznie obniżają parametry urządzenia. Istnieją jednak materiały, które mogą być zastosowane w warstwie emisyjnej bez konieczności rozpraszania w hoście, ale jest ich niewiele. Jeszcze innym rozwiązaniem jest ekscypleks⁴⁶. W warstwie emisyjnej znajdują się dwa materiały: jeden o właściwościach elektronoakceptorowych i drugi o właściwościach elektronodonorowych.

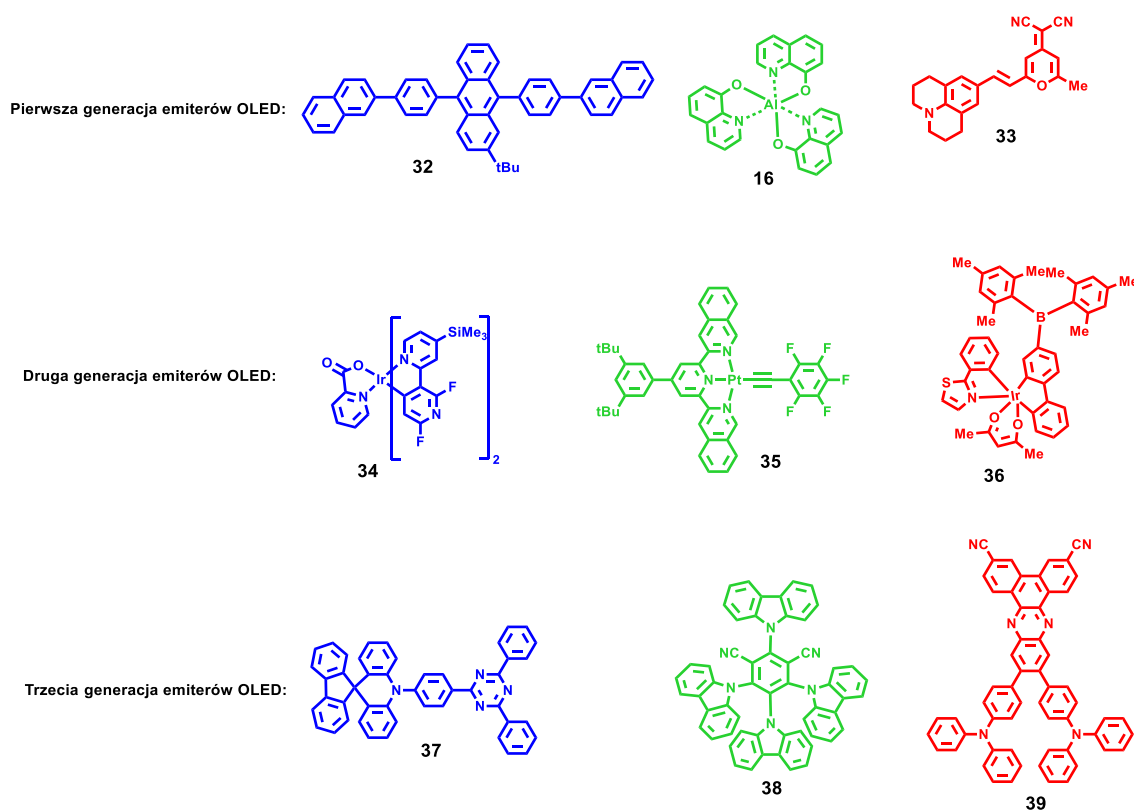
1.2.4.1. Materiały stosowane jako emitery

Pierwsza generacja emitery OLED to materiały wykazujące fluorescencję wczesną. Zastosowanie ich w diodach OLED pozwala na wykorzystanie do emisji światła jedynie 25% powstałych ekscytonów a pozostałe 75% są tracone w wyniku procesów bezpromienistych.

Wiele emiterów wykazujących niebieską fluorescencję to pochodne antracenu. Wynika to z ich sztywnej struktury, przerwy energetycznej o dużej wartości, dobrej stabilności termicznej oraz z bardzo dobrych właściwości do transportowania zarówno elektronów jak i dziur⁴⁷. Jednym z najefektywniejszych emiterów fluorescencyjnych na bazie antracenu jest **32**, naftylowa pochodna 9,10-difenyloantracenu zmodyfikowanego dodatkowo grupą *tert*-butylową. Emiter **32** w diodzie OLED wykazywał maksimum emisji 445 nm i $\eta_{EQE} = 5,17\%$ ⁴⁸.

Przykłady wydajnych emiterów fluorescencji wczesnej, fosforescencji i TADF przedstawia Rysunek 7.

Wśród zielonych emiterów fluorescencyjnych na uwagę zasługuje Alq₃ (**16**), czyli materiał użyty w pionierskiej publikacji Tang'a i VanSlyke'a³². W oryginalnej pracy **16** wykazywał $\eta_{EQE} = 1\%$, maksymalną luminancję 1000 cd/m² i maksimum emisji 550 nm. Jeśli chodzi o emitery wykazujące czerwoną fluorescencję, warto wspomnieć o emiterze **33** – pochodnej malononitrylu⁴⁹. W diodzie OLED jako warstwę emisyjną wykorzystano Alq₃ domieszkowany **33**, co pozwoliło uzyskać wartość $\eta_{EQE} = 2,5\%$ i emisję w zakresie 610 – 630 nm, zależną od stopnia domieszkowania.



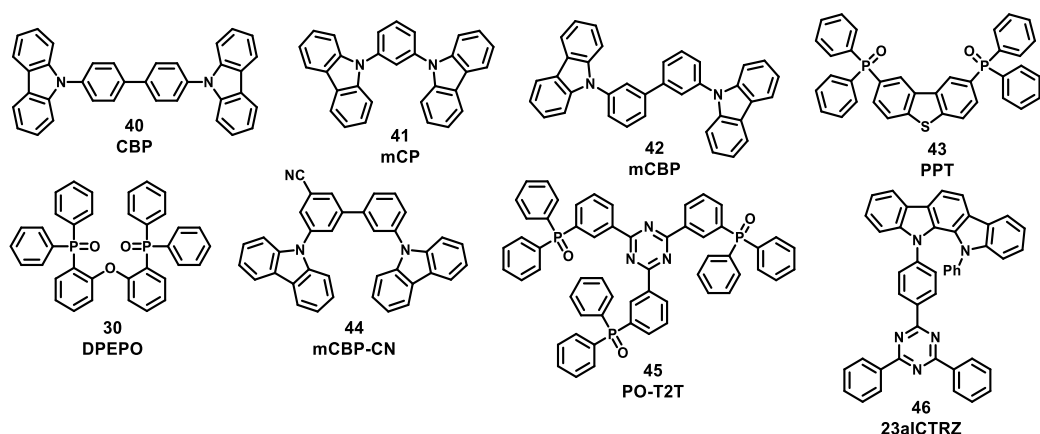
Rysunek 7. Wybrane przykłady wydajnych materiałów trzech generacji OLED emitujących kolory: niebieski, zielony i czerwony.⁵⁰

Druga generacja emiterów OLED to materiały fosforescencyjne, które w swoich strukturach zawierają metale szlachetne jak iryd i platyna. Jednym z najbardziej wydajnych materiałów metaloorganicznych emitujących niebieskie światło jest emiter **34** ((dfpysipy)₂Ir(pic))⁵¹. Użycie go w diodzie OLED pozwoliło uzyskać urządzenie o $\eta_{EQE} = 31,9\%$. W przypadku emiterów zielonej fosforescencji dobre wyniki uzyskiwano zarówno w przypadku kompleksów irydu jak i platyny. Jeśli chodzi o kompleksy platyny, dioda OLED na bazie emitera **35** wykazywała wartość $\eta_{EQE} = 22,1\%$ ⁵². W przypadku materiałów wykazujących czerwoną emisję na uwagę zasługuje kompleks irydu, **36**, w którym zastosowano między innymi grupę dimezytyloboronową⁵³. Dioda OLED na jego bazie wykazywała wydajność $\eta_{EQE} = 28\%$.

Trzecia generacja materiałów OLED to emitery TADF, które podobnie jak emitery fosforescencyjne mogą do emisji wykorzystywać wszystkie powstałe ekscytony. W przypadku materiałów emitujących niebieską fluorescencję warto wspomnieć o emiterze **37**, który w diodzie OLED wykazywał bardzo dużą wydajność $\eta_{EQE} = 36,7\%$ ⁵⁴. Jeśli chodzi o kolor zielony, najefektywniejszym emiterem jak dotąd okazał się **38**, który łączy w sobie wysoką sprawność oraz bardzo długą żywotność diody OLED¹⁴. W przypadku materiałów emitujących czerwony kolor, jednym z efektywniejszych emiterów jest **39**, który w diodzie OLED wykazywał bardzo wysoką wydajność $\eta_{EQE} = 27,4\%$ ⁵⁵.

1.2.4.2. Materiały stosowane jako hosty

Wraz z pojawieniem się emiterów fosforescencyjnych okazało się, że aby zmaksymalizować ich wydajność, konieczne jest ich rozproszenie w innym materiale organicznym – hoście⁵⁶. Takie działanie pozwala zminimalizować zajście procesów niepożądanych takich jak wygaszanie emisji spowodowane procesami TTA czy oddziaływaniem ekscytonów. Do najczęściej stosowanych hostów w diodach OLED należą: pochodne karbazolu (**40**, **41**, **42**, **44**), pochodne tlenku trifenylfosfiny (**43**, **30**, **45**) oraz pochodne triazyny (**46**) (Rysunek 8).



Rysunek 8. Najczęściej stosowane hosty w diodach OLED¹⁵.

Są to materiały o charakterze elektronodonorowym: CBP (**40**), mCP (**41**), mCBP (**42**), elektroakceptorowym: DPEPO (**30**), POT2T (**45**) oraz mieszanym – bipolarnym: PPT (**43**), mCBP-CN (**44**) i 23aICTRZ (**46**). Zastosowanie hostów bipolarnych w diodzie OLED pozwoliło polepszyć równowagę pomiędzy transportem dziur a elektronów w warstwie emisyjnej, co wpłynęło na poprawę stabilność urządzenia. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie dwóch hostów w warstwie emisyjnej. Jeden z nich wykazuje właściwości do transportowania elektronów a drugi – dziur⁵⁷.

1.3. Procesy degradacyjne w diodach OLED

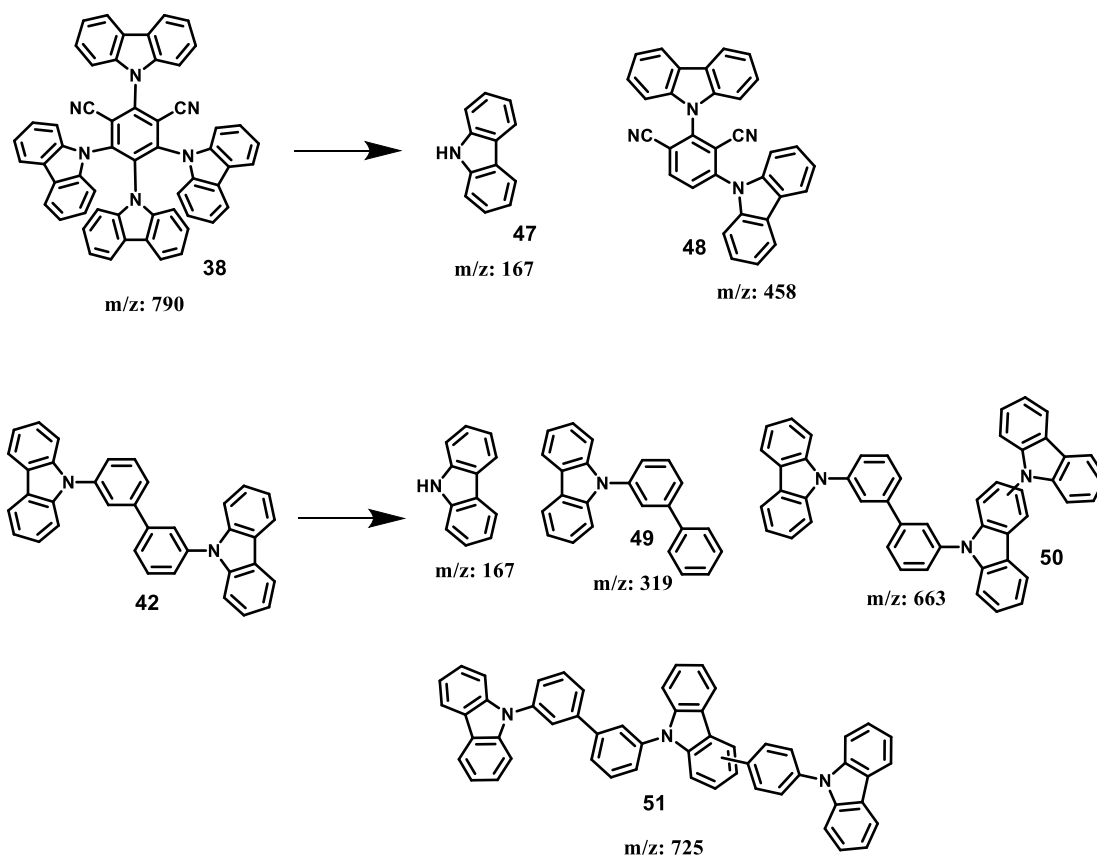
Bardzo ważnym problemem związanym z pracą diod OLED jest ich degradacja, która w przypadku niebieskich emiterów TADF i emiterów fosforescencyjnych następuje wyjątkowo szybko i uniemożliwia ich komercyjne zastosowanie. Najogólniej procesy degradacyjne można podzielić na zewnętrzne i wewnętrzne. Degradacja zewnętrzna jest związana głównie z samym procesem wytwarzania urządzeń OLED a degradacja wewnętrzna – z właściwościami materiałów tworzących poszczególne warstwy oraz ze zjawiskami fizycznymi zachodzącymi w trakcie pracy urządzenia.

Jednym z najważniejszych przejawów degradacji zewnętrznej jest tworzenie się w trakcie pracy urządzenia miejsc, które nie wykazują luminescencji (ang. dark spot)⁵⁸. Ich obecność wynika z defektów podłoża, na które nanosi się warstwy organiczne, a na nie katodę metaliczną. Konsekwencją jest ułatwiony dostęp tlenu i pary wodnej z powietrza poprzez defekty, w których katoda nie przylega całkowicie do warstwy sąsiedniej.

Głównymi przyczynami degradacji wewnętrznej są: niewystarczająca stabilność termiczna warstw organicznych, tworzenie się indywiduów wygaszających luminescencję,

niestabilność materiału, z którego jest zbudowana anoda i degradacja na styku warstw⁵⁹. Stabilność termiczna jest określana przez wartość temperatury zeszklenia materiału (T_g). Przykładowo, *N,N'*-Bis(3-metylofenylo)-*N,N'*-difenylobenzydyna (TPD) był stosowany w pierwszych diodach OLED jako materiał transportujący dziury i charakteryzuje się wartością $T_g = 60^\circ\text{C}$ ⁶⁰. Dioda w trakcie swojego działania nagrzewa się często powyżej wartości T_g niektórych materiałów organicznych, co powoduje krystalizację w obrębie tych warstw i degradację urządzenia⁶⁰. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie materiałów o wysokich wartościach T_g . Tworzenie się wygaszaczy luminescencji (ang. Luminescence Quencher) jest kolejną przyczyną degradacji. Są to nieemisyjne centra w obrębie warstwy organicznej, które odpowiadają za zmniejszenie przewodnictwa warstwy i wzrost napięcia potrzebnego do utrzymania parametrów diody OLED⁶¹. Innym rodzajem degradacji jest degradacja anody. W przypadku powszechnie stosowanego materiału – ITO, w trakcie pracy urządzenia OLED dochodzi do uwalniania się indu do sąsiednich warstw co prowadzi do powstania nieemisyjnych centrów. Innym przejawem wpływu ITO na degradację jest uwalnianie tlenu z anody co powoduje wzrost napięcia. Można temu przeciwdziałać stosując warstwę wstrzykującą dziury jako barierę przed dyfuzją indu.

Wraz z rozwojem i dopracowaniem technologii OLED wiele źródeł degradacji zostało wyeliminowanych, co wpłynęło na znaczne wydłużenie czasu pracy urządzeń. Najstabilniejszym jak dotąd emiterym TADF jest **4CzIPN** emitujący zielone światło. Dioda OLED na bazie tego emitera osiągnęła żywotność 2800 godzin przy spadku luminancji z 1000 cd/m^2 do 500 cd/m^2 ⁶². Jednak jest to jeszcze zbyt niska wartość, aby zastosować ten emiter komercyjnie w wyświetlaczach lub w oświetleniu. Sandanayaka i wsp. zbadali mechanizmy odpowiedzialne za degradację emitera **4CzIPN**⁶³.



Schemat 8. Schematy rozpadów: emitera **38** i hosta **42** w wyniku fotodegradacji.

Autorzy naświetlali **4CzIPN (38)** i **mCBP (42)** w postaci proszków lampą UV i analizowali produkty fotodegradacji za pomocą chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrem mas (LC-MS). Z analizy LC-MS wynikało, że dominującymi sygnałami były piki pochodzące od **38** (m/z 789) i **42** (m/z 486) oraz wiele pików o niskiej intensywności (Schemat 8).

Sygnały o m/z 167, 319 i 458 przypisano odpowiednio do karbazolu (**47**), bifenylokarbazolu (**49**) i izoftalonitrylu dikarbazolu (**48**). Zaobserwowano również masy odpowiadające strukturom **50** i **51**. W działającej diodzie OLED związek organiczny może degradować według jednego z dwóch mechanizmów rozpadu wiązań: homolitycznego lub heterolitycznego. Wiązanie C–N pomiędzy karbazolem i grupą fenylową jest najsłabszym wiązaniem w cząsteczce, dlatego rozpad wiązania C–N zachodzi jako pierwszy⁶⁴.

Podsumowując, autorzy doszli do wniosku, że główną przyczyną degradacji urządzenia OLED na bazie **4CzIPN/mCPB** jest niestabilność hosta **mCBP** a w znacznie mniejszym stopniu niestabilność emitera **4CzIPN**. Przyczyną degradacji, która zaczyna odgrywać rolę dopiero po dłuższym czasie pracy urządzenia jest niestabilność elektrochemiczna obu materiałów, której przejawem jest powstawanie kationorodników i anionorodników.

Niestabilność w obrębie stanów wzbudzonych obu materiałów prowadzi do powstawania produktów degradacji o niskiej i dużej masie cząsteczkowej. Przewidywalnie produkty o dużej masie zachowują się jak wygaszacze ekscytonów i centra rekombinacji bezpromienistej, co prowadzi do obniżenia luminancji urządzenia.

1.4. Projektowanie emiterów TADF

Kluczowymi parametrami brany pod uwagę podczas projektowania emiterów TADF są: odpowiednia długość fali emitowanego światła, niska wartość ΔE_{ST} , wysoka wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji, mała szerokość pasma emisji oraz duża stabilność. Spełnienie wszystkich wyżej wymienionych parametrów w jednej cząsteczce chemicznej nie jest możliwe, dlatego projektując emitery TADF niektóre z parametrów będą dominowały nad pozostałymi. Jak dotąd, najczęściej spotykanym sposobem projektowania emiterów TADF jest użycie grup elektronodonorowych i elektronoakceptorowych w obrębie jednej cząsteczki, co prowadzi do separacji orbitali HOMO i LUMO^{14,66}. Jednak proste połączenie grupy donorowej z grupą akceptorową powoduje, że pasmo emisji jest bardzo szerokie i wynika to z właściwości stanów typu charge transfer. Natomiast krótszy czas życia urządzeń OLED opartych o takie emitery jest spowodowany niską stabilnością cząsteczek. Przemyślany dobór odpowiednich grup donorowych i akceptorowych oraz połączenie ich w odpowiedni sposób pozwala uzyskać materiały o bardzo wąskich pasmach emisji oraz o lepszej stabilności. Jednym z ciekawszych rozwiązań w zakresie projektowania emiterów TADF jest użycie w warstwie emisyjnej dwóch materiałów, które tworzą ekscypleks⁴⁶. Jeden z materiałów ma właściwości elektronodonorowe a drugi elektronoakceptorowe. Materiały te użyte w diodzie OLED oddzielnie, wykazują właściwości do emisji światła porównywalne do emiterów pierwszej generacji, ale gdy zastosuje się je razem w warstwie emisyjnej w jednej diodzie OLED – obserwuje się emisję TADF.

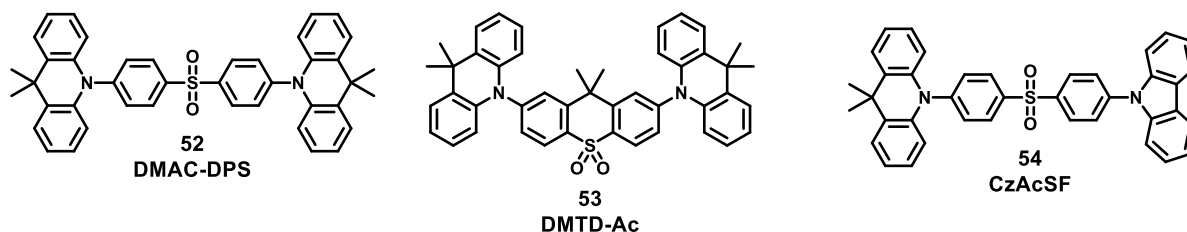
1.4.1. Odpowiedni kolor emisji

Kolor światła emitowanego przez cząsteczkę TADF w największym stopniu zależy od doboru grupy donorowej i akceptorowej oraz od ilości tych grup w cząsteczce. Z uwagi na to, że orbital HOMO jest zlokalizowany na donorowym fragmencie cząsteczki, a orbital LUMO na fragmencie akceptorowym, różne grupy donorowe i akceptorowe charakteryzują się różnymi wartościami energii poziomów odpowiednio: HOMO i LUMO, co wpływa na różne wartości przerwy energetycznej (E_g), którą można powiązać z kolorem emisji⁶⁷. Przykładowo, E_g

wynosząca 2,8 eV odpowiada długości fali 450 nm i jest to kolor niebieski, a E_g wynosząca 1,9 eV (650 nm) to już kolor czerwony.

1.4.2. Krótki czas życia stanu wzbudzonego

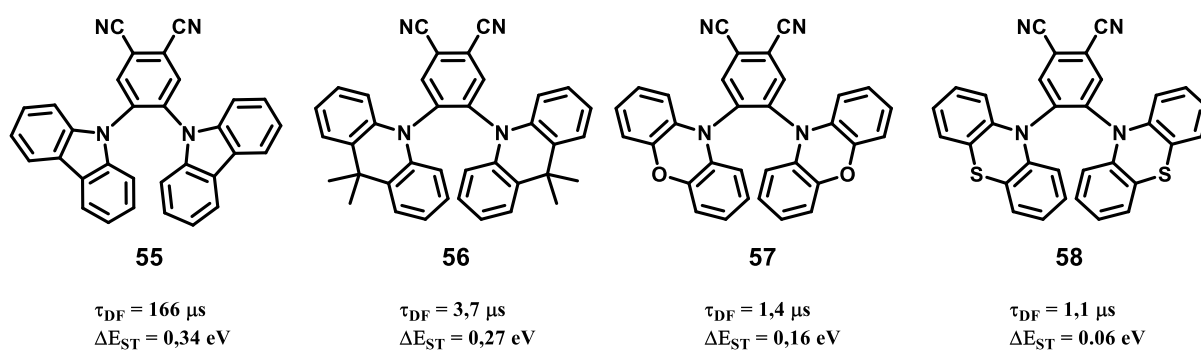
Szybką emisję TADF uzyskuje się w cząsteczkach o niskich wartościach ΔE_{ST} , który to parametr sprzyja szybkiemu zachodzeniu procesu RISC. Jednym ze sposobów na obniżenie wartości ΔE_{ST} jest użycie silnych grup elektronodonorowych i silnych grup elektroakceptorowych w procesie projektowania emitera TADF, ponieważ takie grupy sprzyjają zwiększeniu charakteru CT stanów wzbudzonych w cząsteczce i obniżają energię stanu singletowego⁶. Silnymi grupami elektronodonorowymi, które często stosuje się przy projektowaniu są pochodne akrydyny: fenoksazyna, fenazyna i fenotiazyna. Natomiast często stosowanymi silnymi grupami elektroakceptorowymi są: pochodne benzonitrylu, heptazyna i cyjanowe pochodne związków heterocyklicznych. Wykorzystując silną elektronodonorowość pochodnych akrydyny opracowano wiele emiterów TADF o krótkim czasie emisji (Rysunek 9). Przykładem jest **DMAC-DPS (52)** wykazujący niebieską emisję o wartości τ wynoszącej 3,1 μs ⁶⁶. Inne emitery akrydynowe to **DMTDAc (53)** i **CzAcSF (54)** o czasach życia odpowiednio 1,2 i 5,6 μs ⁶⁸⁻⁷⁰.



Rysunek 9. Przykłady emiterów będących pochodnymi akrydyny o krótkim czasie życia TADF.

Mimo że pochodne akrydyny są jednymi z najczęściej stosowanych grup elektronodonorowych gwarantujących krótki czas życia TADF opartych o nie emiterów, inne aminy aromatyczne o szkielecie akrydyny jak: fenazyna, fenotiazyna i fenoksazyna są nawet jeszcze silniejszymi grupami donorowymi. Biorąc pod uwagę właściwości donorowe atomów: azotu, siarki, tlenu i węgla, szereg malejącej siły donorowej jest następujący: fenazyna > fenotiazyna > fenoksazyna > akrydyna⁶. Wraz z rosnącą siłą donorową zmniejszeniu ulegają: energia stanu S_1 , ΔE_{ST} oraz τ . Tę tendencję można zaobserwować w serii ftalonitryli podstawionych dwiema grupami donorowymi: karbazolem (**55**), 9,9-dimetylo-9,10-

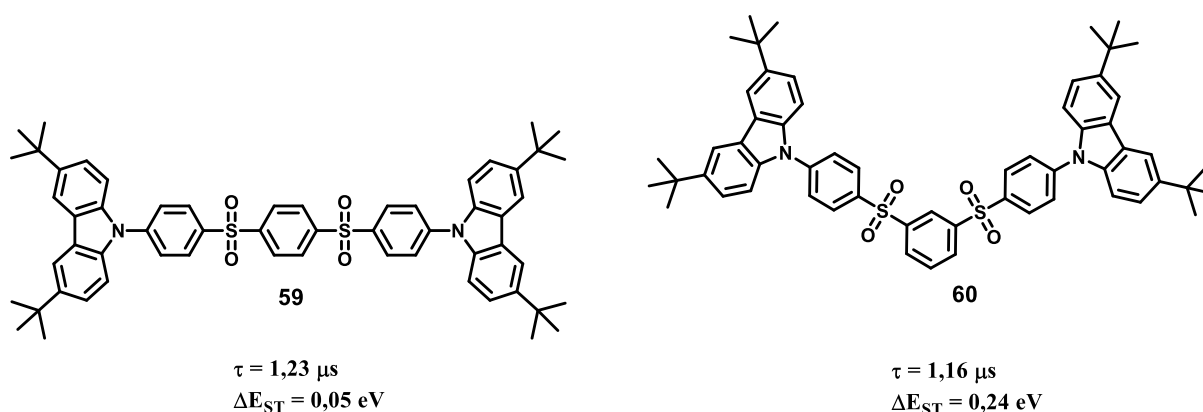
dihydroakrydyną (**56**), fenoksazyną (**57**), i fenotiazyną (**58**) (Rysunek 10)^{3,14}.



Rysunek 10. Seria emiterów – pochodnych ftalonitrylu z grupami o rosnącej donorowości wraz z wartościami ΔE_{ST} i τ .

Emiter **55** z najsłabszą grupą donorową – karbazolem charakteryzował się największymi wartościami ΔE_{ST} i τ . Jeśli chodzi o emitory **56** – **58** to zachowana jest tendencja, że silniejsza grupa donorowa powoduje obniżenie w większym stopniu wartości ΔE_{ST} i τ . Mimo że, fenazyna jest najsilniejszą grupą donorową spośród pochodnych akrydyny, nie jest zbyt popularna podczas projektowania emiterów TADF. Wynika to głównie z niskich wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji opartych o fenazynę emiterów, co jest skutkiem procesów nieradiacyjnych o dużej intensywności⁶.

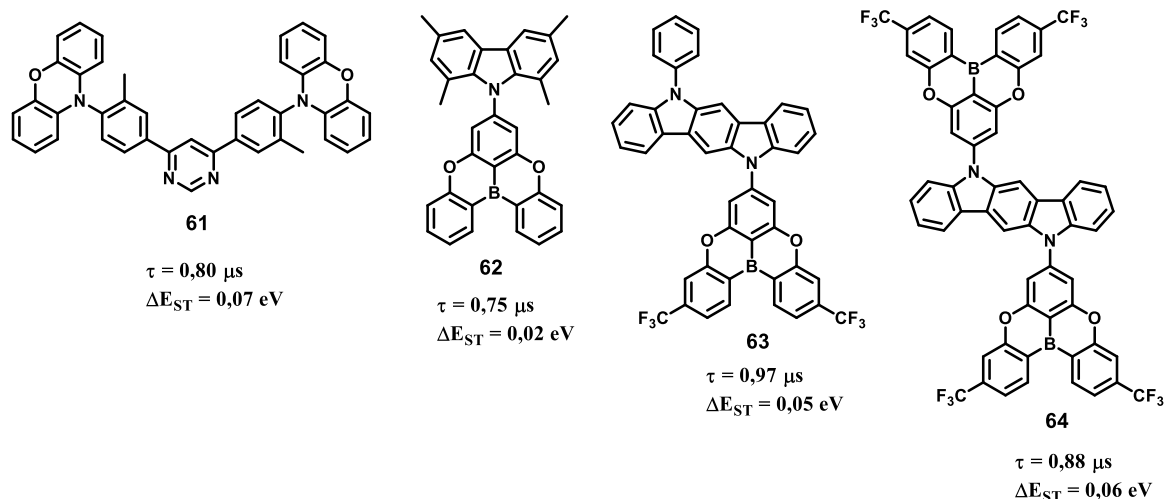
Wykorzystanie silnych grup akceptorowych jest również częstym zabiegiem podczas projektowania emiterów TADF o krótkim czasie życia. Przykładem są emitory: **59** i **60** powstałe w wyniku przyłączenia 3,6-di-*tert*-butylokarbazolu odpowiednio do 1,4-bis(fenylosulfonylo)benzenu i 1,3-bis(fenylosulfonylo)benzenu, (Rysunek 11)⁷¹.



Rysunek 11. Przykłady emiterów TADF o silnej grupie elektronoakceptorowej i słabiej grupie elektronodonorowej.

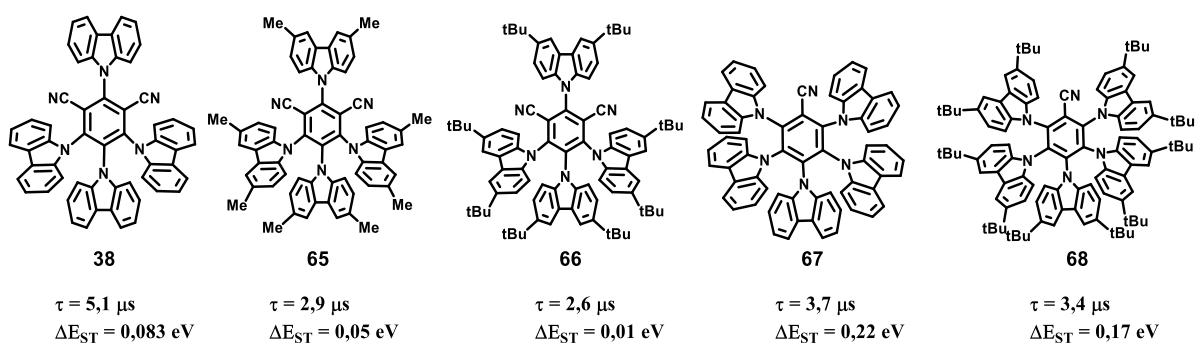
Przykłady emiterów TADF o czasach życia poniżej 1 μs przedstawia Rysunek 12. Emiter **61** – fenoksazynowa pochodna pirymidyny⁷² i **62** – tetrametylokarbazolowa pochodna

5,9-dioksa-13b-boranafto[3,2,1-*de*]antracenu⁷³ poprzez odpowiednie wprowadzenie grup metylowych charakteryzowały się bardzo intensywnym procesem RISC, czego efektem były bardzo krótkie czasy życia TADF: 0,80 i 0,75 μs odpowiednio dla **61** i **62**. W przypadku emiterów **63** i **64**, czyli pochodnych indolokarbazolu również osiągnięto bardzo krótkie czasy życia: odpowiednio 0,97 i 0,88 μs , głównie za sprawą obecności grup trifluorometylowych, które zwiększyły charakter multirezonansowy części akceptorowej⁷⁴.



Rysunek 12. Przykłady emiterów TADF o czasie życia poniżej 1 μs .

Alternatywą dla jednej silnej grupy elektronodonorowej lub elektronoakceptorowej jest użycie kilku słabszych grup. Dobrym tego przykładem są karbazolowe pochodne benzo- i izoftalonitrylu (Rysunek 13).

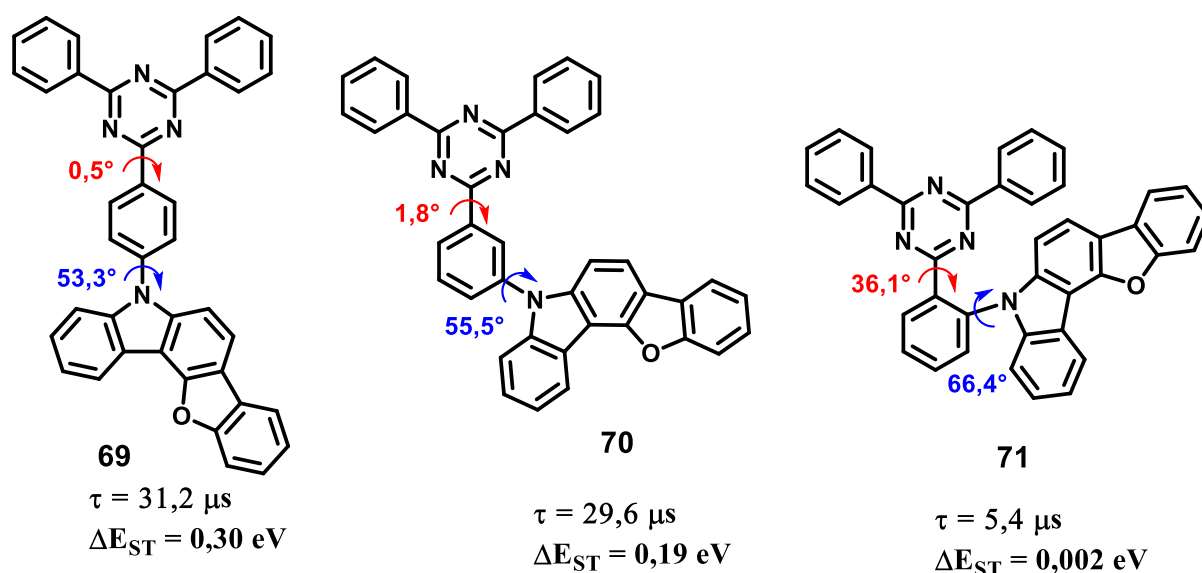


Rysunek 13. Karbazolowe pochodne benzo- i izoftalonitrylu.

Koncepcja wielu grup donorowych została po raz pierwszy użyta w emiterze 4CzIPN (**38**), będącym karbazolową pochodną izoftalonitrylu¹⁴. Cztery grupy karbazolowe istotnie wzmocniły charakter donorowy i charge-transfer, dzięki skróceniu płaszczyzn grup

donorowych w stosunku do centralnego pierścienia izoftalonitrylowego oraz w rezultacie zmniejszeniu uległy: energia stanu S_1 , ΔE_{ST} oraz τ w porównaniu do emitera **55** (Rysunek 10, str 32) o podobnej budowie części akceptorowej. Największa zmiana dotyczyła τ , ponieważ czas życia zmniejszył się ze 166 μs do jedynie 5,1 μs . Sukces związany z zastosowaniem zielonego emitera **38** w urządzeniach OLED był impulsem do dalszych badań i modyfikacji tej struktury. Pochodne *tert*-butylowa **66** i metylowa **65** również wykazywały TADF i charakteryzowały się wartościami $\Delta E_{ST}/\tau$ odpowiednio 0,05 eV/2,9 μs i 0,01 eV/2,6 μs ⁷⁵. Wprowadzenie piątej grupy karbazolowej kosztem jednej z grup cyjanowych doprowadziło do powstania kolejnych emiterów TADF, **67** i *tert*-butylowa modyfikacja⁷⁶: **68**. Pięć grup karbazolowych jeszcze bardziej zwiększyło charakter elektronodonorowy cząsteczki, czego efektem były niskie wartości $\Delta E_{ST}/\tau$: 0,22 eV/3,7 μs i 0,17 eV/3,4 μs odpowiednio dla **67** i **68**.

Znaczny charakter charge-transfer stanów wzbudzonych w cząsteczce emitera jest bardzo korzystny dla niskich wartości ΔE_{ST} i τ , i może być realizowany nie tylko w wyniku użycia silnych grup elektronodonorowych i elektronoakceptorowych, ale także poprzez skręcenie płaszczyzny między częścią donorową i akceptorową. Jedną z najczęściej stosowanych strategii, aby wywołać takie skręcenie jest połączenie części donorowej i akceptorowej za pomocą grupy fenylowej, w której grupa donorowa i akceptorowa znajdują się w pozycjach 1 i 2. Przykładem może być seria benzofuranokarbazolowych pochodnych triazyny (Rysunek 14)⁷⁷.



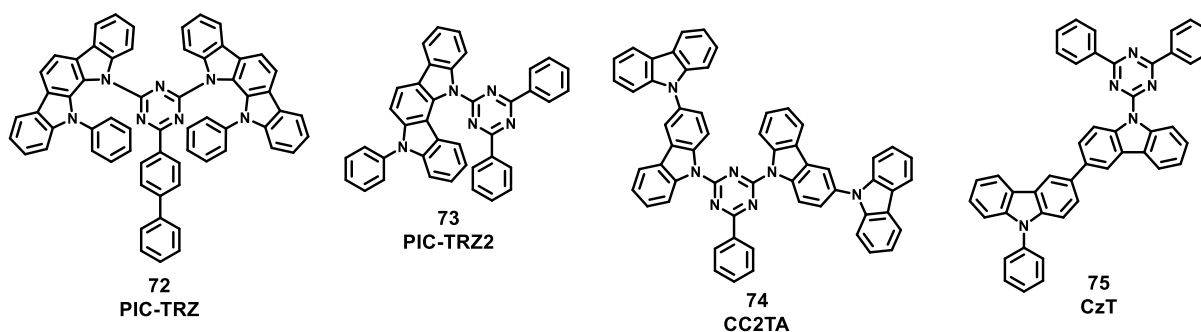
Rysunek 14. Benzofuranokarbazolowe pochodne triazyny o różnym miejscu przyłączenia do pierścienia fenylowego.

Okazało się, że izomer orto **71** był najskuteczniejszy w porównaniu do izomerów meta **70** i para **69** i wykazywał najmniejszą wartość $\Delta E_{ST} = 0,002$ eV oraz najkrótszy czas życia $\tau = 5,4$ μ s. Przechodząc od izomeru para **69** poprzez **70** do izomeru orto **71** zwiększeniu uległy wartości kątów dwuściennych zarówno po stronie części elektroakceptorowej jak i elektronodonorowej, co zwiększyło separację orbitali HOMO i LUMO, zwiększyło charakter charge-transfer stanów wzbudzonych i wpłynęło na zmniejszenie ΔE_{ST} i τ .

1.4.3. Wysoka wydajność kwantowa

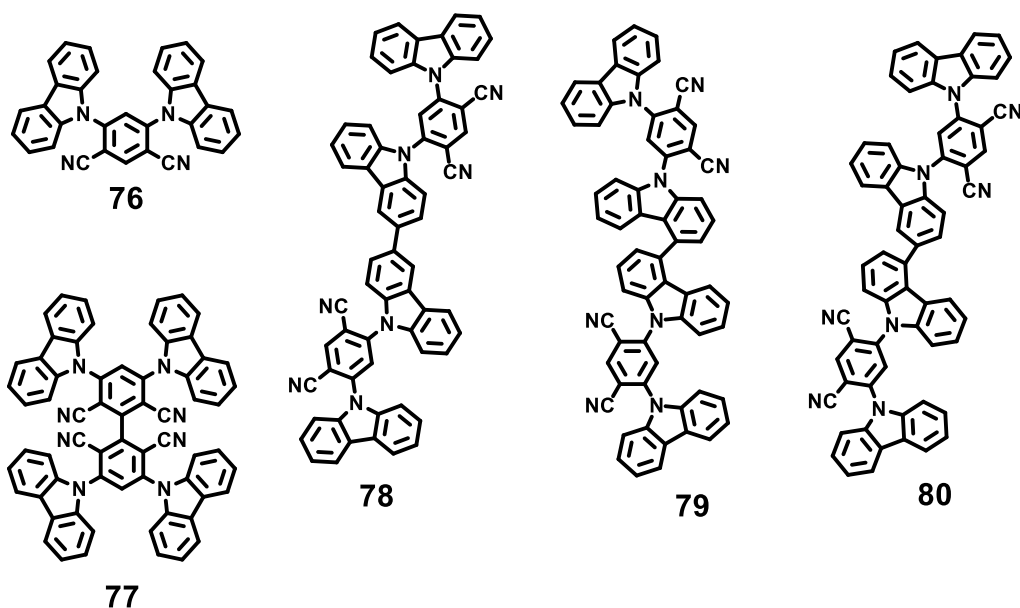
Na przestrzeni ostatnich lat opracowano wiele emiterów TADF o wysokiej wydajności kwantowej fotoluminescencji. Pomimo mnogości struktur można wyodrębnić trzy główne koncepcje w projektowaniu takich emiterów: użycie linkera fenyłowego, rozproszenie orbitalu HOMO i koncepcja podwójnego rdzenia emisyjnego (ang. dual emitting core)⁶.

W początkowych pracach dotyczących tematyki emiterów TADF użycie linkera fenyłowego było bardzo sporadyczne, ponieważ jeszcze nie rozumiano korzyści płynących z jego użycia. W pionierskiej publikacji, Adachi i wsp. rekomendowali, aby połączyć część elektroakceptorową z częścią elektronodonorową poprzez grupę fenyłową w celu zwiększenia wydajności kwantowej dzięki zmniejszeniu rozseparowania orbitali HOMO i LUMO¹⁴. W wielu początkowych emiterach TADF takich jak: **PIC-TRZ (72)**, **PIC-TRZ2 (73)**, **CC2TA (74)** i **CzT (75)**, wydajność kwantowa fotoluminescencji była niska z powodu zbyt dużej separacji orbitali HOMO i LUMO (Rysunek 15)^{65,78-81}.



Rysunek 15. Przykłady emiterów TADF o zbyt dużym rozseparowaniu części elektronodonorowej i elektroakceptorowej.

Inną koncepcją służącą zwiększeniu wydajności kwantowej fotoluminescencji jest zastosowanie podwójnego rdzenia emisyjnego. Polega ona na tym, że jedna cząsteczka TADF składa się z dwóch jednostek TADF, co może prowadzić do zwiększonej absorpcji i emisji światła. Pierwszym przykładem takiego emitera jest **77**, który powstał w wyniku połączenia dwóch jednostek dikarbazoloizoftalonitrylu (Rysunek 16)⁸².



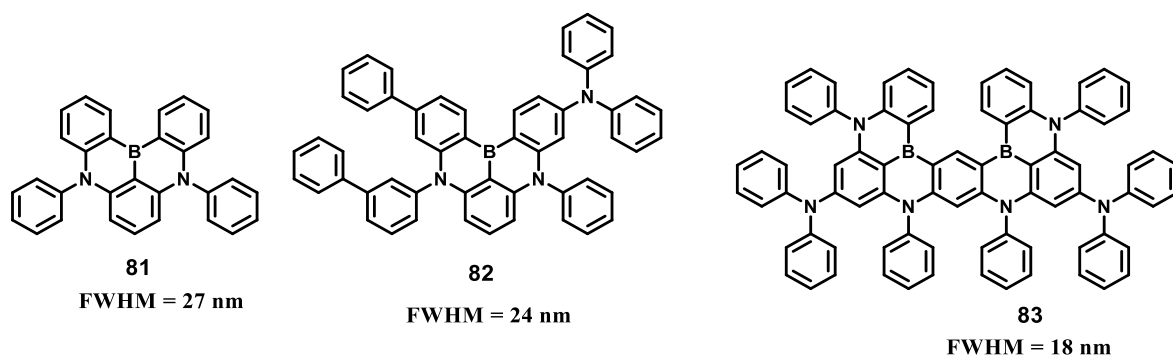
Rysunek 16. Przykłady emiterów TADF realizujących koncepcję podwójnego rdzenia emisyjnego.

W porównaniu do dikarbazoloizoftalonitrylu (**76**), emiter **77** wykazywał silniejszą absorpcję światła, większą wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji (91% vs 67%) oraz wyższą sprawność diody ($\eta_{EQE} = 18,8\%$ vs 16,4%). Jednak maksimum emisji **77** w porównaniu do **76** uległo przesunięciu z 447 nm do 477 nm z powodu zwiększenia sprzężenia w obrębie cząsteczki. W pewnych przypadkach jest to korzystne, jednak aby tego uniknąć zaproponowano aby połączyć z sobą dwie jednostki emitera nie od strony akceptorowej, ale poprzez część donorową. Przykładem takiego rozwiązania jest seria emiterów **78** – **80** połączonych z sobą poprzez część donorową w różnych pozycjach pierścienia karbazolowego⁸³. Spośród trzech modyfikacji jedynie emiter **80** wykazywał przesunięcie batochromowe, a dwie pozostałe modyfikacje **78** i **79** nie wpłynęły na zmianę maksimum emisji.

1.4.4. Wąska emisja

Emitory TADF w odróżnieniu od emiterów wczesnej fluorescencji do emisji wykorzystują stany S_1 o charakterze charge-transfer, a nie stany wzbudzone lokalnie. W ogólności, stany wzbudzone charge-transfer mogą być generowane w wielu formach i o różnych energiach, dlatego widma emisji większości emiterów TADF są bardzo szerokie⁶. Szeroka emisja może być pożądana w oświetleniu, ale nie w technologii wyświetlaczy, gdzie wymaga się wysokiej czystości koloru.

Projektowanie emiterów o wąskiej emisji można podzielić na dwie koncepcje. Pierwsza z nich zakłada „zamrożenie” połączenia donor-akceptor poprzez cykliczną strukturę albo poprzez obecność grupy z dużą zawadą steryczną. Druga możliwość to usztywnienie części akceptorowej w celu zmniejszenia ruchów oscylacyjnych w obrębie emitera TADF. Mimo że obie strategie okazały się skuteczne w zwięźaniu pasma emisji, pierwsza z nich jest znacznie lepsza, ponieważ dotyczy całej cząsteczki emitera, a druga usztywnia tylko jej fragment. Szerokie pasmo emisji spowodowane charakterem charge-transfer jest związane z możliwą rotacją pomiędzy grupą donorową a akceptorową, co sugeruje, że ograniczenie tej rotacji może zwiężyć pasmo emisji. Bardzo skutecznym sposobem na usztywnienie cząsteczki było zastosowanie szkieletu policyklicznego. Przykładem są niebieskie emitery **81** i **82** o wartościach FWHM poniżej 30 nm (Rysunek 17)⁸⁴. Elektronoakceptorowy atom boru i elektronodonorowy sp^3 atom azotu zostały wprowadzone do cyklicznej struktury, ale zostały rozdzielone. Sztywność policyklicznej struktury oraz uniemożliwienie obrotu grupy donorowej w stosunku do grupy akceptorowej były kluczowe w uzyskaniu bardzo wąskiej emisji w przypadku obu emiterów.



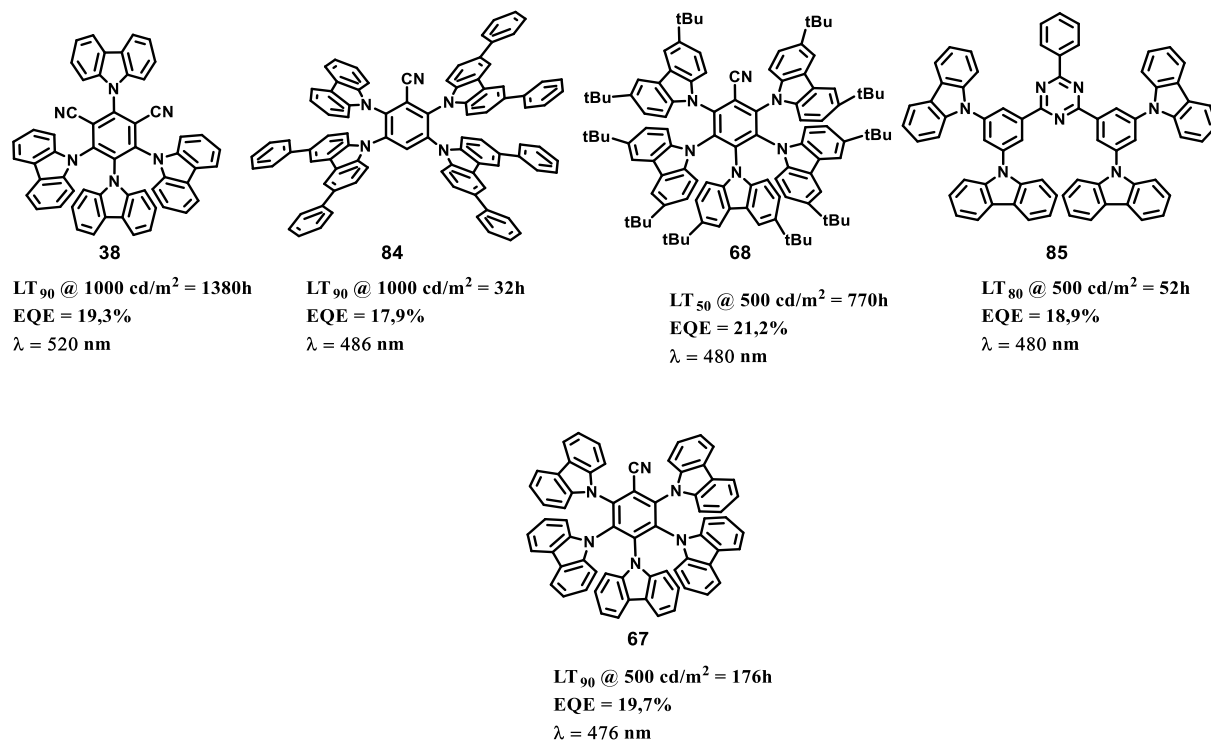
Rysunek 17. Przykład emiterów typu MR-TADF o bardzo wąskich pasmach emisji.

Emitery **81**, **82** oraz **83** są przykładami multirezonansowych emiterów TADF (ang. Multi-Resonant, MR TADF) i ta koncepcja została zaproponowana po raz pierwszy przez Hatakeyama i wsp. w 2015 roku⁸⁵. W emiterach MR TADF atom donorowy (azot) i atom akceptorowy (bor) znajdują się naprzeciw siebie. Obszary o dużej gęstości elektronowej znajdują się na atomie donorowym oraz na atomach węgla w pozycjach orto i para w stosunku do azotu. Fragmenty ubogie w gęstość elektronową znajdują się na atomie akceptorowym oraz na atomach węgla w pozycjach orto i para w stosunku do boru. Dzięki temu występuje separacja orbitali HOMO i LUMO co powoduje emisję TADF, ale ta separacja nie jest znacząca, co wpływa na wysoką wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji.

1.4.5. Wysoka stabilność

Żywotność diod OLED jest jednym z najważniejszych, a w przypadku emiterów niebieskiego światła – wręcz kluczowym parametrem przy projektowaniu emiterów TADF do zastosowań komercyjnych. Biorąc pod uwagę tylko strukturę – przy projektowaniu emitera powinno się stosować jedynie bardzo stabilne chemicznie grupy funkcyjne. W trakcie pracy urządzenia OLED, cząsteczki emitera są poddawane nieustannym kontaktom z polaronami dodatnimi i ujemnymi, dlatego powinny być stabilne zarówno w procesach utleniania, jak i redukcji.⁶ Stabilność cząsteczki można określić mierząc energię dysocjacji wiązania (ang. Bond Dissociation Energy, BDE). Wśród grup donorowych, pochodne akrydyny charakteryzują się niskimi wartościami BDE, ale donory na bazie karbazolu wykazują relatywnie wysokie wartości BDE. Wśród grup akceptorowych, sulfon difenylowy i tlenek difenylfosfiny wykazują niskie wartości BDE, a pochodne difenylotriazyny i benzonitrylu charakteryzują się dużymi wartościami BDE. Dlatego w projektowaniu stabilnych emiterów TADF powinno się uwzględniać takie grupy jak pochodne triazyny, benzonitrylu i karbazolu⁶.

Wśród zielonych emiterów TADF, najstabilniejszym emiterem jest 4CzIPN (**38**) z żywotnością urządzenia OLED LT_{90} @ $1000 \text{ cd/m}^2 = 1380$ godzin (Rysunek 18)⁸⁶.



Rysunek 18. Przykłady emiterów TADF zastosowanych w stabilnych diodach OLED wraz z parametrami wydajności, żywotności i maksimum emisji³.

Oznacza to, że w trakcie 1380 godzin luminancja urządzenia uległa zmniejszeniu z 1000 cd/m² do 900 cd/m². Budowa emitera **38** sprzyja wysokiej stabilności z uwagi na wykorzystanie grup cyjanowych i karbazolowych. Kilka prac wykazało, że żywotność diody na bazie emitera **38** jest porównywalna do jednego z najbardziej żywotnych zielonych emiterów fosforescencyjnych, **Ir(ppy)₃**^{87,62}.

W przypadku emitera **84** wykorzystano różne grupy donorowe, co spowodowało znaczny wzrost intensywności procesu RISC i zmniejszeniu uległa wartość τ do 10 μ s⁸⁸. Użycie stabilnych grup oraz krótki czas życia TADF wpłynęły na dużą stabilność diody OLED na bazie **84** – 32 godziny przy spadku luminancji z 1000 do 900 cd/m². Sukces emitera **38** postanowiono wykorzystać konstruując cząsteczkę **5CzBN (67)**, która również zawiera w swojej strukturze grupę cyjanową i grupy karbazolowe⁸⁹. W porównaniu do **38**, w strukturze emitera **5CzBN** jedną grupę cyjanową zastąpiono dodatkową grupą karbazolową, co wzmocniło donorowość, osłabiło akceptorowość i wpłynęło na przesunięcie maksimum emisji w stronę krótszych fal. Pomimo podobieństwa w strukturze do **38**, w przypadku emitera **5CzBN** żywotność uległa drastycznemu zmniejszeniu i wyniosła 176 godzin przy spadku luminancji z 500 cd/m² do 450 cd/m². Modyfikacja grupami *tert*-butylowymi w przypadku emitera **68** zwiększyła stabilności urządzenia OLED i żywotność wyniosła 770 godzin przy spadku luminancji z 500 cd/m² do 450 cd/m^{2,90}.

Innym rozwiązaniem w trakcie projektowania stabilnych emiterów TADF jest wykorzystanie pochodnych triazyny jako elementów budujących część akceptorową. Przykładem jest emiter niebieskiego światła, **85** zbudowany z trifenylotriazyny i grup karbazolowych⁹¹. Urządzenie OLED osiągnęło żywotność 52 godziny i w tym czasie luminancja zmniejszyła się z 500 cd/m² do 400 cd/m².

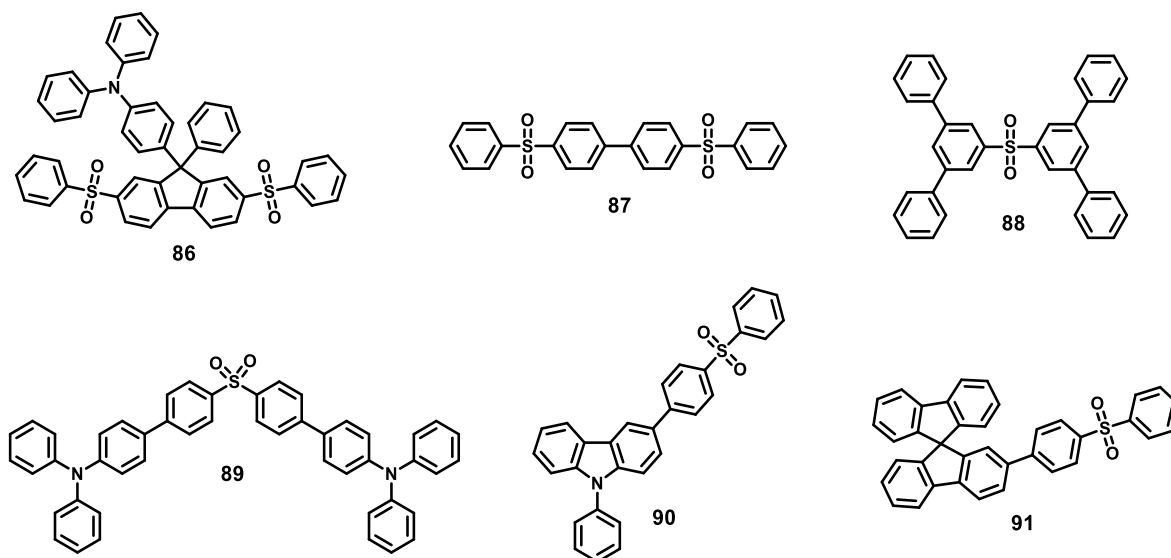
1.5. Zastosowanie grupy sulfonylowej w diodach OLED

Grupa difenylosulfonylowa jest jedną z najczęściej stosowanych grup elektronoakceptorowych podczas projektowania emiterów, szczególnie tych wykazujących zjawisko TADF. Grupa sulfonylowa ma geometrię tetraedryczną, a atom siarki nie przenosi sprzężenia w obrębie cząsteczki, dlatego grupę sulfonylową stosuje się często w syntezie materiałów emitujących niebieskie światło⁹². Ponadto, materiały zawierające grupę

sulfonylową znajdują zastosowanie jako hosty, materiały transportujące elektrony oraz jako materiały wykazujące emisję indukowaną agregatami.

1.5.1. Sulfony jako hosty

Hsu i wsp. zsyntetyzowali i zastosowali bipolarny host na bazie sulfonu difenyłowego i difenylaminy **86**, który domieszkowali fosforescencyjnym dopantem emitującym czerwone światło, **Ir(piq)₃**⁹³. Przykłady najczęściej stosowanych hostów na bazie sulfonu difenyłowego przedstawia (Rysunek 19).



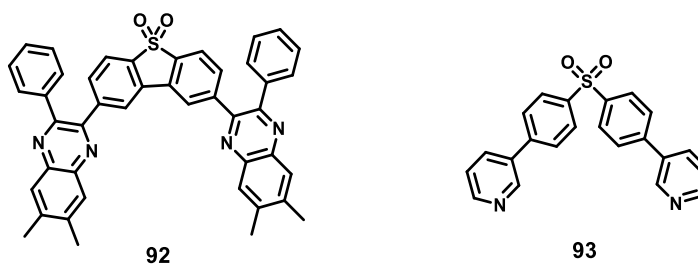
Rysunek 19. Materiały na bazie sulfonu difenyłowego stosowane jako hosty w diodach OLED.

Otrzymany host charakteryzował się bardzo dobrą stabilnością termiczną (T_d , czyli temperatura rozkładu oznaczająca ubytek masy powyżej 5% wynosiła 430°C) a temperatura zeszklenia (T_g) wynosiła 127°C. Dla porównania, inny często stosowany w urządzeniach OLED host, 4,4'-bis(*N*-karbazolylo)-1,1'-bifenyl (**CBP**) jest znacznie mniej stabilny termicznie, T_g dla tego materiału wynosi 62°C⁹⁴. Zastosowanie hosta i dopanta w diodzie OLED pozwoliło uzyskać urządzenie o bardzo niskim napięciu włączenia: 2,4V oraz wysokiej wydajności 15,8% (referencyjne urządzenie z hostem **CBP** wykazywało wydajność 8,5% oraz włączało się przy wyższym napięciu: 3,2V). Taka różnica w zachowaniu się obu hostów w diodach OLED o podobnej budowie wynikała przede wszystkim z tego, że **CBP** jest hostem typu p, więc bardzo dobrze transportuje dziury, a elektrony transportuje bardzo wolno. W odróżnieniu od niego, host bipolarny dobrze transportuje zarówno dziury, jak i elektrony co przekłada się na wyższą wydajność kwantową. Kim i wsp. wykorzystali w warstwie emisyjnej małowcząsteczkowy host typu n, **87** wraz z dopantem **Flrpic** emitującym niebieskie światło, do budowy diody OLED, która wykazywała sprawność 7,8%⁹⁵. Kolejnym przykładem hosta typu n jest **88** opracowany

przez Sasabe i wsp.⁹⁶. Autorzy zmodyfikowali sulfonodibenzen czterema grupami fenyłowymi w pozycjach meta w stosunku do grupy sulfonowej. Domieszkowanie hosta fosforescencyjnymi dopantami: emitującym niebieskie światło **Flrpic** i światło zielone - **Ir(ppy)₃** pozwoliło uzyskać bardzo wysokie wydajności diod, odpowiednio 21,8% i 28%. Innym przykładem hosta bipolarnego jest **89** opracowany przez Zhenga i wsp.⁹⁷. Autorzy połączyli sulfonodibenzen linkerem fenylenowym z difenyloaminą. Uzyskany materiał wykazywał bardzo dobrą stabilność termiczną ($T_d = 426^\circ\text{C}$). Di i wsp.⁹⁸ do grupy sulfonodibenzenowej przyłączyli *N*-fenylokarbazol oraz spirobifluoren, otrzymując odpowiednio hosty **90** i **91**. Oba materiały wykazywały dużą stabilność termiczną (T_d dla **90** i **91** odpowiednio 360°C i 420°C). Hosty zostały z powodzeniem zastosowane w diodach OLED w połączeniu z zielonym dopantem fosforescencyjnym, **Ir(ppy)₃**. Wydajności diod wyniosły odpowiednio 15,4% i 14,0%.

1.5.2. Sulfony jako materiały transportujące elektrony

Huang i wsp. wykorzystali wyciąganie elektronów przez grupę sulfonową do syntezy materiału służącego do transportowania elektronów w diodzie OLED⁹⁹. Opracowany przez nich materiał **92** to cykliczny sulfon z przyłączoną grupą chinoksalinową (Rysunek 20). Sulfon **92** wykazywał wysoką stabilność termiczną (T_d powyżej 380°C) oraz wysoką ruchliwość elektronów: $2\cdot 5 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ czyli o około rząd wielkości większą niż w przypadku często stosowanego materiału transportującego elektrony, **Alq₃** ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)⁴⁵. Jeon i wsp.¹⁰⁰ opracowali pirydynową pochodną sulfonu difenylowego **93**, który wykazywał ruchliwość elektronów $5,9 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

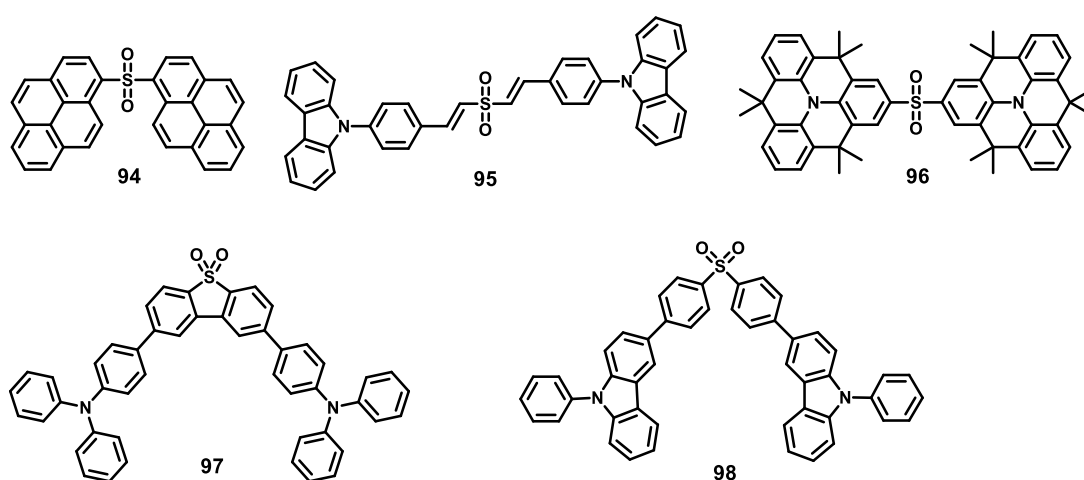


Rysunek 20. Przykłady materiałów na bazie sulfonu difenylowego stosowanych do transportowania elektronów w diodach OLED.

1.5.3. Sulfony jako emiterzy fluorescencji wczesnej

Christensen i wsp. w swoich badaniach zajmowali się właściwościami luminescencyjnymi symetrycznych tioeterów oraz produktów ich utleniania – sulfotlenków

i sulfonów¹⁰¹. Wykazali, że wraz ze wzrostem stopnia utlenienia siarki, rosła również wydajność kwantowa fluorescencji badanych materiałów. Przykładem może być symetryczny sulfon na bazie pirenu, **94** (Rysunek 21). Wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji w roztworze dichlorometanowym dla tioeteru, sulfotlenku i sulfonu wynosiły odpowiednio 1,1%, 17% i 74%. Taki sam trend we wzroście wydajności kwantowej zaobserwowano dla innych grup arylowych: bitiofenowej, tritiofenowej i naftalenowej. Autorzy tłumaczyli takie różnice w wydajności kwantowej tym, że w przypadku sulfotlenków i sulfonów znaczący udział mają procesy wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku, nieobecne w przypadku tioeterów.



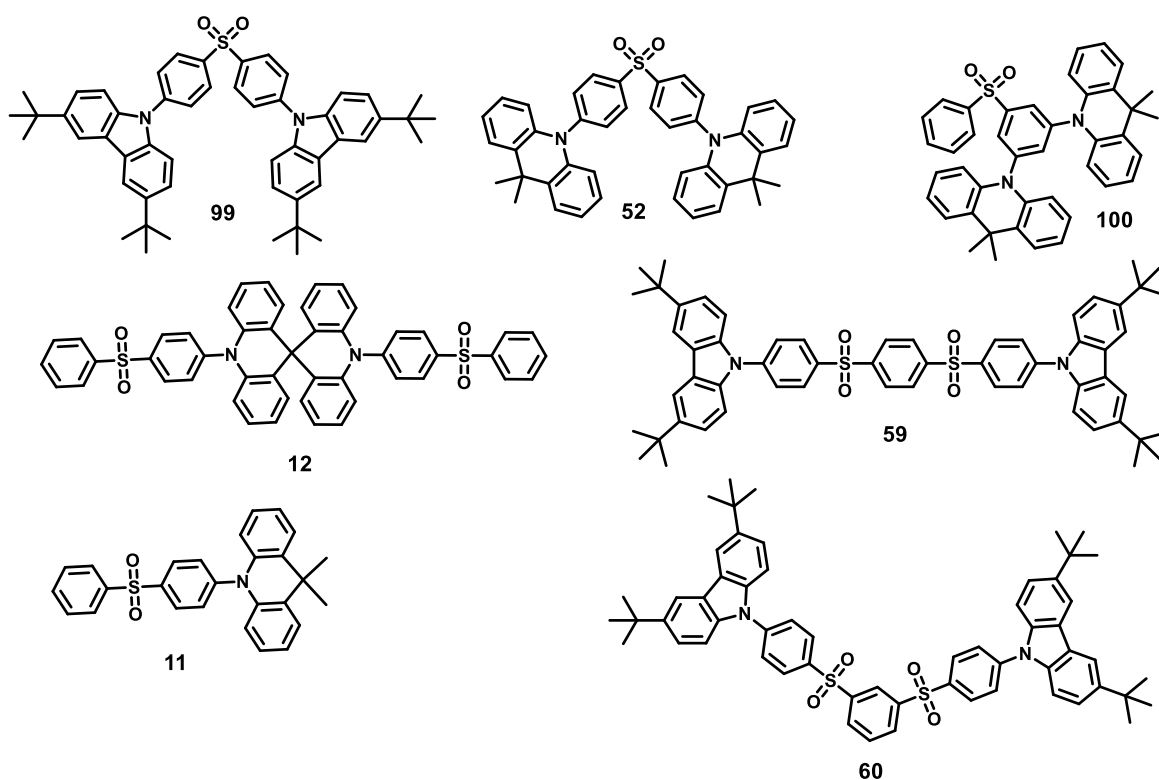
Rysunek 21. Przykłady sulfonów będących emiterami wczesnej fluorescencji.

Monçalves i wsp.¹⁰² zsyntetyzowali serię diwinylowych sulfidów i ich sulfonylowych analogów, których przykładem jest karbazolowa pochodna, **95**. Tonge i wsp.¹⁰³ zsyntetyzowali heksametylową pochodną triangulenu i wykorzystali ją do syntezy symetrycznego sulfonu **96**. Otrzymany materiał rozpuszczony w toluenie wykazywał maksimum emisji 401 nm, wartość FWHM 39,5 nm oraz wydajność kwantową fotoluminescencji 100%. Zastosowanie tego sulfonu w diodzie OLED pozwoliło uzyskać η_{EQE} jedynie 2,15%, ponieważ był to emiter fluorescencji wczesnej. Huang i wsp.¹⁰⁴ zmodyfikowali cykliczny dibenzo[b,d]tiofeno 5,5-ditlenek różnymi aminami aromatycznymi, wśród nich trifenylaminą. Otrzymany materiał **97** w roztworze toluenu wykazywał maksimum emisji 444 nm a wydajność kwantowa fotoluminescencji wyniosła 98%. Co więcej, badany sulfon wykazywał bipolarne właściwości, wartości ruchliwości dziur i elektronów były do siebie zbliżone i wynosiły ok $10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dla porównania bardzo często stosowany w diodach OLED materiał transportujący dziury, **NPB**¹⁰⁵, wykazuje ruchliwość dziur $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a ruchliwość elektronów w popularnym

materiale transportującym elektrony, Alq_3^{45} wynosi $10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Podobną strategię w syntezie emitera bipolarnego zastosowali Je i wsp.¹⁰⁶. W odróżnieniu od **97**, sulfon difenyłowy zmodyfikowali *N*-fenylokarbazolem. Uzyskany materiał **98** wykazywał maksimum emisji przy 381 nm w roztworze w toluenie. Czas życia fluorescencji wynosił 1,51 ns a wydajność kwantowa fotoluminescencji w roztworze 79%. Użycie badanego sulfonu w diodzie OLED pozwoliło uzyskać urządzenie o maksimum emisji 417 nm oraz wydajności η_{EQE} 2,7%.

1.5.4. Sulfony jako emitery TADF

Pochodne sulfonu difenyłowego były jednymi z pierwszych emiterów niezawierających metali, w których zaobserwowano zjawisko TADF (Rysunek 22).



Rysunek 22. Przykłady emiterów TADF zawierających grupę sulfonową.

Zhang i wsp. zsyntetyzowali 3,6-di-*tert*-butylokarbazolową pochodną sulfonylodibenzenu **99**, która wykazywała maksimum emisji 404 nm w toluenie oraz wydajność kwantową fotoluminescencji 69% w odgazowanym toluenie¹⁰⁷. Wartość ΔE_{ST} wynosiła 0,34 eV czyli dosyć dużo jak na emiter TADF. Pomiar czasowo-rozdzielczy w toluenie nasyconym argonem ujawnił oprócz fluorescencji wczesnej również drugi komponent – opóźniony, który przy nasyceniu roztworu tlenem zanikał. Domieszkowanie hosta

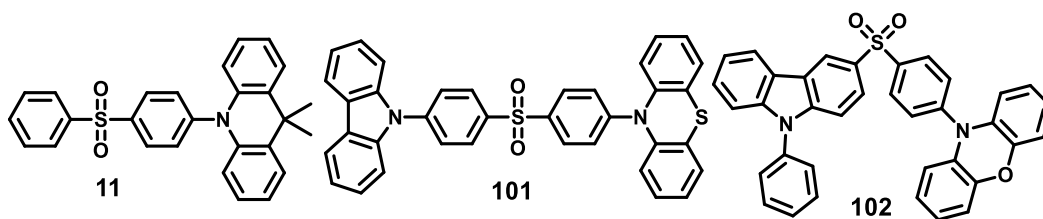
– tlenku bis[2-(difenylfosfino)fenyl]eteru (**DPEPO**) badanym sulfonem w warstwie emisyjnej diody OLED pozwoliło uzyskać urządzenie wykazujące $\eta_{EQE} = 9,9\%$ czyli około dwukrotnie więcej niż teoretyczny limit dla diod OLED opartych o emitery pierwszej generacji⁵⁰. Zastąpienie 3,6-di-*tert*-butylokarbazolu silniejszą grupą elektronodonorową – 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyną (**DMAC**) spowodowało, że sulfon **52** wykazywał niższą wartość ΔE_{ST} (0,09 eV) oraz przesunięcie maksimum emisji w toluenie do 460 nm¹⁰⁸. Zastosowanie **52** w warstwie emisyjnej w połączeniu z hostem **DPEPO** pozwoliło uzyskać diodę o bardzo wysokiej sprawności, $\eta_{EQE} = 19,5\%$. Zamiast modyfikować obie grupy fenylowe sulfonu grupami donorowymi, można zmodyfikować tylko jedną z nich a drugą pozostawić niezmodyfikowaną. Właśnie w taki sposób Zhang i wsp. otrzymali emiter **102** przyłączając 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę do pierścienia fenylowego w pozycje 3 i 5 w stosunku do grupy sulfonylowej¹⁰⁹. Sulfon **100** wykazywał maksimum emisji w roztworze 531 nm oraz wydajność $\eta_{EQE} = 19,2\%$ w diodzie. Jednym ze sposobów na przesunięcie emisji w stronę krótszych fal jest zastosowanie w cząsteczce emitera połączenia *spiro*, które zmniejsza sprzężenie w obrębie cząsteczki¹¹⁰. W taki sposób Zeng i wsp. zaprojektowali emiter **12** będący połączeniem pochodnej spirobiakrydyny i sulfonu difenylowego¹¹¹. Dla porównania zsyntetyzowano również emiter będący pochodną sulfonu difenylowego z przyłączoną jedną grupą 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynową **11**. Emiter **12** w porównaniu do **11** miał kształt bardziej liniowy, ale stopień sprzężenia w obrębie cząsteczki był mniejszy, ponieważ maksimum emisji w toluenie wynosiło 442 nm w porównaniu do 452 nm. Dla obu materiałów większość właściwości luminescencyjnych było zbliżonych jednak materiał **12** wykazywał bardzo wysoką stabilność ($T_d = 496^\circ\text{C}$) w porównaniu do **11** ($T_d = 295^\circ\text{C}$). Kolejną różnicę zaobserwowano, gdy wytworzono cienkie warstwy emiterów w połączeniu z hostem **DPEPO** i zmierzono orientację cząsteczek emitera. Okazało się, że dla **12** orientacja jest w 87% zbliżona do optymalnej – horyzontalnej, a dla emitera **11** jedynie w 59%. Oznacza to, że w przypadku **12** pomimo tego, że wiele kluczowych parametrów fotofizycznych jak wartość ΔE_{ST} , czasy życia części opóźnionej oraz wydajności kwantowej fotoluminescencji jest zbliżona, można spodziewać się wyraźnie większej sprawności diody. Po wytworzeniu i zbadaniu urządzeń okazało się, że sprawności dla **12** i **11** wyniosły odpowiednio 25,5% i 17,4%.

Połączenie 3,6-di-*tert*-butylokarbazolu z sulfonem difenylowym spowodowało, że otrzymany emiter **99** wprawdzie wykazywał zjawisko TADF, ale dominującym procesem była fluorescencja wczesna i wynikało to przede wszystkim z dużej wartości ΔE_{ST} (0,34 eV)¹⁰⁸. Dotychczasowe modyfikacje w projektowaniu emiterów TADF polegały głównie na

zwiększaniu ilości grup donorowych przyłączonych do części akceptorowej lub na użyciu grupy donorowej o silniejszych właściwościach donorowych. Liu i wsp. postanowili obniżyć wartość ΔE_{ST} poprzez wzmocnienie części akceptorowej dodając jeszcze jedną grupę sulfonową w pozycji meta lub para w stosunku do już obecnej⁷¹. Jako grupę donorową autorzy zastosowali 3,6-di-*tert*-butylokarbazol i otrzymali dwa emiterzy: **59** i **60**. Pierwszy z nich rozpuszczony w toluenie wykazywał maksimum emisji przy 446 nm a drugi przy krótszej długości fali, 422 nm. Eksperymentalnie wyznaczone wartości ΔE_{ST} dla obu emiterów wyniosły: 0,05 eV i 0,24 eV odpowiednio dla **59** i **60**.

1.5.5. Sulfony wykazujące emisję indukowaną agregatami

Zhan i wsp. zsyntetyzowali emiter, **11**, który wykazywał TADF, emisję indukowaną agregatami, fosforescencję w temperaturze pokojowej oraz mechanoluminescencję (Rysunek 23)¹¹².



Rysunek 23. Przykłady sulfonów wykazujących emisję indukowaną agregatami.

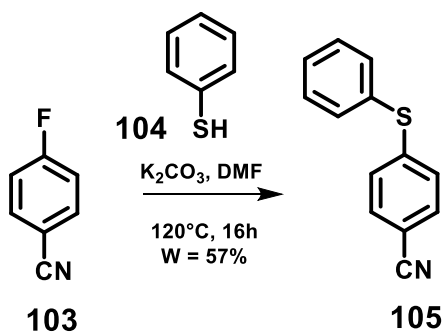
Xu i wsp. opracowali materiał **101** będący pochodną sulfonu difenyłowego z przyłączonymi grupami karbazolową i fenotiazynową¹¹³. Taka cząsteczka o niesymetrycznej budowie w stosunku do innych cząsteczek nie wykazuje oddziaływań typu π - π , co minimalizuje wygaszanie emisji. Rzeczywiście wydajność kwantowa fotoluminescencji w cienkiej warstwie wynosi aż 93,3%, co jest niespotykane w tego typu emiterach bez domieszkowania w hoście. Ponadto, **101** wykazuje zjawisko TADF oraz mechanoluminescencję. Guo i wsp. opracowali emiter **102** będący pochodną sulfonu, do którego przyłączono *N*-fenylokarbazol oraz 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę¹¹⁴. Wydajność kwantowa fotoluminescencji w cienkiej warstwie wyniosła 65%. Zastosowanie emitera w diodzie OLED bez stosowania domieszkowania w hoście pozwoliło uzyskać urządzenie o wysokiej wydajności 17,9%.

1.6. Wybrane metody syntezy materiałów zawierających siarkę

Biorąc pod uwagę zastosowanie w optoelektronice opisane zostaną niektóre metody syntezy aryłowych: tioeterów, sulfotlenków i sulfonów.

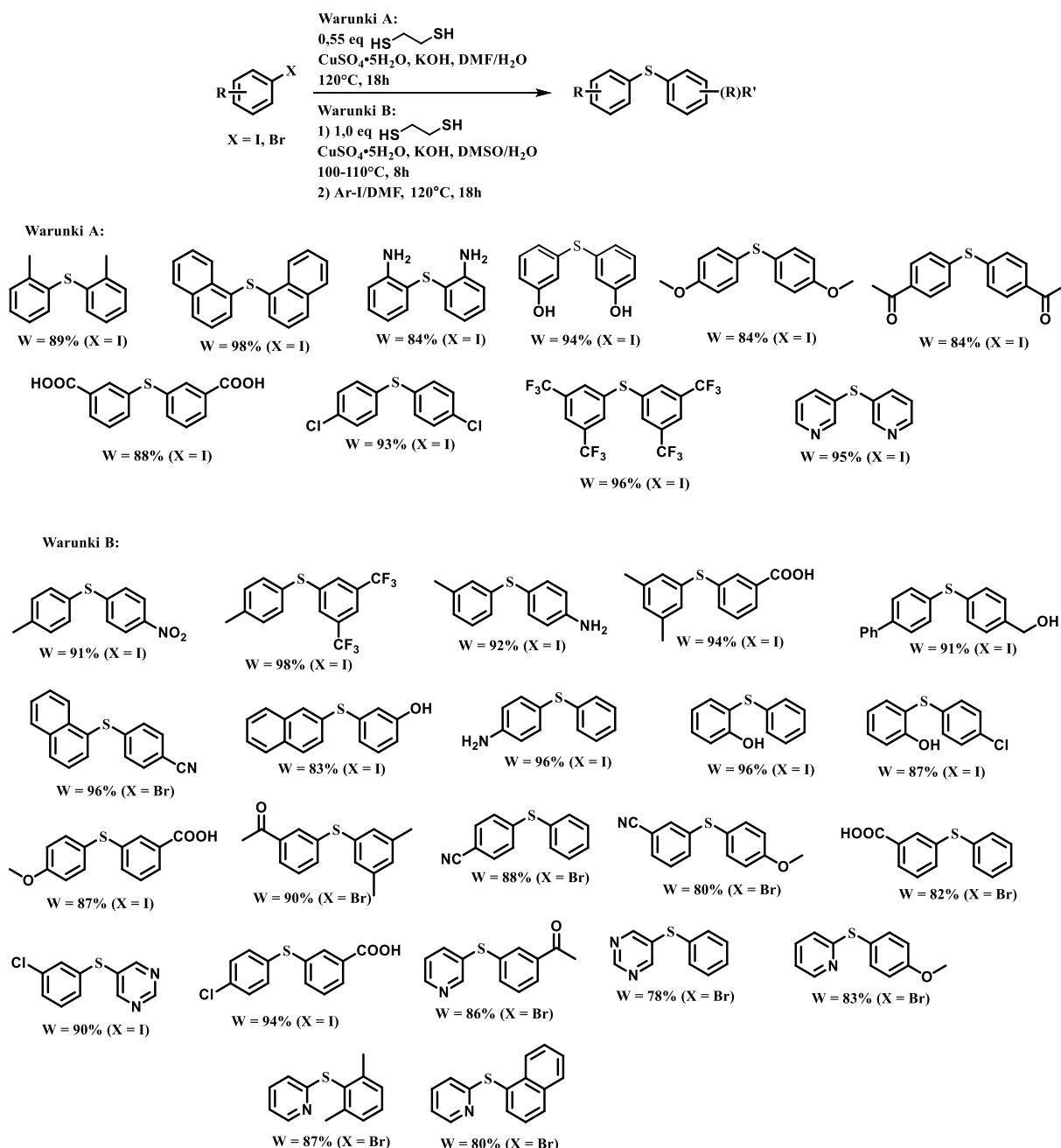
1.6.1. Synteza tioeterów

Jedną z najdogodniejszych metod syntezy tioeterów jest reakcja podstawienia nukleofilowego w pierścieniu aromatycznym. Przykładem jest reakcja benzenotiolu (**104**) z 4-fluorobenzonitrylem (**103**) w kierunku sulfidu **105** (Schemat 9):



Schemat 9. Przykład syntezy tioeteru podstawieniem nukleofilowym w pierścieniu aromatycznym¹¹⁵.

Ograniczeniami tej metody jest dostępność odpowiednich benzenotiolu oraz obecność grup aktywujących pierścień fluorku aryłowego w pozycjach orto i/lub para. Metoda syntezy tioeterów opracowana przez Liu i wsp. jest bardziej wszechstronna z uwagi na to, że substratami wyjściowymi są tanie i łatwo dostępne halogenki aryłowe (Schemat 10)¹¹⁶. Prekursorem siarkowym w opisywanej metodzie syntezy jest 1,2-etanoditiol. Autorzy opracowali warunki, które pozwalają na syntezę symetrycznych i niesymetrycznych tioeterów. Wydajności reakcji są bardzo wysokie oraz tolerowanych jest wiele grup funkcyjnych. W przypadku, gdy w strukturze halogenku aryłowego były obecne grupy wrażliwe na zasadowe środowisko, jak grupa cyjanowa, karboksylowa i acylowa – zamiast KOH stosowano węglan cezu. Dobrze tolerowane były również substraty z dużą zawadą steryczną jak w przypadku 2-bromo-1,3-dimetylobenzenu.

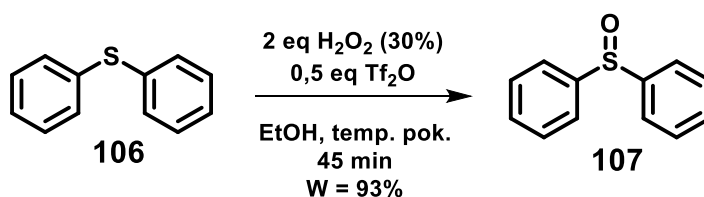


Schemat 10. Synteza symetrycznych i niesymetrycznych sulfidów z zastosowaniem jodku miedzi i 1,2-etanoditiolu.

Istotną zaletą wymienionej wyżej metody syntezy jest to, że tioetery są otrzymywane w reakcji typu one-pot bez potrzeby wydzielenia produktów pośrednich. Opracowano również metody syntezy tioeterów w wyniku sprzęgania halogenków arylowych z tiolami z zastosowaniem katalizatorów palladowych i miedziowych^{117,118}.

1.6.2. Synteza sulfotlenków i sulfonów

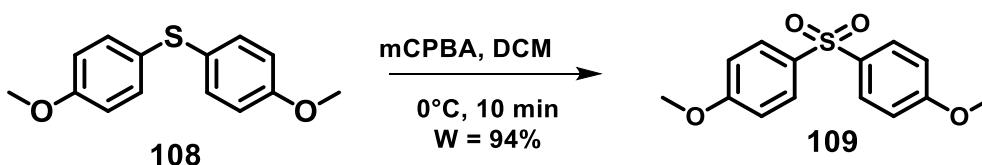
Sulfotlenki i sulfony zostaną omówione razem, ponieważ niektóre metody syntezy są takie same. Najprostszym sposobem otrzymywania sulfotlenku jest utlenienie tioeteru. Przykładem jest utlenianie siarczku difenyłu (**106**) za pomocą perhydrołu wobec bezwodnika trifluorometanosulfonowego w etanolu (Schemat 11). Reakcja zachodzi szybko, sulfotlenek **107** powstaje z bardzo dobrą wydajnością 93% bez zanieczyszczenia sulfonem – produktem dalszego utleniania¹¹⁹.



Schemat 11. Synteza sulfotlenku diarylowego w wyniku utleniania tioeteru diarylowego perhydrolem.

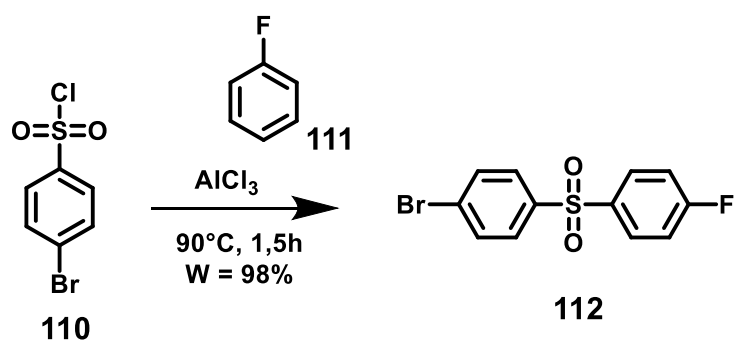
Opracowano jeszcze inne warunki, w których zachodzi selektywne utlenianie tioeterów do sulfotlenków. Metody te wykorzystują między innymi: podchloryn sodu¹²⁰, kwas nadjodowy¹²¹ czy Selectfluor¹²².

W celu bezpośredniego utlenienia tioeteru do sulfonu można wykorzystać kwas meta-chloronadbenzoesowy (mCPBA). Przykładem użycia tej metody jest synteza 4,4'-sulfonylobis(metoksybenzenu) **109** wychodząc z sulfidu **108** (Schemat 12)¹²³.



Schemat 12. Synteza sulfonu diarylowego w wyniku utleniania tioeteru za pomocą *m*-CPBA.

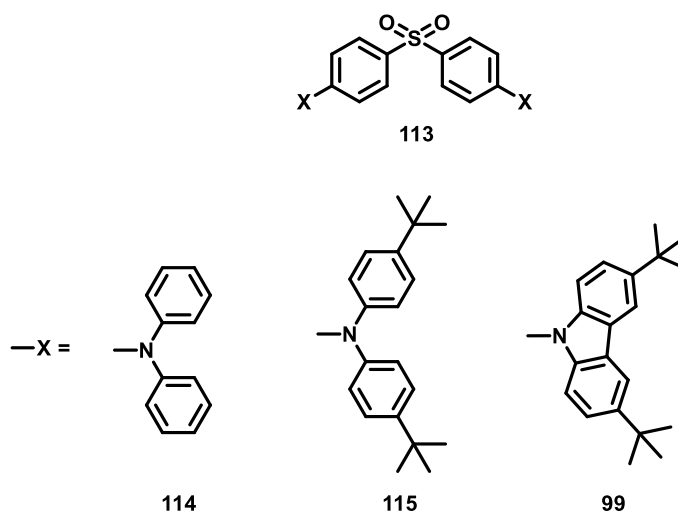
Innym sposobem na syntezę sulfonów jest wykorzystanie chlorku arylosulfonylowego z chlorkiem glinu jako katalizatorem. Jest to synteza analogiczna do reakcji acylowania Friedla-Craftsa. Przykładem jest reakcja chlorku 4-bromobenzosulfonylowego (**110**) z fluorobenzenem (**111**), której produktem jest sulfon **112** (Schemat 13)¹²⁴.



Schemat 13. Przykład syntezy sulfonu diarylowego w wyniku reakcji chlorku arylosulfonylowego z fluorobenzenem

Charakterystyka badań własnych

Jak wynika z przeglądu literatury dotyczącego materiałów stosowanych w diodach OLED, emiterzy zawierające w swojej budowie siarkę są jednymi z najczęściej badanych. Impulsem do zainteresowania się tą grupą związków chemicznych i do podjęcia badań nad emiterami sulfonowymi była praca, w której Zhang i wsp. opracowali serię emiterów, w których do grupy sulfonodibenzenowej **113** przyłączyli w pozycjach 4 i 4': difenylaminę **114**, bis(4-(*tert*-butylo)fenylo)aminę **115** i 3,6-di-*tert*-butylokarbazol **99** (Rysunek 24)¹⁰⁷.

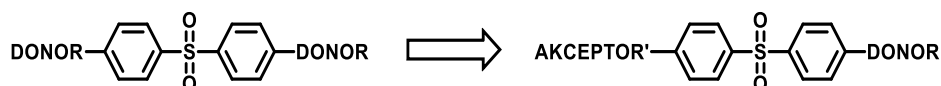


Rysunek 24. Struktury emiterów wykorzystanych w publikacji Zhang'a i wsp.

Otrzymane materiały rozpuszczone w toluenie emitowały niebieskie światło oraz wykazywały wydajności kwantowe fotoluminescencji w zakresie od 57 do 69%. Wyznaczone eksperymentalnie wartości ΔE_{ST} wynosiły: 0,54 eV, 0,45 eV i 0,32 eV odpowiednio dla **114**, **115** i **99**. Wszystkie z badanych emiterów wykazywały zanik fluorescencji złożony z części wczesnej – intensywny oraz z części opóźnionej – o bardzo niskiej intensywności. Sprawności diod opartych o badane emiterzy wyniosły: 2,9%, 5,6% i 9,9% odpowiednio dla **114**, **115** i **99**.

Rozpatrując struktury emiterów **114**, **115** i **99** widać, że składają się one z części elektronoakceptorowej w postaci grupy sulfonodibenzenowej oraz z części elektronodonorowej w postaci difenylaminy i jej pochodnych. Ogólny schemat budowy tych emiterów można określić jako donor-akceptor-donor. Architektura tego typu jest bardzo często spotykana podczas projektowania emiterów TADF. Grupa sulfonodibenzenowa jest umiarkowanie silną grupą elektronoakceptorową, podczas gdy grupa karbazolowa czy difenylaminowa są jednymi z najsłabszych grup elektronodonorowych, ale użycie ich w większej ilości w cząsteczce emitera zwiększa łączną donorowość pochodzącą od tych grup. Tak też jest w przypadku emiterów **114**, **115** i **99**, gdzie zastosowano dwie grupy elektronodonorowe.

Analizując struktury sulfonów **114**, **115** i **99** nasuwa się pytanie: W jaki sposób na właściwości emisji światła i na TADF wpłynie zastąpienie jednej z grup elektronodorowych w emiterze typu donor-akceptor-donor inną grupą elektronoakceptorową w kierunku emitera typu donor-akceptor-akceptor'? (Schemat 14).



Schemat 14. Zastąpienie jednej grupy donorowej inną grupą akceptorową.

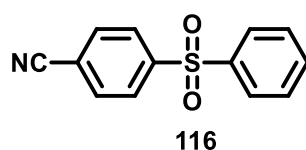
W pierwszej kolejności należało wybrać grupę elektronoakceptorową (akceptor'), która zostanie przyłączona do obecnej już grupy akceptorowej – sulfonylodibenzenu. Jako grupy donorowe planowano początkowo zastosować karbazol i jego pochodne.

Właściwości zsyntetyzowanych emiterów planowano badać w następujący sposób. W pierwszej kolejności badano właściwości fotofizyczne w roztworze w toluenie. Wybór toluenu jako rozpuszczalnika wynika z jego niskiej polarności co w niewielkim stopniu wpływa na przesunięcie solwatochromowe, przez co maksimum emisji emitera w toluenie jest porównywalne z maksimum elektroluminescencji w diodzie OLED oraz z dosyć dobrej rozpuszczalności dla wielu materiałów. W pierwszej kolejności dla roztworów emiterów rejestrowano widma UV-Vis, potem widma fotoluminescencji w temperaturze pokojowej. Najważniejszym pomiarem, na podstawie którego stwierdzano obecność TADF lub jego brak był pomiar czasowo-rozdzielczy, który przeprowadzano w odgazowanym toluenie w temperaturze pokojowej. Obecność oprócz fluorescencji wczesnej dodatkowego zaniku w mikrosekundowej skali czasowej, który zanikał po nasyceniu roztworu powietrzem wskazywał na to, że badany materiał wykazuje zjawisko TADF. W trakcie analizy czasowo-rozdzielczej uzyskiwano informacje o procentowym udziale fluorescencji wczesnej i opóźnionej w całkowitym zaniku. W kolejnym kroku mierzono wydajność kwantową fotoluminescencji w toluenie. Pomiar ten przeprowadzano w sposób bezpośredni z wykorzystaniem sfery integrującej. Wykorzystując procentowy wkład części wczesnej i opóźnionej w całkowity zanik uzyskany z pomiaru czasowo-rozdzielczego możliwe było obliczenie procentowego wkładu części wczesnej i opóźnionej w całkowity wynik wydajności kwantowej fotoluminescencji^{125,126}. Wykorzystując woltamperometrię cykliczną wyznaczono energię orbitalu HOMO¹²⁷. Wartość przerwy energetycznej E_g wyznaczono wykorzystując widmo UV-Vis¹²⁷, a z różnicy między wartościami energii HOMO i E_g , wartość energii orbitalu LUMO. Aby wyznaczyć eksperymentalnie energie poziomów S_1 i T_1 roztwory

emiterów w toluenie schłodzono do 77K i zarejestrowano widma fluorescencji wczesnej, a także widma fosforescencji¹²⁸ – stosując ksenonową lampę błyskową o czasie impulsu 100 milisekund, z pominięciem pierwszych 30 milisekund, aby wykluczyć w widmie fosforescencji fluorescencję wczesną.

2.1. Emitery oparte na akceptorze sulfonylobenzonitrylowym

Do badań wytypowano jako część elektronoakceptorą sulfonylobenzonitryl **116**, do którego planowano przyłączać różne grupy elektronodonorowe w niepodstawionym pierścieniu (Rysunek 25).

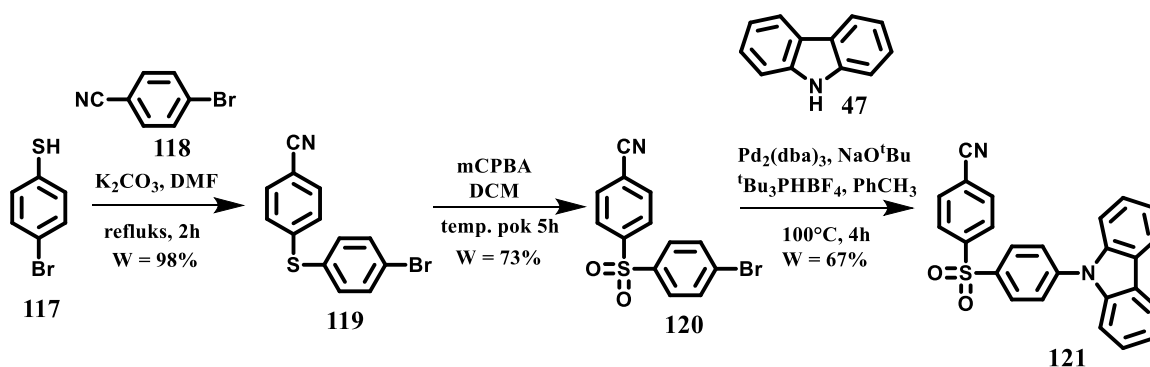


Rysunek 25. Struktura części elektronoakceptorowej.

Początkowo planowano jako grupy donorowe stosować karbazol i jego pochodne, z uwagi na łatwą dostępność tych amin oraz ich szerokie wykorzystanie w emiterach wykazujących TADF. Wybór grupy cyjanowej wynikał przede wszystkim z silnych właściwości elektronoakceptorowych oraz z dużej stabilności¹²⁹.

2.1.1. Pochodne karbazolu jako grupy donorowe

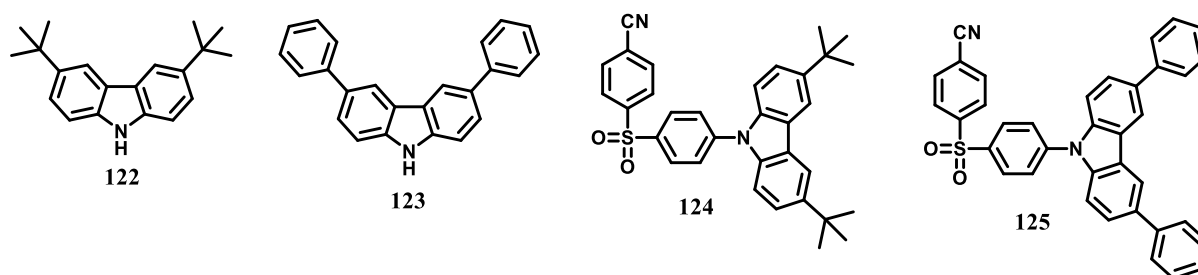
Badania rozpoczęto od 3-etapowej syntezy karbazolowej pochodnej sulfonylobenzonitrylu **120** (Schemat 15):



Schemat 15. Etapy syntezy prowadzące do otrzymania emitera **121**.

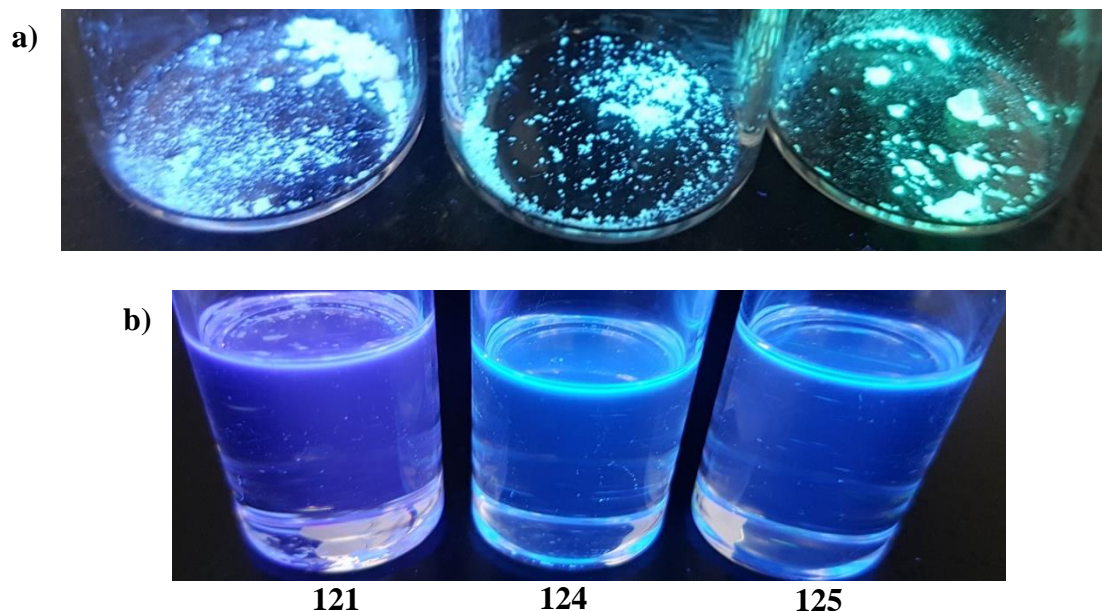
Tioeter **119** otrzymano w reakcji nukleofilowego podstawienia w pierścieniu aromatycznym pomiędzy 4-bromotiofenolem (**117**) i 4-bromobenzonitrylem (**118**) we wrzącym DMF z bardzo dobrą wydajnością 98%. Otrzymany tioeter **119** utleniono do sulfonu

120 za pomocą mCPBA z dobrą wydajnością 73%. W ostatnim etapie syntezy wykorzystano reakcję sprzęgania Buchwalda-Hartwiga pomiędzy sulfonem **120** a karbazolem (**47**), otrzymując **121** z dobrą wydajnością 67%. W analogiczny sposób przeprowadzono reakcje sprzęgania sulfonu **120** z 3,6-di-*tert*-butylokarbazolem (**122**) i z 3,6-difenylokarbazolem (**123**) z wydajnościami odpowiednio 81% i 74%, czego efektem były emiterzy **124** i **125** (Rysunek 26).



Rysunek 26. Struktury pozostałych amin wykorzystanych w syntezie oraz produkty ich sprzęgania z sulfonem **120**.

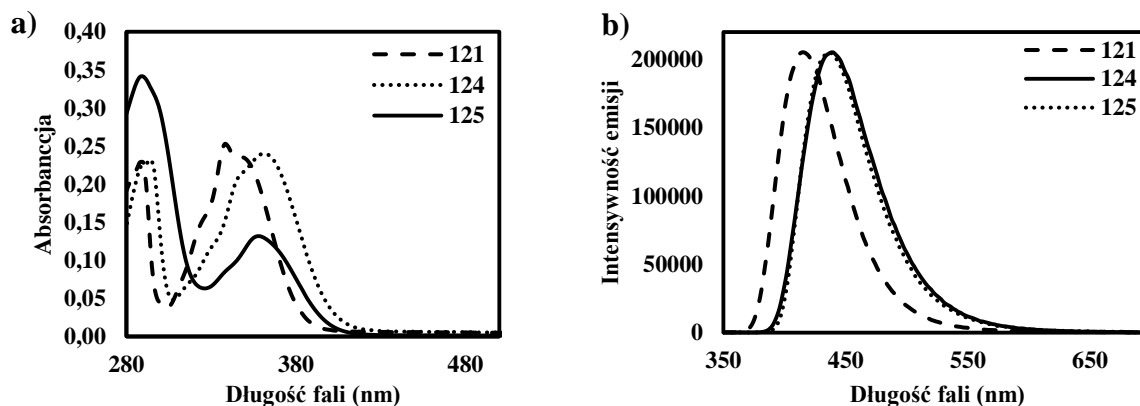
Otrzymane materiały wykazywały intensywną emisję zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze w toluenie (Rysunek 27).



Rysunek 27. Zdjęcie emiterów **121**, **124** i **125** oświetlonych lampą UV o długości fali 360 nm a) w ciele stałym b) w roztworze toluenowym.

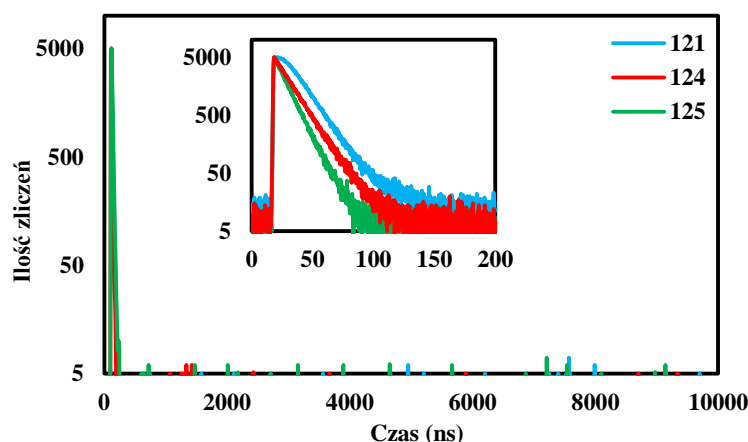
Zbadanie właściwości fotofizycznych emiterów w toluenie rozpoczęto od zarejestrowania widm UV-Vis oraz widm fotoluminescencji w temperaturze pokojowej (Rysunek 28). W przypadku wszystkich trzech emiterów na widmach UV-Vis dominują dwa

pasma: przy 290 nm oraz przy 340 – 360 nm. Pierwsze pasmo pochodzi najprawdopodobniej od absorpcji grupy donorowej, a drugie od procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku pomiędzy grupą donorową a akceptorową (ang. Intramolecular Charge-Transfer, ICT), które jest charakterystyczne dla cząsteczek o budowie polarnej¹⁰⁷.



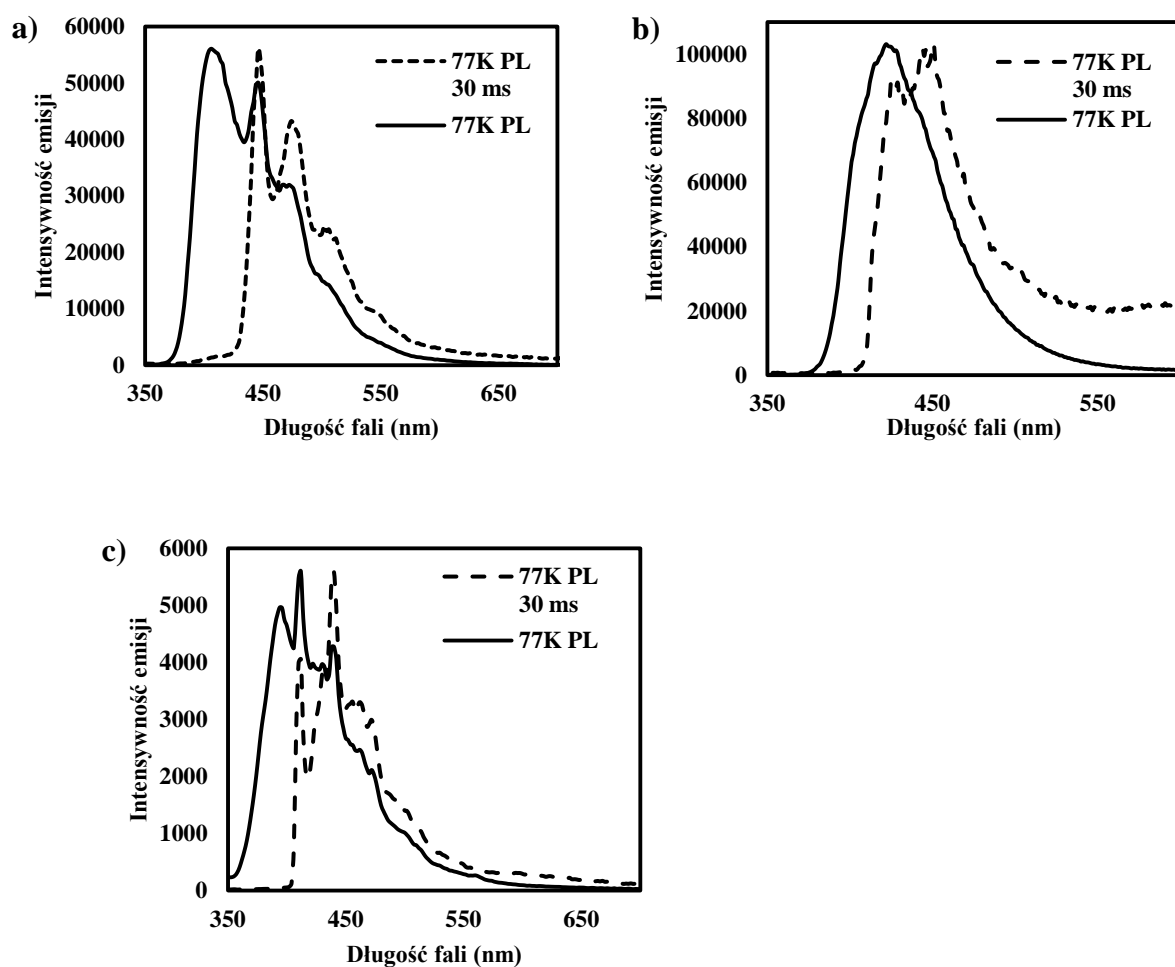
Rysunek 28. a) Widma UV-Vis oraz b) Widma fotoluminescencji emiterów: **121**, **124** i **125** w toluenie.

Widma emisji każdego z materiałów składają się z jednego intensywnego pasma z maksimum przy 416, 436 i 438 nm odpowiednio dla **121**, **124** i **125**. W przypadku dwóch ostatnich emiterów przesunięcie emisji w kierunku dłuższych fal wynika z silniejszych właściwości donorowych grupy 3,6-di-*tert*-butylokarbazolowej i 3,6-difenylokarbazolowej w porównaniu do grupy karbazolowej. Wartości FWHM dla badanej serii emiterów wynoszą od 61 nm do 68 nm. Pomiary czasowo-rozdzielcze dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie w zakresie do 10 μ s wykazały obecność jedynie fluorescencji wczesnej co wskazuje, że badane materiały nie są emiterami TADF (Rysunek 29).



Rysunek 29. Widma czasowo-rozdzielcze emiterów: **121**, **124** i **125** w odgazowanym toluenie.

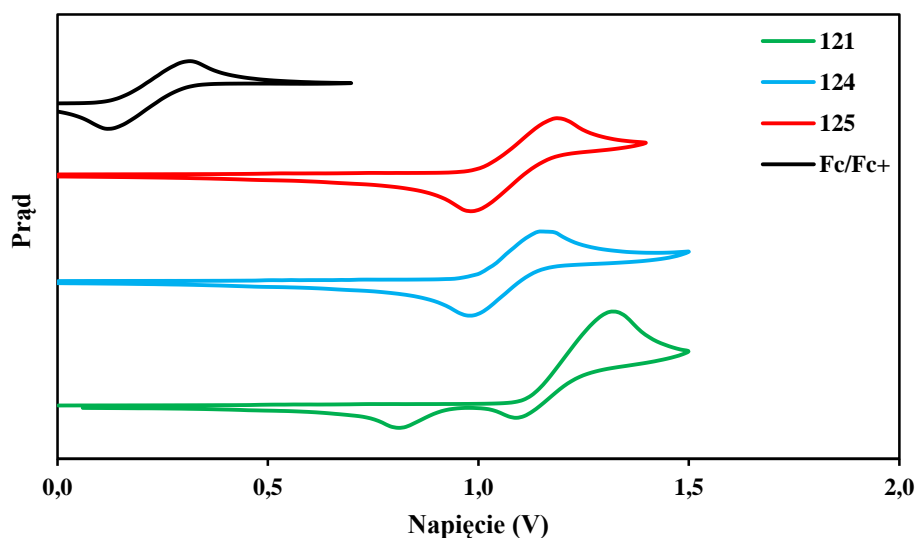
Do uzyskanych zaników dopasowano funkcję i otrzymano następujące czasy życia fluorescencji wczesnej: 15,5 ns, 12,1 ns i 11,6 ns odpowiednio dla emitera: **121**, **124** i **125**. Dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie wyznaczono również wydajność kwantową fotoluminescencji. Otrzymano następujące wyniki: 77%, 90% i 74% odpowiednio dla emitera: **121**, **124** i **125**. Najwyższy wynik, 90% osiągnęła pochodna *tert*-butylowa, co jest często spotykane w przypadku emiterów zarówno fluorescencji wczesnej jak i TADF. Przykładem są tetra- i pentakarbazolobenzonitryl, dla których modyfikacja grupami *tert*-butylowymi spowodowała wzrost wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji odpowiednio z 49 i 70% do 68 i 86%⁹⁰. Aby lepiej zrozumieć, dlaczego badane emitory pomimo budowy donorowo-akceptorowej, czyli sprzyjającej emisji TADF jednak nie wykazują tego zjawiska, zbadano emisję fluorescencji wczesnej i fosforescencji w 77K, aby uzyskać informacje o energiach poziomów S_1 i T_1 oraz o wartości różnicy między tymi poziomami, ΔE_{ST} (Rysunek 30).



Rysunek 30. Widma fotoluminescencji w 77K z rozróżnieniem na fluorescencję wczesną (77K PL) i fosforescencję (77K PL 30 ms), a) emiter **121**, b) emiter **124** i c) emiter **125**.

W przypadku emitera **121**, zarówno widmo fluorescencji wczesnej, jak i fosforescencji sugerują, że stany S_1 i T_1 mają przede wszystkim cechy stanów wzbudzonych lokalnie (ang. Locally Excited, LE), o czym świadczy strukturyzacja tych widm. W takim przypadku, aby wyznaczyć wartość energii poziomów S_1 i T_1 należy wziąć pod uwagę maksimum emisji pików o najwyższej energii¹⁰⁷. Eksperymentalnie wyznaczone energie S_1 i T_1 wynoszą: $S_1 = 3,08$ eV a $T_1 = 2,78$ eV, a $\Delta E_{ST} = 0,30$ eV. W przypadku emitera **124** widmo fluorescencji wczesnej jest szerokim pasmem co wskazuje na to, że stan S_1 ma charakter CT. W takim przypadku wartość energii poziomu S_1 należy wyznaczyć graficznie stosując styczną (ang. onset of emission band)¹⁰⁷. Widmo fosforescencji częściowo jest szerokim pasmem, można dostrzec nakładanie się dwóch pasm, wskazuje to na mieszany charakter stanów CT i LE. Wartości energii S_1 , T_1 oraz ΔE_{ST} wynoszą odpowiednio: 3,15 eV, 2,90 eV oraz 0,25 eV. W przypadku emitera **125** kształt widm fluorescencji wczesnej i fosforescencji wskazuje na charakter LE stanów S_1 i T_1 . Wartości energii S_1 , T_1 oraz ΔE_{ST} wynoszą odpowiednio: 3,20 eV, 2,90 eV oraz 0,30 eV.

Właściwości elektrochemiczne zsyntetyzowanych materiałów zbadano wykorzystując woltamperometrię cykliczną w odgazowanym dichlorometanie (Rysunek 31).



Rysunek 31. Krzywe woltamperometryczne dla emiterów: **121**, **124** i **125** oraz dla ferrocenu w odgazowanym dichlorometanie.

W przypadku emitera **121** utlenianie jest procesem nieodwracalnym, a w przypadku emiterów **124** i **125** – odwracalnym. Nieodwracalność procesu utleniania w materiałach zawierających karbazol z niepodstawionymi pozycjami 3 i 6 jest znanym zjawiskiem¹³⁰. Wyznaczono wartości energii orbitalu HOMO, dla emitera **121** otrzymano wynik -6,05 eV, dla

124: -5,94 eV i dla **125**: -5,91 eV. Słabsze właściwości elektronodonorowe w przypadku emitera **121** w porównaniu do **124** i **125** dobrze korespondują z przesunięciem maksimum emisji w kierunku krótszych fal w porównaniu do dwóch pozostałych emiterów. Wartości przerwy energetycznej E_g wyznaczono z widm UV-Vis i otrzymano następujące wyniki: 3,26, 3,14 i 3,10 eV odpowiednio dla **121**, **124** i **125**. Wartości energii orbitalu LUMO wynoszą: -2,79, -2,80 i -2,81 eV odpowiednio dla **121**, **124** i **125**.

Wszystkie właściwości fotofizyczne dla badanych emiterów zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fotofizyczne emiterów.

Oznaczenie	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	τ_{PF} (ns)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	Φ_{PL} (%)
121	339	416	61	15,5	-6,05	-2,79	3,26	77
124	356	438	68	12,1	-5,94	-2,80	3,14	90
125	356	436	65	11,6	-5,91	-2,81	3,10	74

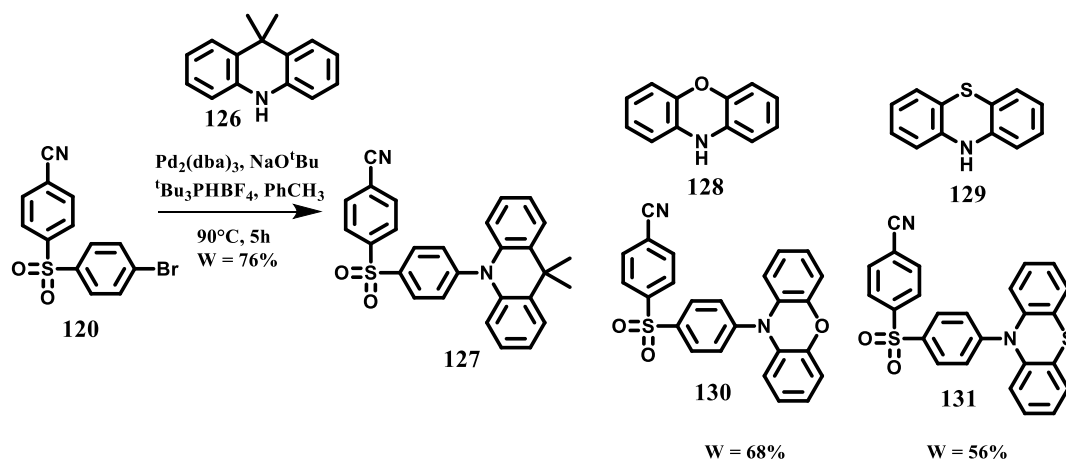
Oznaczenie	S_1 (eV)	T_1 (eV)	ΔE_{ST} (eV)
121	3,08	2,78	0,30
124	3,15	2,90	0,25
125	3,20	2,90	0,30

Podsumowując, otrzymane karbazolowe pochodne sulfonilobenzonitrylu wykazywały bardzo intensywną niebieską emisję o wydajnościach kwantowych fotoluminescencji 74 – 90%. Pomimo budowy donorowo-akceptorowej badane emitory nie wykazywały TADF, co wynikało najprawdopodobniej z tego, że stany S_1 i T_1 nie miały w wystarczającym stopniu charakteru CT. W porównaniu do symetrycznego emitera **99** z publikacji Zhang'a i wsp.¹⁰⁷, emiter **124** wykazywał maksimum emisji przesunięte o 34 nm w prawo (404 vs 438 nm), trochę niższą wartość ΔE_{ST} (0,25 vs 0,30 eV) oraz wyższą wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji (90 vs 69%).

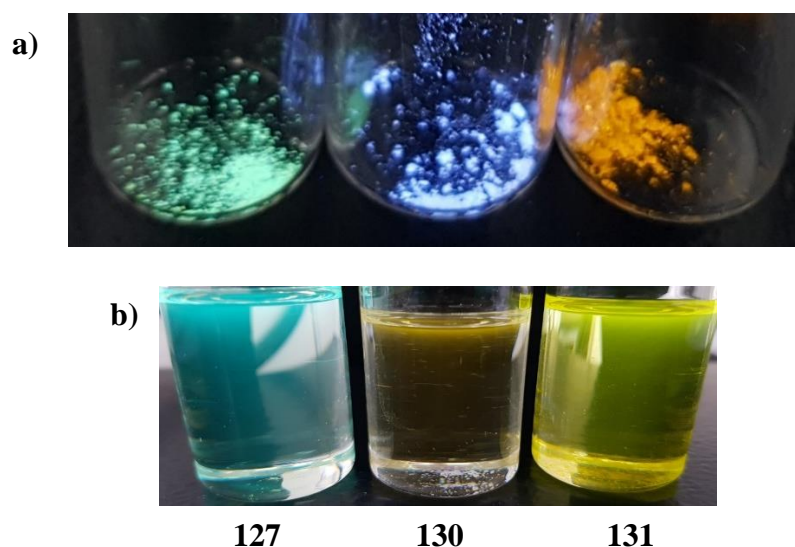
2.1.2. Pochodne akrydyny jako grupy donorowe

Poprzednia grupa emiterów będących karbazolowymi pochodnymi sulfonilobenzonitrylu nie wykazywały TADF, ponieważ ich stany S_1 i T_1 w przeważającym stopniu wykazywały cechy stanów wzbudzonych lokalnie. Aby zwiększyć udział CT w stanach S_1 i T_1 postanowiono użyć pochodnych akrydyny – znacznie silniejszych grup

elektronodonorowych niż pochodne karbazolu⁶. Syntezę emitera **127** przeprowadzono w taki sam sposób jak wcześniej otrzymanych emiterów – stosując reakcję Buchwalda-Hartwiga pomiędzy bromkiem **120**, a 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyną (**126**) (Schemat 16).

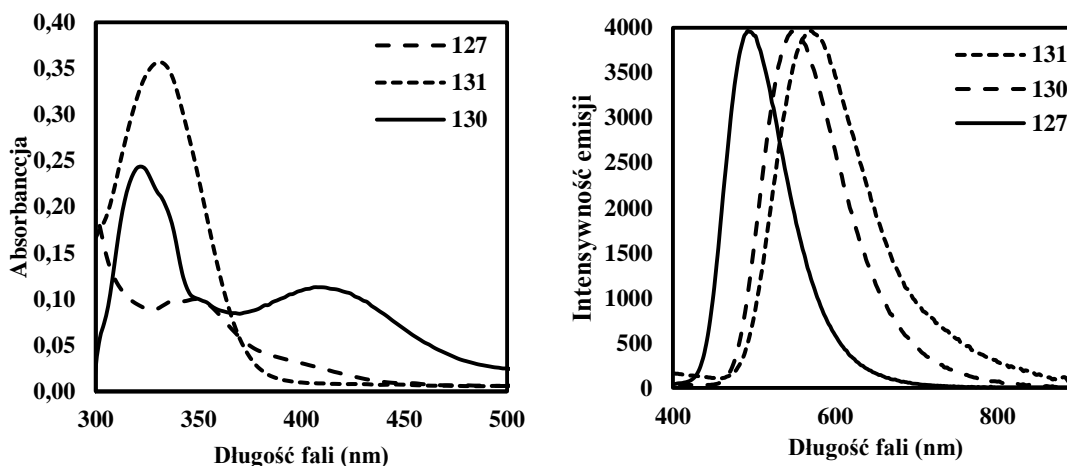


Reakcja zaszła z wydajnością 76%. W taki sam sposób przeprowadzono reakcje bromku **120** z fenoksazyną **128** i z fenotiazyną **129** w kierunku emiterów **130** i **131** z wydajnościami odpowiednio 68% i 56%.



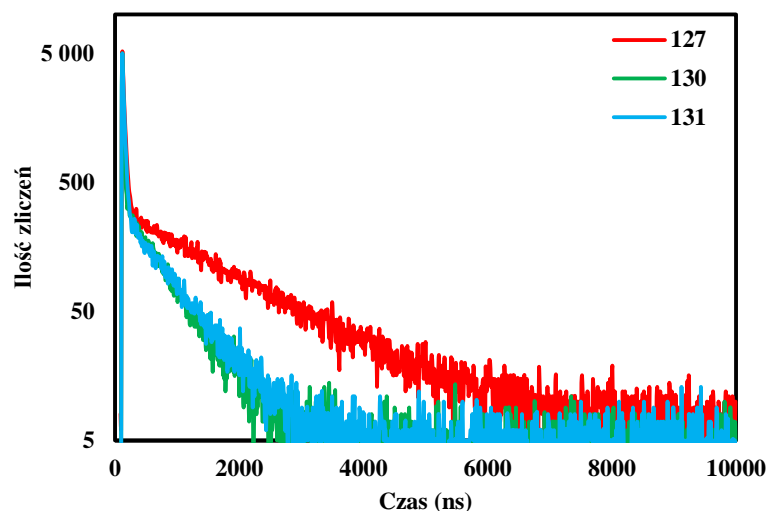
Rysunek 32. Zdjęcie emiterów oświetlonych lampą UV o długości fali 360 nm a) w ciele stałym b) w roztworze w toluenie.

Otrzymane akrydynowe pochodne sulfonylobenzonitrylu oświetlone lampą UV o długości fali 360 nm wykazywały intensywną emisję w ciele stałym. W roztworze w toluenie emitory **127** i **131** charakteryzowały się umiarkowanie silną emisją, a emiter **130** świecił bardzo słabo (Rysunek 32). Dla wszystkich trzech emiterów zarejestrowano widma UV-Vis i widma fotoluminescencji w toluenie w temperaturze pokojowej (Rysunek 33).



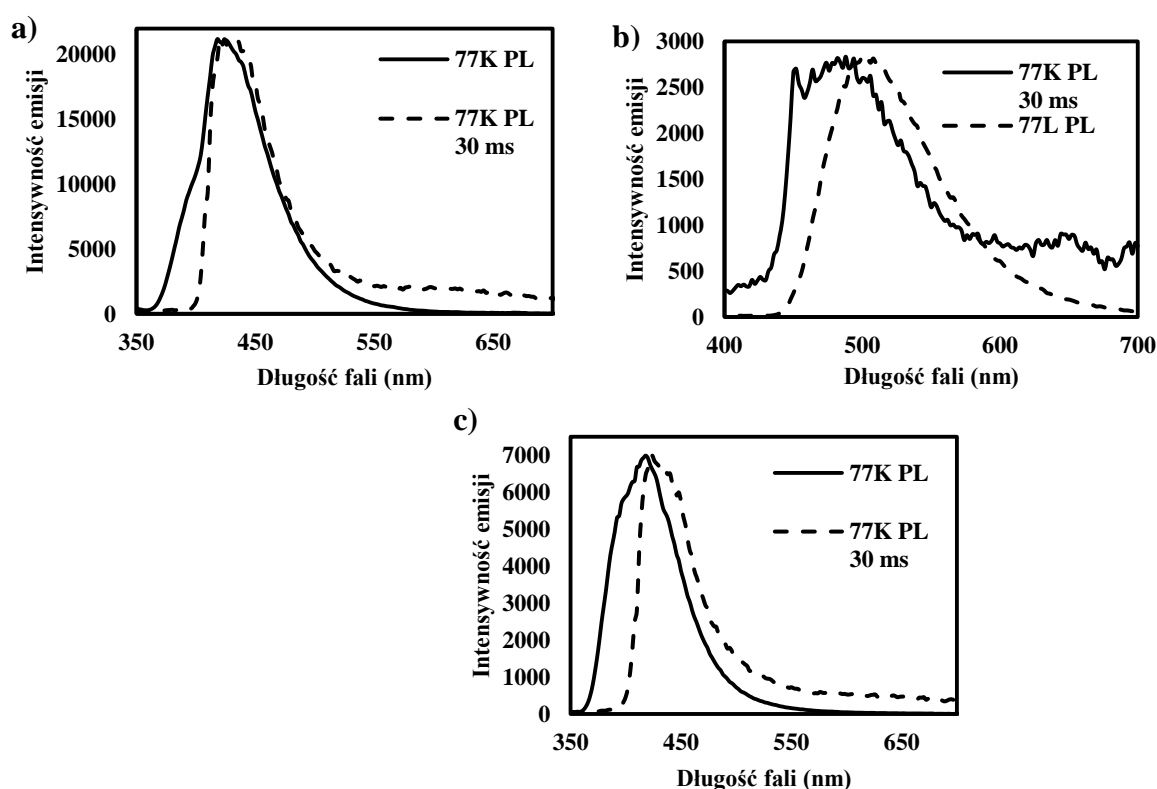
Rysunek 33. a) Widma UV-Vis oraz b) Widma fotoluminescencji emiterów: **127**, **130** i **131** w toluenie.

W przypadku emitera **127** na widmie UV-Vis dominują dwa pasma. Pierwsze pasmo przy 290 nm pochodzi od absorpcji grupy donorowej, a pasmo przy 350 nm jest związane z procesem ICT. Na widmie UV-Vis pochodnej fenoksazynowej **130**, również dominują dwa pasma. Pierwsze pasmo przy 320 nm również pochodzi od absorpcji grupy donorowej a pasmo przy 380 – 420 nm od procesu ICT. W przypadku pochodnej fenotiazynowej **131**, dominuje jedno pasmo przy 330 nm i pochodzi od absorpcji grupy donorowej. Widma emisji każdego z materiałów składają się z jednego intensywnego pasma z maksimum przy 490, 550 i 570 nm odpowiednio dla **127**, **130** i **131**. Przesunięcie batochromowe emisji emiterów **130** i **131** w stosunku do **127** jest zgodne z silniejszym charakterem elektronodonorowym fenoksazyny i fenotiazyny w porównaniu z 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyną⁶. Wartości FWHM dla badanej serii emiterów wynoszą od 84 nm do 93 nm. Pomiarów czasowo-rozdzielcze dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie w zakresie do 10 μ s wykazały w każdym przypadku obecność oprócz fluorescencji wczesnej również drugiego komponentu – nieobecnego w nieodgazowanym roztworze, co wskazuje na to, że badane materiały są emiterami TADF (Rysunek 34). Otrzymano następujące czasy życia fluorescencji wczesnej i TADF: 33,6 ns i 1,49 μ s; 17,5 ns i 0,66 μ s oraz 19,2 ns i 0,72 μ s odpowiednio dla emitera: **127**, **130** i **131**. Dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie wyznaczono wydajność kwantową fotoluminescencji. Otrzymano następujące wyniki: 58%; 47% i 15% odpowiednio dla emitera: **127**, **130** i **131**. Wkład TADF w całkowity wynik wydajności kwantowej fotoluminescencji wyniósł: 43%, 27% i 10% odpowiednio dla **127**, **130** i **131**. W przypadku wszystkich trzech emiterów dominującym procesem w trakcie emisji był TADF.



Rysunek 34. Widma czasowo-rozdzielcze emiterów: 127, 130 i 131 w odgazowanym toluenie.

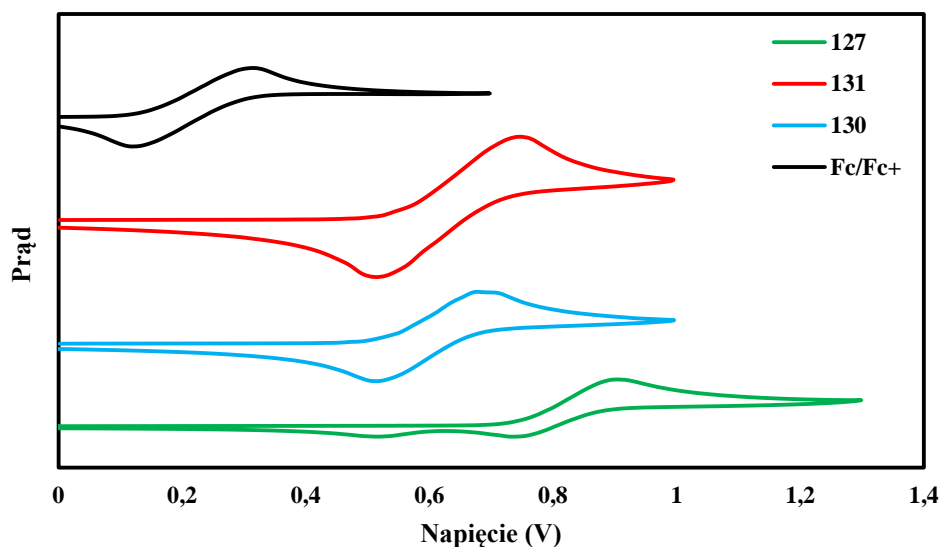
Aby lepiej zrozumieć występowanie zjawiska TADF, w badanych materiałach zbadano emisję fluorescencji wczesnej i fosforescencji w 77K, aby uzyskać informacje o energiach poziomów S_1 i T_1 oraz o wartości różnicy między tymi poziomami, ΔE_{ST} (Rysunek 35).



Rysunek 35. Widma fotoluminescencji w 77K z rozróżnieniem na fluorescencję wczesną (77K PL) i fosforescencję (77K PL 30 ms), a) emiter 127, b) emiter 130 i c) emiter 131.

W przypadku wszystkich trzech emiterów widma fluorescencji wczesnej i fosforescencji składają się z jednego pasma, co sugeruje charakter CT stanów S_1 i T_1 . Eksperymentalnie wyznaczone wartości ΔE_{ST} wynoszą: 0,09 eV, -0,14 eV i 0,29 eV odpowiednio dla **127**, **130** i **131**. W przypadku emitera **130** wartość ΔE_{ST} jest ujemna. W publikacjach dotyczących emiterów TADF ujemna wartość ΔE_{ST} występuje bardzo rzadko. Tang i wsp. ujemną wartość ΔE_{ST} tłumaczą tym, że emiter w stanach S_1 i T_1 zmienia swoją geometrię¹³¹. Aizawa i wsp. opracowali emitery będące pochodnymi heptazyiny, które wykazywały ujemną wartość ΔE_{ST} ¹³². Autorzy sugerowali, że zbyt duża stabilizacja stanu S_1 w stosunku do stanu T_1 może skutkować ujemną wartością ΔE_{ST} .

Właściwości elektrochemiczne zsyntetyzowanych materiałów zbadano wykorzystując voltamperometrię cykliczną w odgazowanym dichlorometanie (Rysunek 36). W przypadku emitera **127** utlenianie jest procesem częściowo odwracalnym, a w przypadku emiterów **130** i **131** – odwracalnym. Wyznaczono wartość energii orbitalu HOMO, dla emitera **127** otrzymano wynik -5,70 eV, dla **130**: -5,50 eV i dla **131**: -5,52 eV. Słabsze właściwości elektronodonorowe w przypadku emitera **127** w porównaniu do **130** i **131** dobrze korespondują z przesunięciem maksimum emisji w kierunku krótszych fal w porównaniu do dwóch pozostałych emiterów. Wartości przerwy energetycznej E_g wyznaczono z widm UV-Vis i otrzymano następujące wyniki: 2,87 eV, 2,66 eV i 3,32 eV odpowiednio dla **127**, **130** i **131**. Wartości energii orbitalu LUMO wynoszą: -2,83 eV, -2,84 eV i -2,20 eV odpowiednio dla **127**, **130** i **131**.



Rysunek 36. Krzywe voltamperometryczne dla emiterów: **127**, **130** i **131** oraz dla ferrocenu w odgazowanym dichlorometanie.

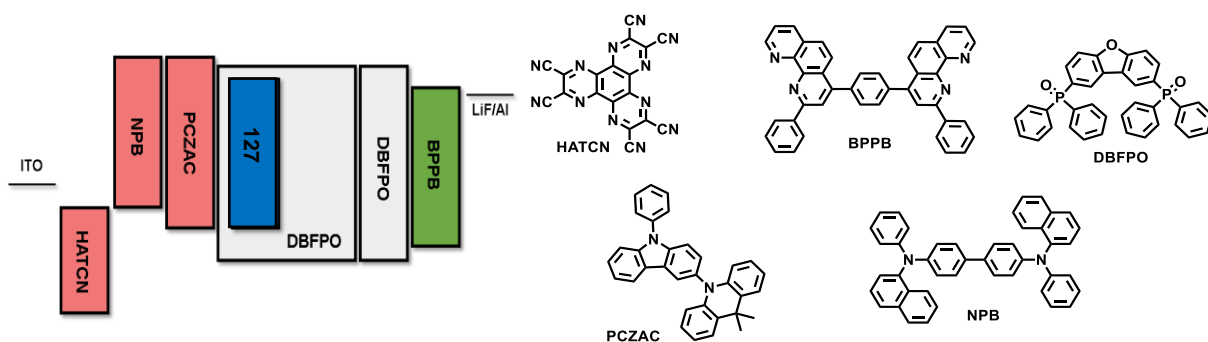
Wszystkie właściwości fotofizyczne dla badanych emiterów przedstawia Tabela 2.

Tabela 2. Właściwości fotofizyczne emiterów: 127, 130 i 131.

Oznaczenie	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\tau_{\text{PF}}(\text{ns})/\tau_{\text{DF}}(\mu\text{s})$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	Φ_{PL} (%)/ $\Phi_{\text{PF}}(\%)/\Phi_{\text{DF}}(\%)$
127	336	490	84	33,6/1,49	-5,70	-2,83	2,87	58/15/43
130	320	550	84	17,5/0,66	-5,50	-2,84	2,66	47/20/27
131	326	570	93	19,2/0,72	-5,52	-2,20	3,32	15/5/10

Oznaczenie	S_1 (eV)	T_1 (eV)	ΔE_{ST} (eV)
127	3,05	2,96	0,09
130	2,68	2,82	-0,14
131	3,37	3,08	0,29

Emiter **127** z uwagi na największy udział TADF w emisję światła oraz najwyższą wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji został wybrany do dalszych badań, których celem było zbudowanie prototypowej diody OLED. W pierwszym etapie wytworzono techniką naparowania próżniowego cienką warstwę emitera **127** w hoście: dibenzo[*b,d*]furano-2,8-diylobis(difenylofosfiny tlenek) (DBFPO). Zastosowano domieszkowanie 30%. Zmierzono wydajność kwantową fotoluminescencji i czas życia TADF w cienkiej warstwie, uzyskując odpowiednio 85% i 3,7 μs . Strukturę diody oraz materiałów użytych do jej budowy przedstawia Schemat 17.



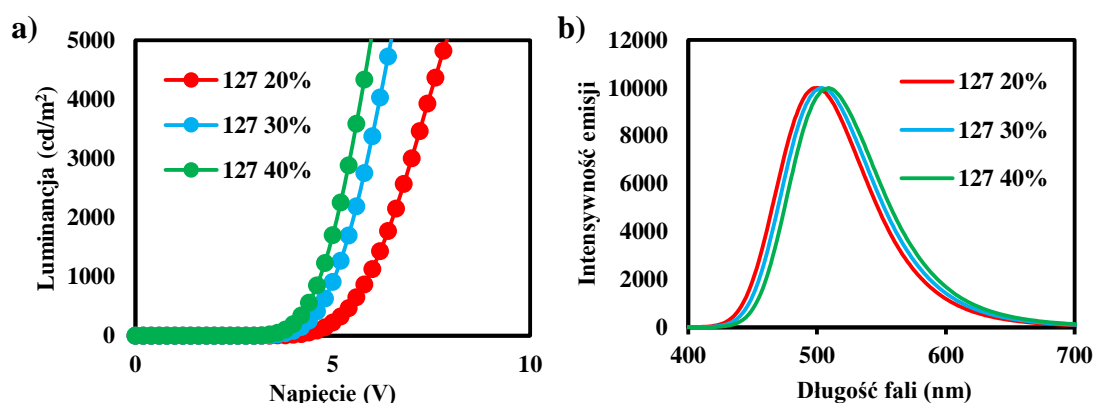
Schemat 17. Struktura diody OLED oraz materiały tworzące poszczególne warstwy.

Dioda osiągnęła maksymalną sprawność $\eta_{EQE} = 17,6\%$ czyli ponad trzykrotnie więcej niż teoretyczny limit dla emiterów pierwszej generacji. Maksymalna luminancja wyniosła 5000 cd/m^2 , a maksymalna wydajność prądowa 43,5 cd/A przy domieszkowaniu 40%. Pozostałe parametry diody przedstawia Tabela 3.

Tabela 3. Parametry diod OLED na bazie emitera 127.

Warstwa emisyjna	η_{EQE} (%)	Wydajność prądowa	$E_{l\text{maks}}$	FWHM
Host:TADF	(Maks/1000 cd/m^2)	(Maks/1000 cd/m^2)		
20%	17,6/12,3 %	38,2/28,1 cd/A	500	84
30%	16,4/13,4 %	37,9/31,3 cd/A	503	84
40%	16,3/12,8 %	43,5/35,1 cd/A	509	84

Wykresy luminancji od przyłożonego napięcia oraz widma elektroluminescencji dla trzech urządzeń różniących się stopniem domieszkowania przedstawia Rysunek 37.



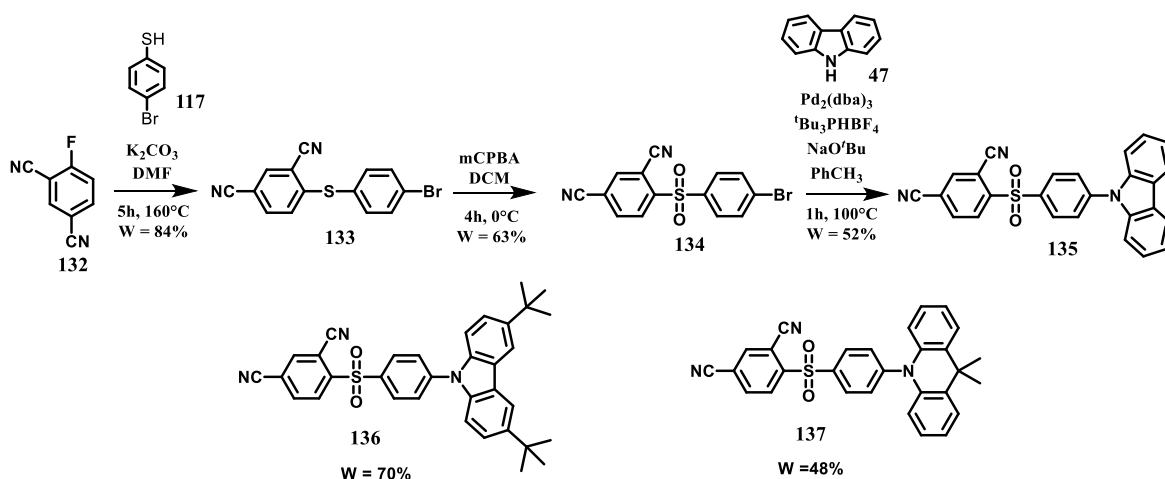
Rysunek 37. a) Wykres luminancji od przyłożonego napięcia oraz b) Widma elektroluminescencji dla diody OLED na bazie emitera 127 o różnym domieszkowaniu.

Porównanie maksymalnej wydajności kwantowej elektroluminescencji diody z wydajnością przy 1000 cd/m^2 wskazuje, że proces roll-off jest znaczący. Podsumowując, uzyskane wyniki dla emiterów **127**, **130** i **131** wskazują na to, że użycie pochodnych akrydyny – silniejszych grup donorowych niż pochodne karbazolu w połączeniu z sulfonylobenzonitrylem pozwoliło uzyskać materiały wykazujące TADF. Emitery **127** i **130** osiągnęły przyzwoite wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji (58 i 47%), ale pochodna fenotiazynowa **131** osiągnęła wartość tylko 15%. Jest to zgodne z innymi badaniami, w których porównywano wydajność kwantową fotoluminescencji serii emiterów zawierających różne pochodne akrydyny i okazywało się, że emitery na bazie 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny świecą znacznie wydajniej niż te na bazie fenoksazyny i fenotiazyny. Wynika

to z tego, że materiały zawierające w swojej budowie siarkową pochodną akrydyny mają większą tendencję do ulegania procesom nieradiacyjnym w stanie wzbudzonym^{3,133}.

2.2. Emitery oparte na akceptorze sulfonyloizoftalonitrylowym

Dotychczasowe badania wykazały, że sulfonylobenzonitryl połączony ze słabymi grupami donorowymi takimi jak pochodne karbazolu nie wykazuje TADF, za to w połączeniu z silnymi grupami donorowymi już tak. Kolejną koncepcją, którą postanowiono sprawdzić było wprowadzenie jeszcze jednej grupy cyjanowej do akceptora sulfonylobenzonitrylowego. Z uwagi na prostszą syntezę, wprowadzono drugą grupę cyjanową w pozycję meta w stosunku do już obecnej grupy cyjanowej (Schemat 18).

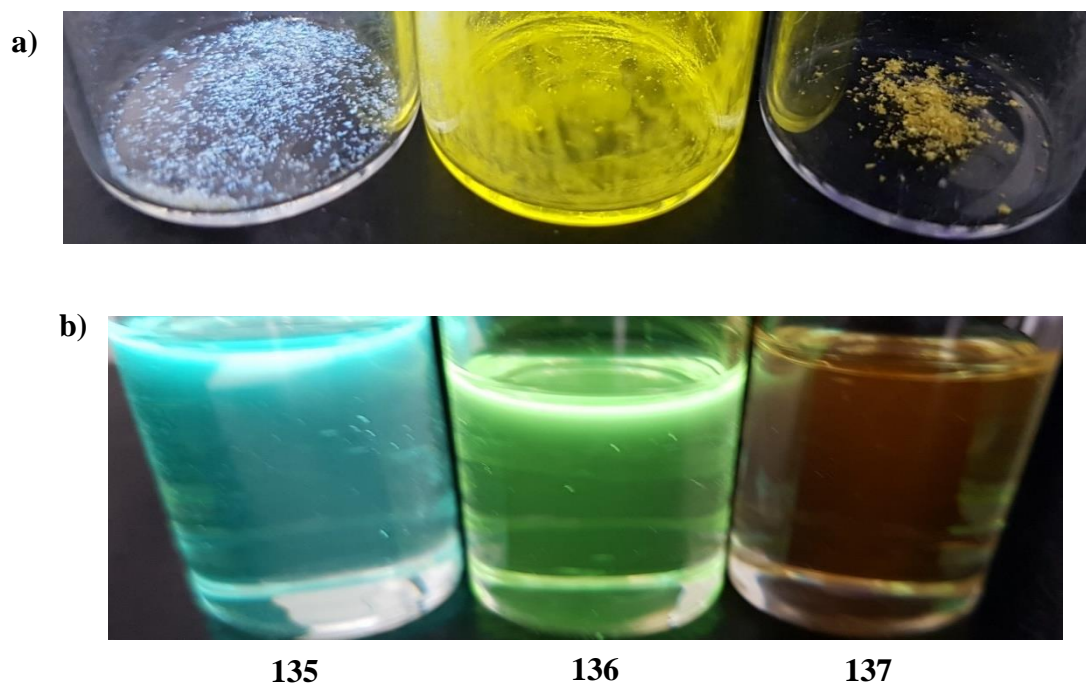


Schemat 18. Syntezy prowadzące do emiterów będących pochodnymi sulfonyloizoftalonitrylu.

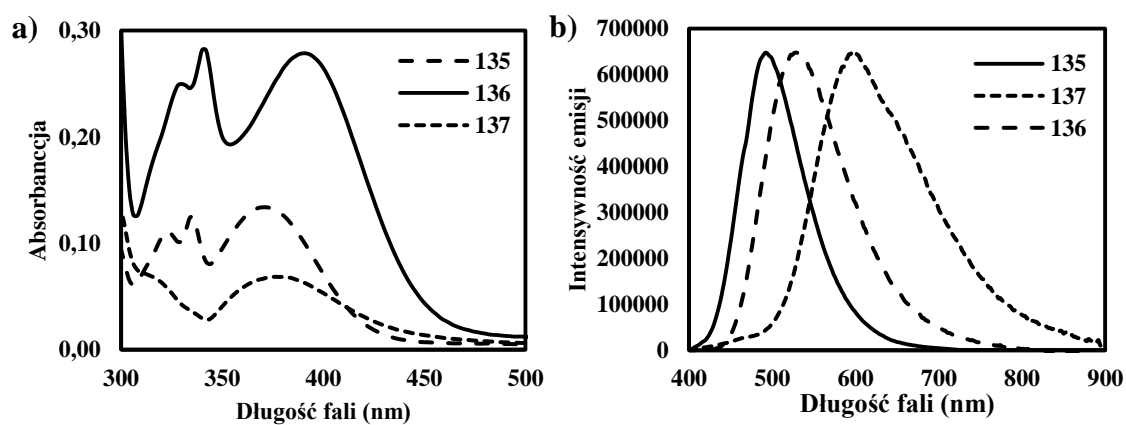
Pierwszym etapem była reakcja podstawienia nukleofilowego w pierścieniu aromatycznym pomiędzy fluoroizoftalonitrylem **132** i 4-bromotiofenolem (**117**). Reakcja zaszła z wydajnością 84%, a powstały sulfid **133** został utleniony za pomocą mCPBA do sulfonu **134** z wydajnością 63%. Ostatnim etapem syntezy było otrzymanie **135** w reakcji sprzęgania Buchwalda-Hartwiga bromku **134** z karbazolem **47** z wydajnością 52%. W taki sam sposób przeprowadzono reakcje **134** z di-*tert*-butylokarbazolem i z 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyną w kierunku emiterów **136** i **137** z wydajnościami odpowiednio 70% i 48%.

Otrzymane pochodne **135** i **136** oświetlone lampą UV o długości fali 360 nm wykazują intensywną emisję w ciele stałym oraz w roztworze w toluenie. Pochodna **137** świeci słabo zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze (Rysunek 38). Dla wszystkich trzech emiterów

zarejestrowano widma UV-Vis i widma fotoluminescencji w toluenie w temperaturze pokojowej (Rysunek 39).



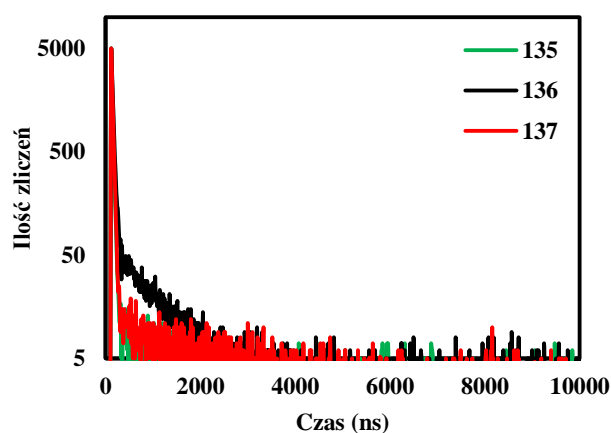
Rysunek 38. Zdjęcie emiterów oświetlonych lampą UV o długości fali 360 nm a) w ciele stałym b) w roztworze w toluenie.



Rysunek 39. a) Widma UV-Vis oraz b) Widma fotoluminescencji emiterów: 135, 136 i 137 w toluenie.

W przypadku wszystkich trzech emiterów na widmach UV-Vis dominują dwa pasma. Pierwsze pasmo przy 330 nm pochodzi od absorpcji grupy donorowej, a drugie pasmo przy 370 – 390 nm jest związane z procesem ICT. Widma emisji każdego z materiałów składają się

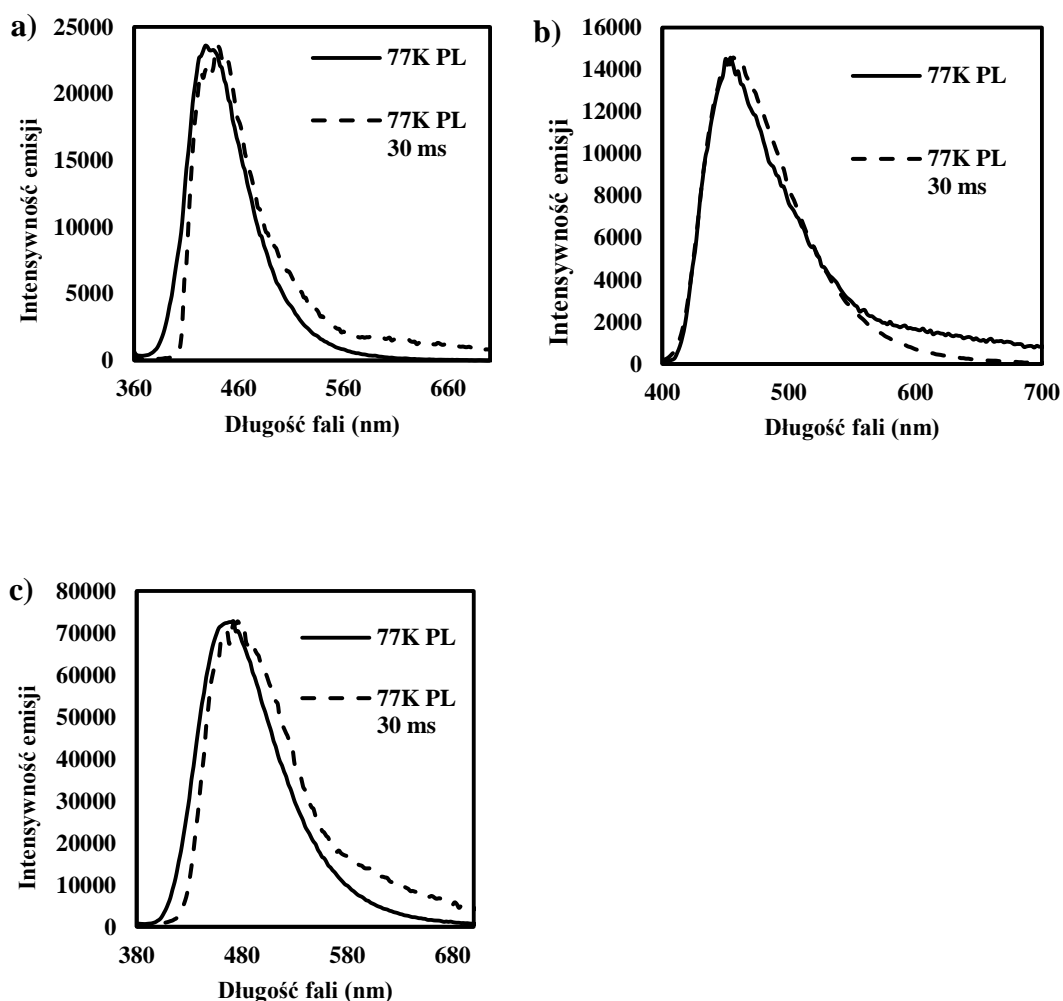
z jednego intensywnego pasma z maksimum przy 492, 523 i 585 nm odpowiednio dla **135**, **136** i **137**. Przesunięcie batochromowe emisji emiterów **136** i **137** w stosunku do **135** jest zgodne z silniejszym charakterem elektronodonorowym 3,6-di-*tert*-butylokarbazolu i 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny w porównaniu z karbazolem. Wartości FWHM dla badanej serii emiterów wynoszą od 86 nm do 106 nm. Pomiary czasowo-rozdzielcze dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie w zakresie do 10 μ s wykazały w każdym przypadku obecność oprócz fluorescencji wczesnej również drugiego komponentu – nieobecnego w nieodgazowanym roztworze, co wskazuje na to, że badane materiały są emiterami TADF (Rysunek 40).



Rysunek 40. Widma czasowo-rozdzielcze emiterów: **135**, **136** i **137** w odgazowanym toluenie.

Do uzyskanych zaników dopasowano funkcję i otrzymano następujące czasy życia fluorescencji wczesnej i TADF: 22,4 ns i 0,67 μ s; 24,9 ns i 1,67 μ s oraz 30,9 ns i 0,71 μ s odpowiednio dla emitera: **135**, **136** i **137**. Dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie wyznaczono wydajność kwantową fotoluminescencji. Otrzymano następujące wyniki: **135**: 81%; **136**: 89% i **137**: 13% a wkład TADF w całkowity wynik wydajności kwantowej fotoluminescencji odpowiednio **135**: 4,9%, **136**: 8,9% i **137**: 2,9%. W przypadku wszystkich trzech emiterów dominującym procesem w trakcie emisji była zatem fluorescencja wczesna.

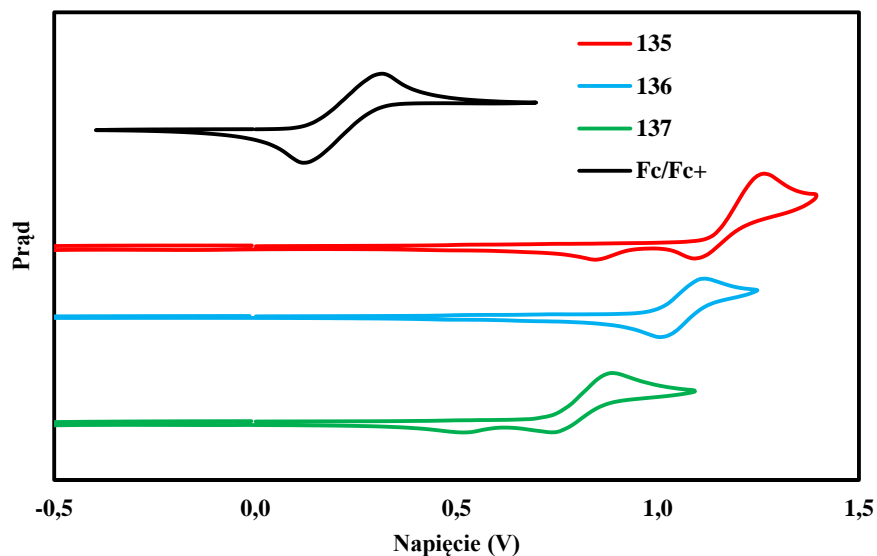
Aby lepiej zrozumieć występowanie zjawiska TADF w badanych materiałach, zbadano emisję fluorescencji wczesnej i fosforescencji w 77K, aby uzyskać informacje o energiach poziomów S_1 i T_1 oraz o różnicy energii między tymi poziomami, ΔE_{ST} (Rysunek 41).



Rysunek 41. Widma fotoluminescencji w 77K z rozróżnieniem na fluorescencję wczesną (77K PL) i fosforescencję (77K PL 30 ms), a) emiter 135, b) emiter 136 i c) emiter 137.

W przypadku wszystkich trzech emiterów widma fluorescencji wczesnej i fosforescencji składają się z jednego pasma, co sugeruje charakter CT stanów S_1 i T_1 . Eksperymentalnie wyznaczone wartości ΔE_{ST} wynoszą: 0,12 eV, 0,02 eV i 0,10 eV odpowiednio dla 135, 136 i 137.

Właściwości elektrochemiczne zsyntetyzowanych materiałów zbadano wykorzystując woltamperometrię cykliczną w odgazowanym dichlorometanie (Rysunek 42).



Rysunek 42. Krzywe woltamperometryczne dla emiterów: **135**, **136** i **137** oraz dla ferrocenu w odgazowanym dichlorometanie.

W przypadku emiterów **135** i **137** utlenianiem jest procesem nieodwracalnym, a w przypadku emitera **136** – odwracalnym. Wyznaczono wartości energii orbitalu HOMO, dla emitera **135** otrzymano wynik -6,12 eV, dla **136**: -5,99 eV i dla **137**: -5,72 eV. Słabsze właściwości elektronodonorowe w przypadku emitera **135** w porównaniu do **136** i **137** dobrze korespondują z przesunięciem maksimum emisji w kierunku krótszych fal w porównaniu do dwóch pozostałych emiterów. Wartości przerwy energetycznej E_g wyznaczono z widm UV-Vis i otrzymano następujące wyniki: 2,83 eV, 2,72 eV i 2,49 eV odpowiednio dla **135**, **136** i **137**. Wartości energii orbitalu LUMO wynoszą: -3,29 eV, -3,27 eV i -3,23 eV odpowiednio dla **135**, **136** i **137**.

Wszystkie właściwości fotofizyczne dla badanych emiterów przedstawia Tabela 4.

Tabela 4. Właściwości fotofizyczne emiterów **135-137**.

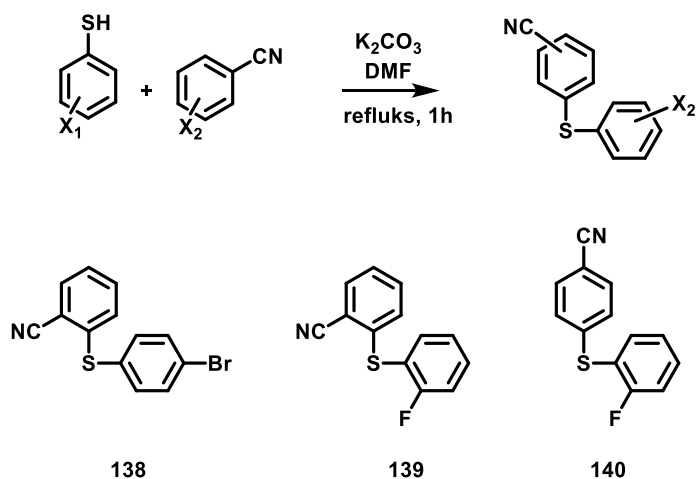
Oznaczenie	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\tau_{\text{PF}}(\text{ns})/\tau_{\text{DF}}(\mu\text{s})$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	Φ_{PL} (%)/ $\Phi_{\text{PF}}(\%)/\Phi_{\text{DF}}(\%)$
135	365	492	86	22,4/0,67	-6,12	-3,29	2,83	81/76/5
136	382	523	74	24,9/1,67	-5,99	-3,27	2,72	89/80/9
137	376	585	106	30,9/0,71	-5,72	-3,23	2,49	13/10/3

Oznaczenie	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	ΔE _{ST} (eV)
135	3,18	3,06	0,12
136	2,92	2,90	0,02
137	3,02	2,92	0,10

Wprowadzenie dodatkowej grupy cyjanowej do sulfonylobenzonitrylu znacznie zwiększyło właściwości elektronoakceptorowe otrzymanego w ten sposób sulfonyloizoftalonitrylu, o czym świadczy porównanie wartości energii orbitalu LUMO emitera **136** z emiternem **124** (-3,27 vs -2,81 eV). Przyłączenie karbazolu, czyli jednej z najsłabszych grup donorowych do sulfonyloizoftalonitryl pozwoliło w otrzymanym materiale zaobserwować TADF.

2.3. Emitery oparte o izomery sulfonylobenzonitrylu i 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny

W trakcie syntezy dotychczasowych emiternów będących karbazolowymi i akrydynowymi pochodnymi sulfonylobenzonitrylu, zdecydowano się przyłączyć grupę cyjanową oraz grupę donorową w pozycje para pierścieni fenyłowych grupy sulfonylodifenyłowej, co wynikało przede wszystkim z prostszej syntezy. Postanowiono sprawdzić jednak jak na właściwości emisji światła wpłynie przyłączenie grupy cyjanowej oraz grupy donorowej w inne pozycje grupy sulfonylodibenzenowej. Biorąc pod uwagę to, że grupę cyjanową można przyłączyć w trzy różne pozycje, grupę donorową również w trzy różne pozycje, ich kombinacja pozwoli otrzymać 9 różnych izomerycznych emiternów, z których jeden już został zsyntetyzowany i przebadany, **127**. Tak więc do przebadania pozostało jeszcze 8 emiternów. Pierwszym etapem było zsyntetyzowanie ośmiu sulfidów. W tym celu wykorzystano podstawienie nukleofilowe w pierścieniu aromatycznym 2-fluorobenzonitrylu lub 4-bromobenzonitrylu, 4-bromotiofenolem lub 2-fluorotiofenolem (Schemat 19).

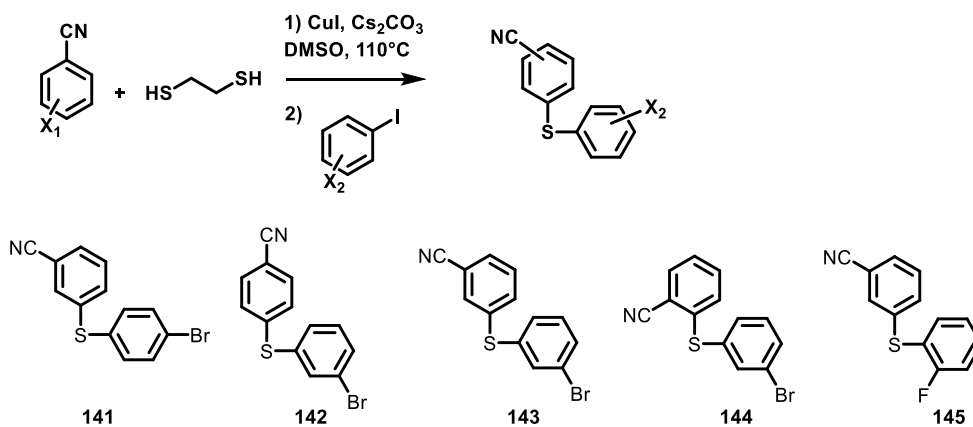


Sulfid	X ₁	X ₂	Wydajność (%)
138	Br para	F orto	97
139	F orto	F orto	99
140	F orto	Br para	99

Schemat 19. Synteza sulfidów z wykorzystaniem podstawienia nukleofilowego.

Gdy grupa cyjanowa znajdowała się w pozycji meta lub gdy w drugim pierścieniu atom bromu miał znajdować się w pozycji meta, zastosowano syntezę sulfidów z wykorzystaniem halogenków arylowych katalizowaną jodkiem miedzi z 1,2-etanoditiolem jako źródłem siarki.¹¹⁶ (

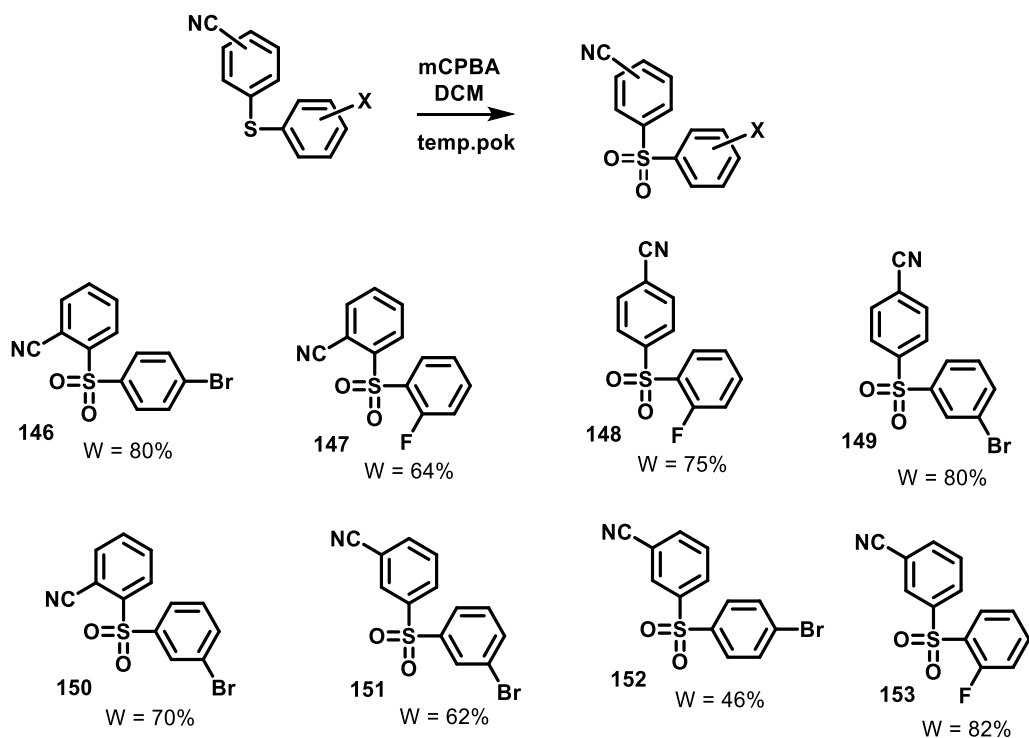
Schemat 20).



Sulfid	X ₁	X ₂	Wydajność (%)
141	I meta	Br para	45
142	Br para	Br meta	34
143	I meta	Br meta	39
144	Br orto	Br meta	55
145	I meta	F orto	35

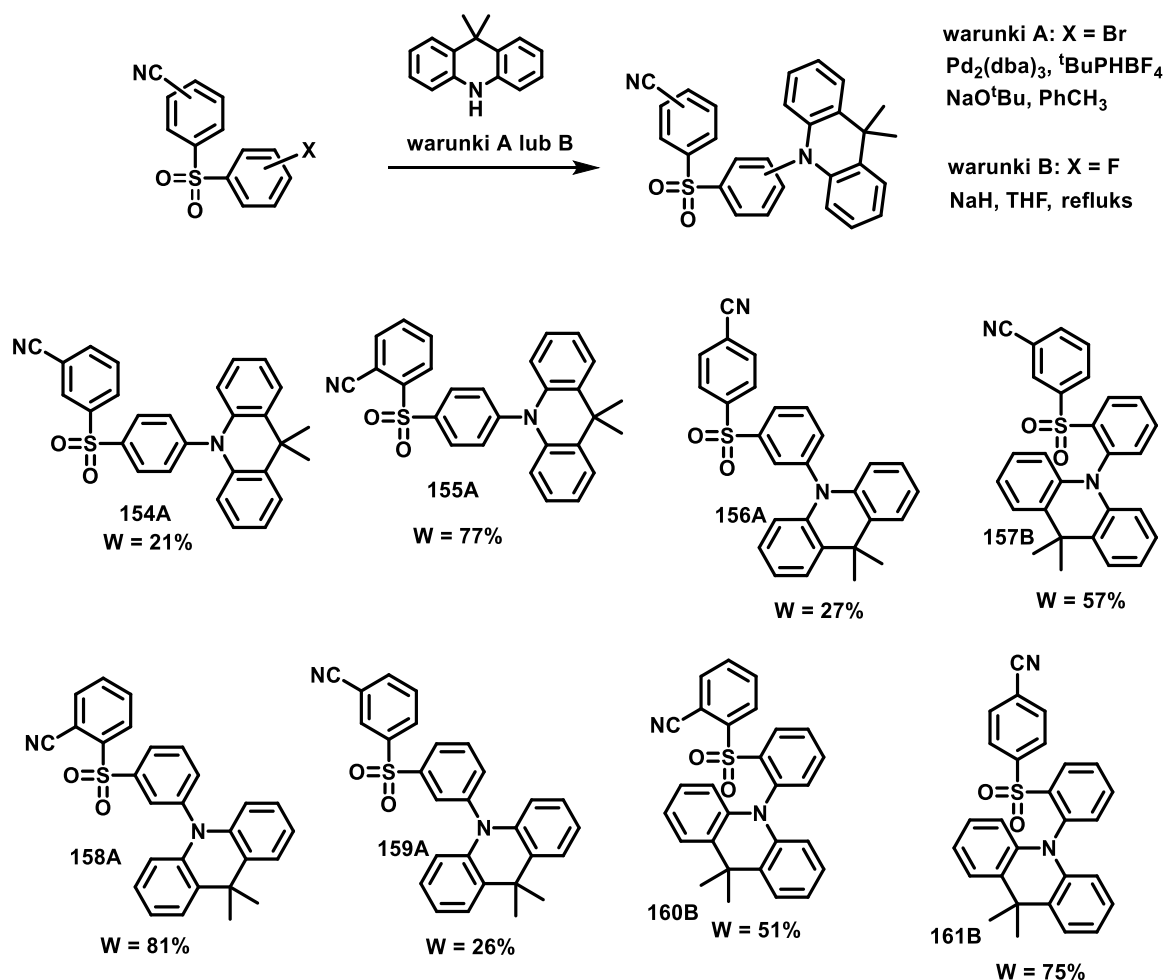
Schemat 20. Synteza sulfidów z wykorzystaniem 1,2-etanoditiolu i CuI.

Otrzymane sulfidy zostały utlenione do odpowiednich sulfonów za pomocą mCPBA w dichlorometanie z wydajnościami od 46 do 82% (Schemat 21).



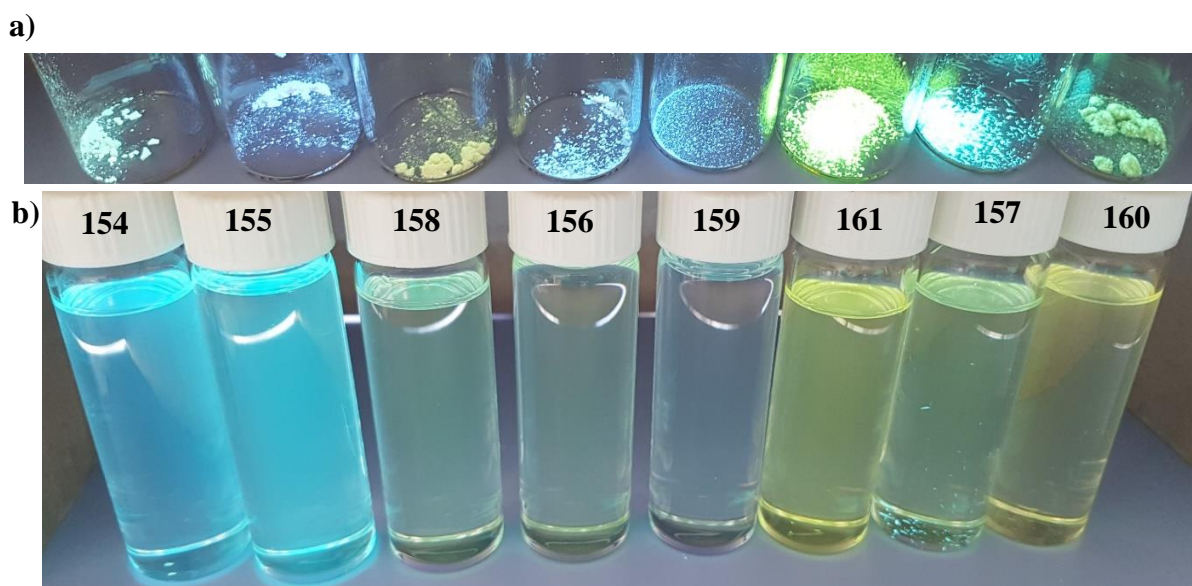
Schemat 21. Synteza sulfonów poprzez utlenianie sulfidów za pomocą mCPBA.

Wszystkie osiem sulfonów zostało wykorzystanych w reakcji z 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyną do otrzymania emiterów **154** – **161**. Do otrzymania emiterów **154**, **155**, **156**, **158**, **159** wykorzystano reakcję sprzężenia Buchwalda-Hartwiga (oznaczenie A) z wydajnościami od 21 do 81%, a do emiterów **157**, **160** i **161** – podstawienie nukleofilowe w pierścieniu aromatycznym (oznaczenie B) z wydajnościami od 51 do 75% (Schemat 22).

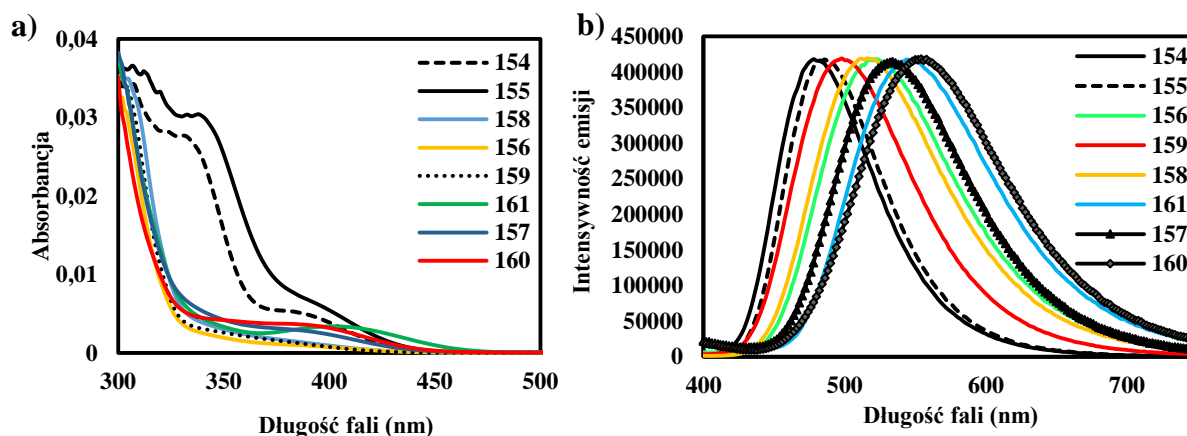


Schemat 22. Synteza emiterów na bazie 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny i sulfonylobenzonitrylu.

Otrzymane pochodne sulfonylobenzonitrylu **154** – **161** oświetlone lampą UV o długości fali 360 nm wykazują intensywną emisję w ciele stałym, szczególnie **157** i **161**. W roztworze w toluenie intensywnie świecą jedynie **154** i **155** (Rysunek 43). Dla wszystkich ośmiu emiterów zarejestrowano widma UV-Vis i widma fotoluminescencji w toluenie w temperaturze pokojowej (Rysunek 44).



Rysunek 43. Zdjęcie emiterów oświetlonych lampą UV o długości fali 360 nm a) w ciele stałym b) w roztworze w toluenie.



Rysunek 44. a) Widma UV-Vis oraz b) Widma fotoluminescencji emiterów: 154 – 161 w toluenie.

W przypadku wszystkich ośmiu emiterów na widmie UV-Vis najbardziej intensywne pasmo występuje przy 290 – 300 nm i pochodzi od absorpcji grupy donorowej. Dodatkowo w przypadku emiterów **154** i **155** występuje pasmo przy 340 nm prawdopodobnie również pochodzące od absorpcji grupy donorowej. W przypadku wszystkich ośmiu emiterów występuje również szerokie pasmo o niskiej intensywności przy 370 – 420 nm pochodzące od procesu ICT.

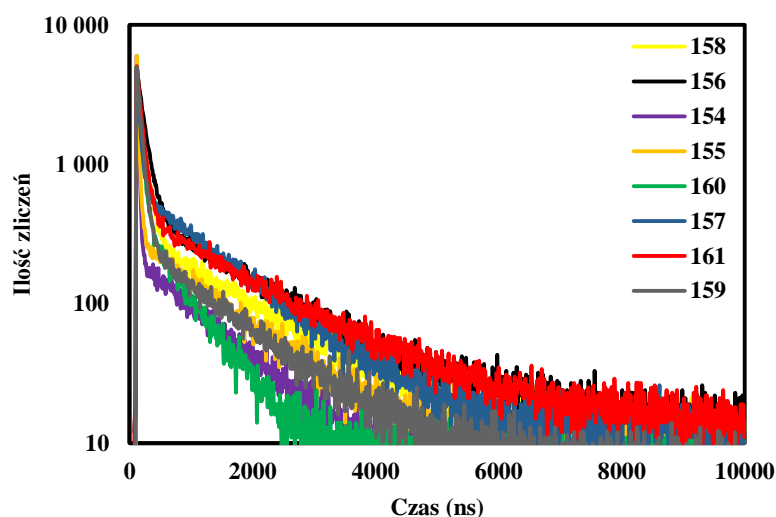
Widma emisji każdego z materiałów składają się z jednego intensywnego pasma z maksimum przy 472, 480, 514, 520, 498, 544, 534 i 554 nm odpowiednio dla **154**, **155**, **158**, **156**, **159**, **161**, **157** i **160**. W celu dokładniejszej analizy wpływu położenia grupy donorowej

i grupy cyjanowej na maksimum emisji badaną serię emiterów rozszerzono o emiter **127** (Tabela 5).

Tabela 5. Wpływ położenia grupy donorowej i cyjanowej na maksimum emisji.

Położenie grupy donorowej	Położenie grupy cyjanowej		
	orto	meta	para
para	480 (155)	472 (154)	490 (127)
meta	520 (156)	498 (159)	514 (158)
orto	544 (161)	534 (157)	554 (160)

Bez względu na to, gdzie znajduje się grupa donorowa, grupa cyjanowa w pozycji meta w każdym przypadku powoduje w największym stopniu przesunięcie emisji w kierunku krótszych fal. Bez względu na to, gdzie przyłączona jest grupa cyjanowa, przesunięcie grupy donorowej od pozycji para do orto wiąże się z przesunięciem emisji w kierunku dłuższych fal. Wartości FWHM dla badanej serii emiterów **154** – **161** wynoszą od 80 nm do 119 nm. Pomiarów czasowo-rozdzielcze dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie w zakresie do 10 μ s wykazały w każdym przypadku obecność oprócz fluorescencji wczesnej również drugiego komponentu – nieobecnego w nieodgazowanym roztworze, co jest przesłanką za tym, że badane materiały są emiterami TADF (Rysunek 45).



Rysunek 45. Widma czasowo-rozdzielcze emiterów: **154** – **161** w odgazowanym toluenie.

Wartości czasów życia fluorescencji wczesnej i TADF dla poszczególnych emiterów, wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji oraz resztę właściwości fotofizycznych przedstawia Tabela 6.

Tabela 6. Właściwości fotofizyczne roztworów emiterów **154** – **161** w toluenie.

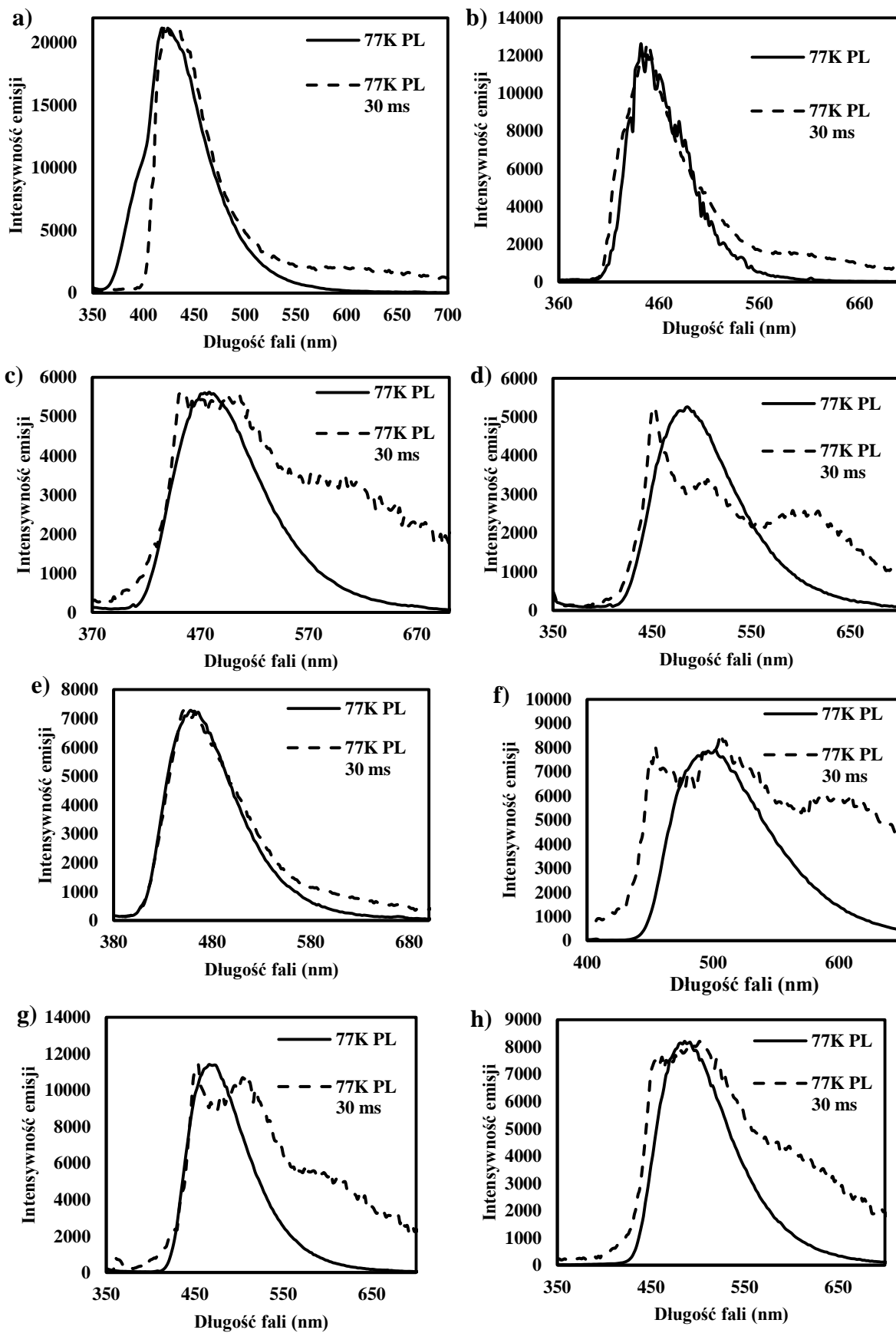
Oznaczenie	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\tau_{\text{PF}}(\text{ns})/\tau_{\text{DF}}(\mu\text{s})$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	Φ_{PL} (%)/ $\Phi_{\text{PF}}(\%)/\Phi_{\text{DF}}$ (%)/ Φ_{CS} (%)
154	330	472	80	25,0/1,02	-5,71	-2,86	2,85	63/24/39/27
155	338	480	81	34,8/1,40	-5,72	-2,87	2,85	61/20/42/25
158	370	514	104	92,0/1,59	-5,69	-2,88	2,81	34/16/18/5
156	388	520	109	51,5/1,64	-5,61	-2,79	2,82	26/11/15/16
159	369	498	98	25,8/1,26	-5,71	-2,91	2,80	25/12/12/34
161	302	544	114	82,9/1,67	-5,64	-2,94	2,70	28/10/18/75
157	284	534	107	48,3/1,19	-5,75	-3,05	2,70	26/5/20/82
160	286	554	119	62,9/0,70	-5,76	-3,03	2,73	19/9/9/20

Oznaczenie	S_1 (eV)	T_1 (eV)	ΔE_{ST} (eV)
154	3,02	3,07	-0,05
155	3,18	3,10	0,08
158	2,95	2,92	0,03
156	2,92	2,99	-0,07
159	3,02	3,01	0,01
161	2,79	2,88	-0,09
157	2,95	2,92	0,03
160	2,87	2,94	-0,07

Wartości czasów życia fluorescencji wczesnej wynosiły od 25,0 do 92,0 ns a czasy życia TADF: od 0,70 do 2,20 μs . Wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji wyniosły w przypadku emiterów **155** i **154** odpowiednio 61 i 63%. W przypadku pozostałych emiterów wyniki były zdecydowanie niższe, od 19 do 34%. Jedne z najniższych wydajności w toluenie osiągnęły emitery, w których grupa donorowa znajdowała się w położeniu orto. Jednak te emitery wykazywały najintensywniejszą emisję w ciele stałym. W przypadku wszystkich ośmiu emiterów zmierzono również wydajność kwantową w ciele stałym (Φ_{CS}). Najwyższe wartości zostały osiągnięte przez emitery **161** i **157**, odpowiednio 75 i 82%.

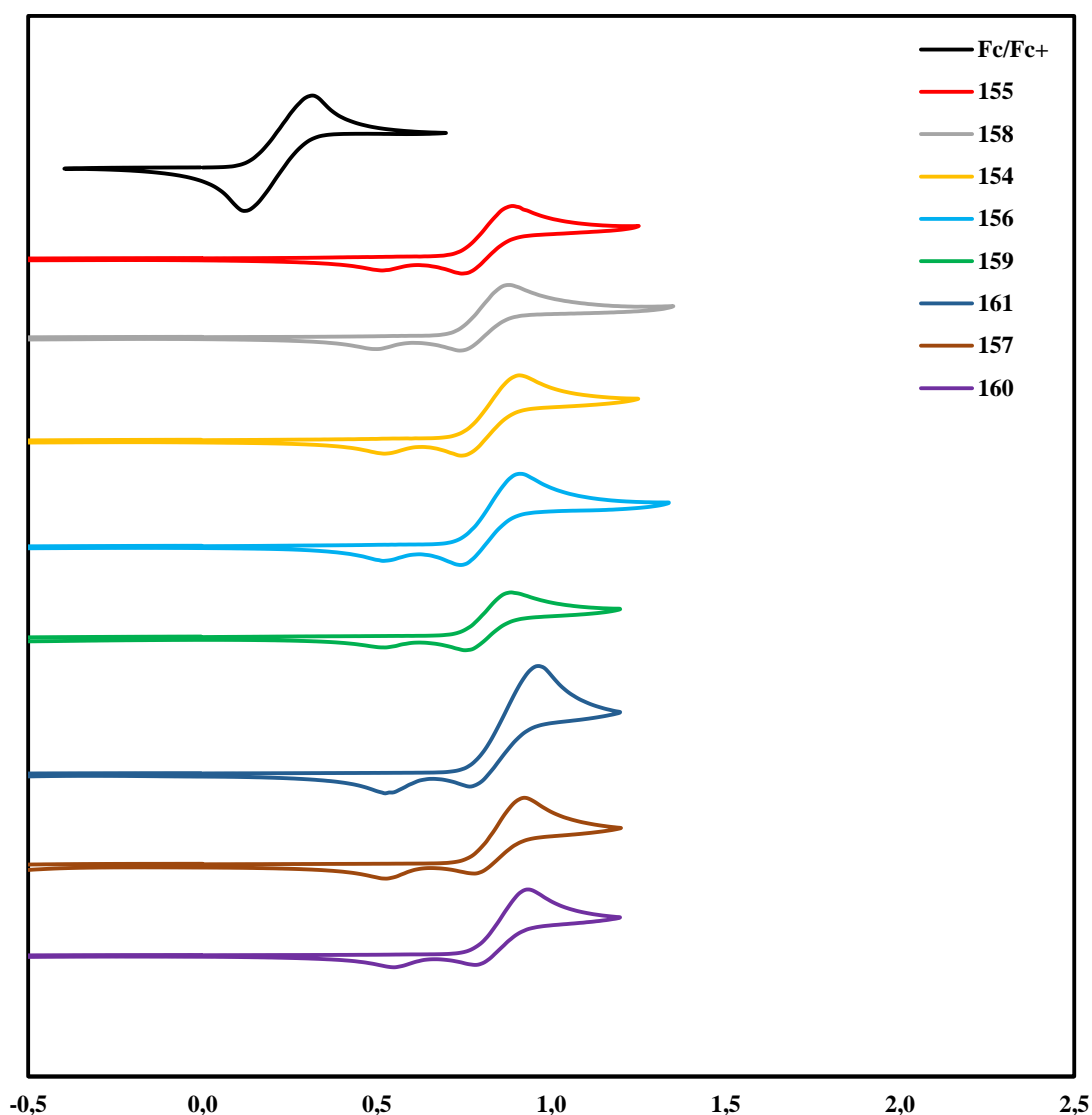
Aby lepiej zrozumieć występowanie zjawiska TADF w badanych materiałach zbadano emisję fluorescencji wczesnej i fosforescencji w 77K, aby uzyskać informacje o energiach poziomów S_1 i T_1 oraz o różnicy energii między tymi poziomami – ΔE_{ST} (Rysunek 46). W przypadku każdego z emiterów widmo fluorescencji wczesnej składa się z szerokiego pasma

z jednym maksimum, co wskazuje na charakter CT. W przypadku emiterów: **155, 154 i 159** widmo fosforescencji również wskazuje na charakter CT stanu T_1 . W przypadku pozostałych emiterów widmo fosforescencji jest w pewnym stopniu strukturalne co sugeruje mieszany charakter LE-CT. Wyznaczone eksperymentalnie wartości ΔE_{ST} wyniosły: -0,05 eV, 0,08 eV, 0,03 eV, -0,07 eV, 0,01 eV, -0,09, 0,03 eV oraz -0,07 eV odpowiednio dla emiterów: **154, 155, 158, 156, 159, 161, 157 i 160**. Tak niskie wartości ułatwiają zajście procesu RISC i możliwe jest zaobserwowanie TADF. Emitery: **154, 156, 161 i 160** wykazywały ujemną wartość ΔE_{ST} . Możliwe wytłumaczenie tych obserwacji opisano w podrozdziale 2.1.1.



Rysunek 46. Widma fotoluminescencji emiterów w 77K z rozróżnieniem na fluorescencję wczesną (77K PL) i fosforescencję (77K PL 30 ms), a) 155, b) 154, c) 158, d) 156, e) 159, f) 161, g) 157 i h) 160.

Właściwości elektrochemiczne zsyntetyzowanych materiałów zbadano wykorzystując woltamperometrię cykliczną w odgazowanym dichlorometanie (Rysunek 47).

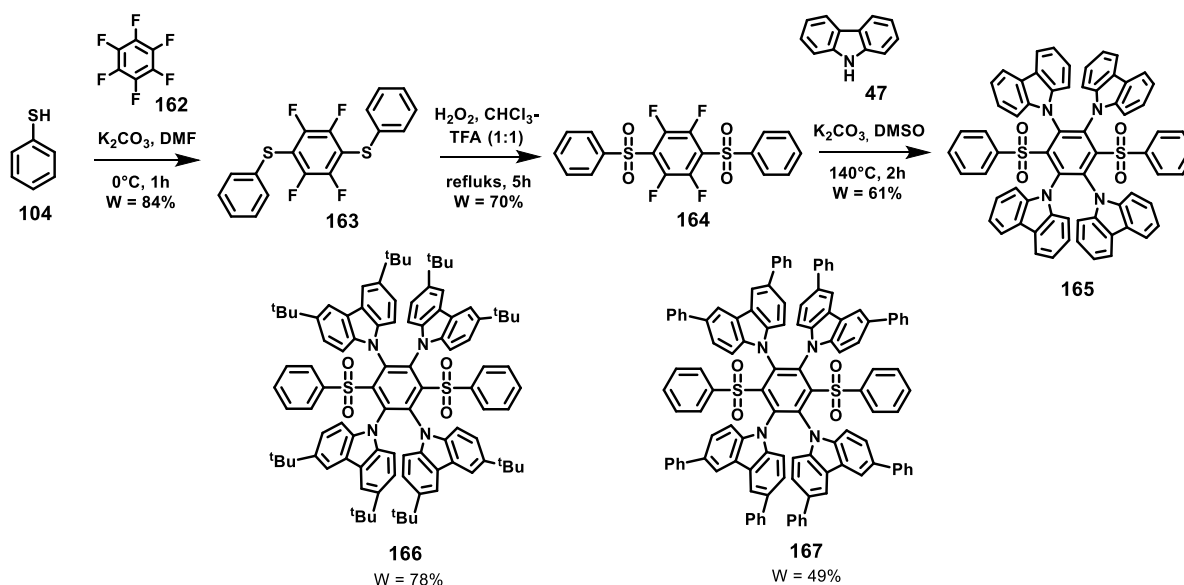


Rysunek 47. Krzywe woltamperometryczne dla emiterów: 154 – 161 oraz dla ferrocenu w odgazowanym dichlorometanie.

W przypadku wszystkich ośmiu emiterów utlenianiem jest procesem nieodwracalnym. Wyznaczono wartości energii orbitali HOMO są bardzo zbliżone do siebie i wynoszą od -5,61 eV do -5,76 eV. Wartości przerwy energetycznej E_g wyznaczone z widm UV-Vis i również otrzymano bardzo zbliżone wartości: od -2,70 eV do -2,85 eV.

2.4. Emitery oparte o akceptor 1,4-bis(fenylenosulfonylo)benzenowy

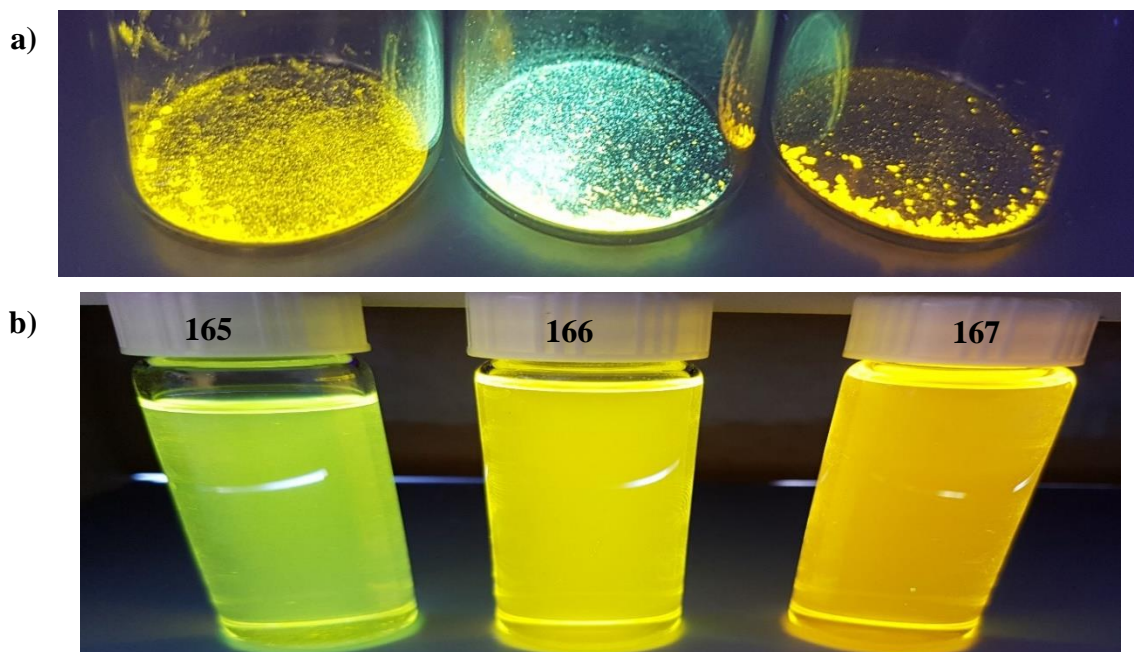
W dotychczasowym projektowaniu emiterów TADF, modyfikacje w obrębie części akceptorowej polegały na dodaniu jednej lub dwóch grup cyjanowych. Kolejną modyfikacją było użycie dodatkowej grupy sulfonylowej. Postanowiono wprowadzić grupy sulfonylowe w pozycje 1 i 4 pierścienia benzenowego w reakcji benzenotiolu (**104**) z heksafluorobenzenem (**162**) (Schemat 23).



Schemat 23. Synteza karbazolowych pochodnych 1,4-bis(fenylenosulfonylo)benzenu.

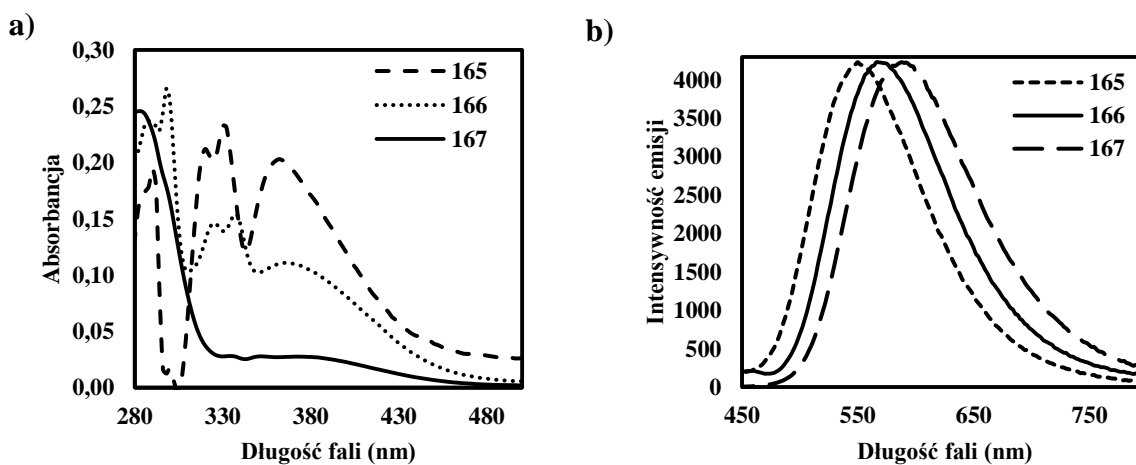
Otrzymano disulfid **163** z bardzo dobrą wydajnością 84%. W kolejnym kroku utleniono go z wydajnością 70% do disulfonu **164**, perhydrolem we wrzącej mieszaninie kwasu trifluorooctowego i chloroformu. Ostatnim etapem syntezy była reakcja podstawienia nukleofilowego w pierścieniu aromatycznym pomiędzy disulfonem **164** i karbazolem (**47**), prowadząca do emitera **165** z wydajnością 61%. W taki sam sposób otrzymano emitery **166** i **167** w reakcjach disulfonu **164** odpowiednio z 3,6-di-*tert*-butylokarbazolem z wydajnością 78% i z 3,6-difenylkarbazolem z wydajnością 49%.

Otrzymane emitery oświetlone lampą UV o długości fali 360 nm wykazują intensywną emisję w ciele stałym oraz w roztworze w toluenie (Rysunek 48).



Rysunek 48. Zdjęcie emiterów oświetlonych lampą UV o długości fali 360 nm a) w ciele stałym b) w roztworze w toluenie.

Rysunek 49 przedstawia widma UV-Vis oraz widma fotoluminescencji roztworów emiterów w toluenie. W przypadku pochodnej karbazolowej **165** i di-*tert*-butylokarbazolowej **166** widmo UV-Vis wygląda podobnie i składa się z trzech dominujących pasm przy ok. 290 nm, 330 nm i 370 nm. Pasma przy 290 i 330 nm są związane prawdopodobnie z absorpcją od grup donorowych a pasmo przy 360 nm pochodzi od ICT pomiędzy grupami donorowymi a grupą akceptorową. Na widmie UV-Vis pochodnej difenylokarbazolowej **167** obecne są dwa pasma: bardzo intensywne przy 280 nm oraz szerokie o małej intensywności w zakresie 360 – 380 nm. Pierwsze pasmo pochodzi od absorpcji grupy donorowej a drugie jest pasmem typu ICT.

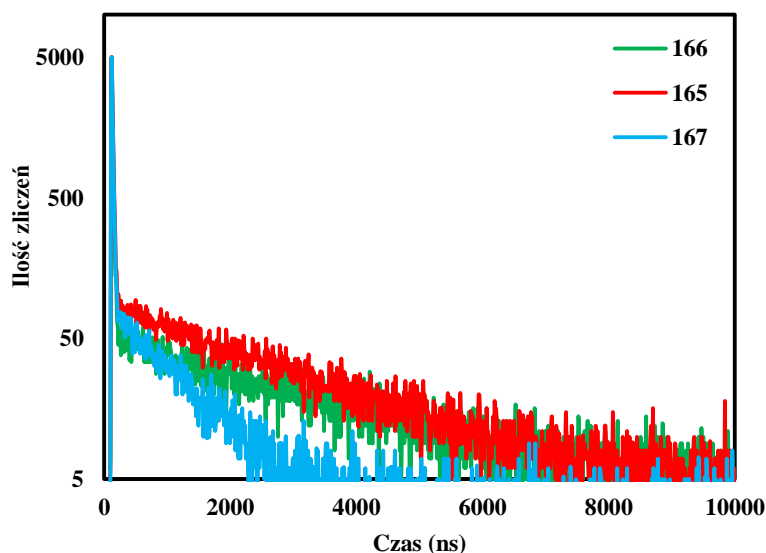


Rysunek 49. (a) Widma UV-Vis oraz (b) Widma fotoluminescencji roztworów emiterów: **165**, **166** i **167** w toluenie.

Widma emisji w temperaturze pokojowej w toluenie w przypadku wszystkich trzech emiterów składają się z jednego intensywnego pasma z maksimum dla: **165**, **166** i **167** występującego odpowiednio przy 550 nm, 570 nm oraz 588 nm. W przypadku dwóch ostatnich emiterów przesunięcie emisji w kierunku dłuższych fal wynika z silniejszych właściwości donorowych grupy 3,6-di-*tert*-butylokarbazolowej i 3,6-difenylokarbazolowej w porównaniu do grupy karbazolowej.

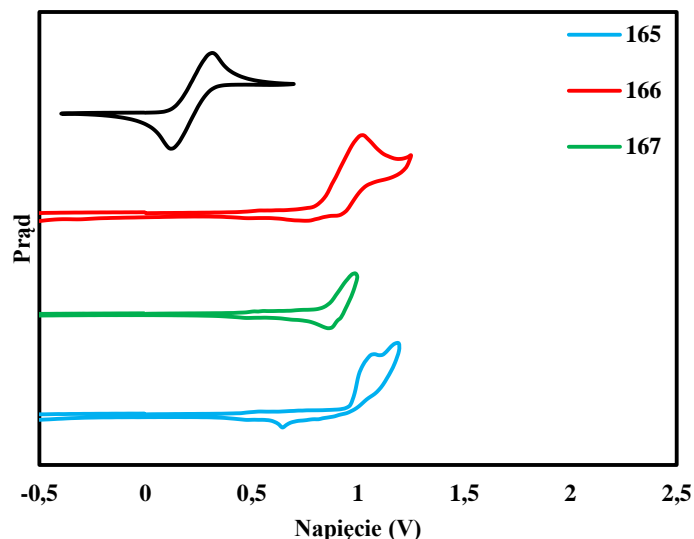
Przeprowadzono pomiary wydajności kwantowej fotoluminescencji dla odgazowanych roztworów emiterów w toluenie. Uzyskano następujące wyniki: dla emiterów **165**, **166** i **167** odpowiednio: 56%, 96% i 72%. Wykorzystując procentowy udział części wczesnej i części opóźnionej w całkowitym zaniku emisji, obliczono wkład fluorescencji wczesnej i TADF w całkowitą wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji. W przypadku emitera **165**, wkład od fluorescencji wczesnej wyniósł 18% a wkład od TADF 38%, czyli około 2-krotnie więcej. W przypadku emitera **166** wkład od fluorescencji wczesnej wyniósł 29%, od TADF 67% czyli około 2,3-krotnie więcej. W przypadku emitera **167** wkład od fluorescencji wczesnej wyniósł 40% a od TADF 32%, czyli najmniej spośród wszystkich trzech badanych emiterów.

Pomiary czasowo-rozdzielcze w odgazowanym toluenie dla roztworów emiterów w temperaturze pokojowej ujawniły, że część opóźniona zniknęła, gdy roztwór został nasycony powietrzem, co potwierdza, że badane materiały wykazują TADF (Rysunek 50).



Rysunek 50. Widma czasowo-rozdzielcze emiterów: **165** – **167** w odgazowanym toluenie.

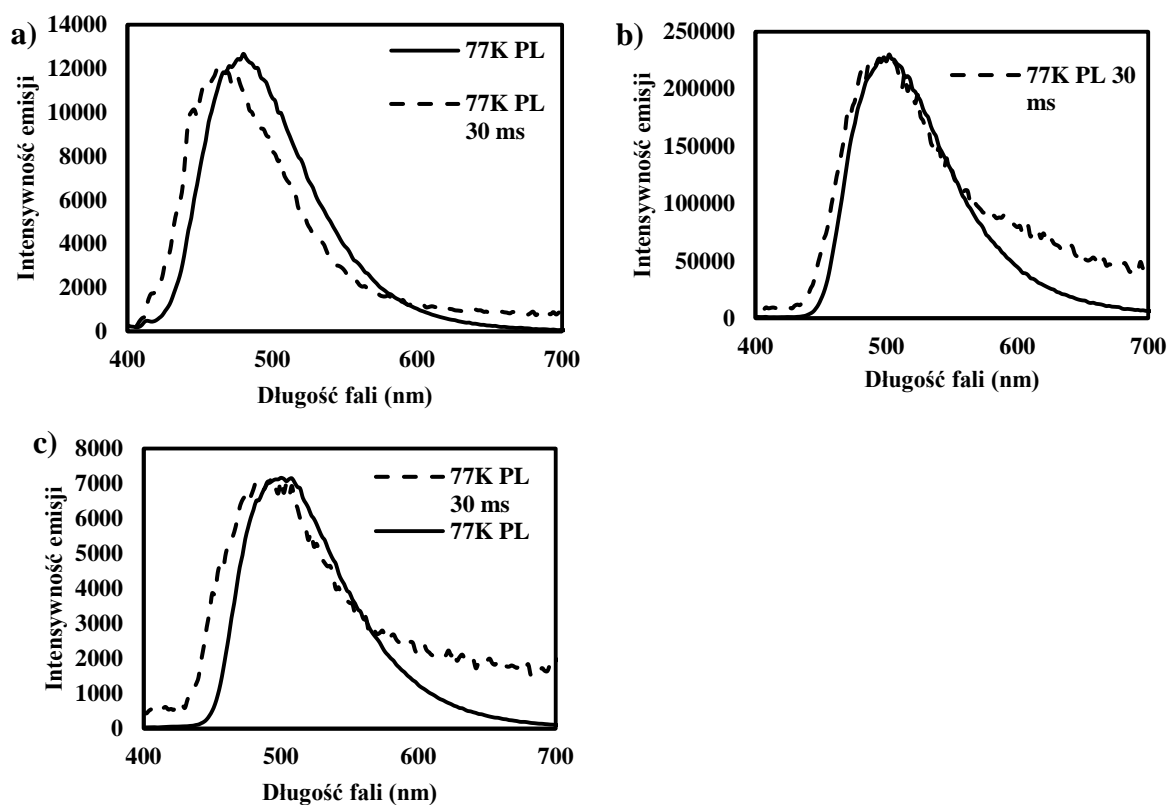
Właściwości elektrochemiczne zsyntetyzowanych materiałów zbadano, wykorzystując woltamperometrię cykliczną w odgazowanym dichlorometanie (Rysunek 51).



Rysunek 51. Krzywe woltamperometryczne dla emiterów: **165** – **167** oraz dla ferrocenu w odgazowanym dichlorometanie.

W trakcie pomiarów rejestrowano jedynie proces utleniania. W przypadku wszystkich trzech emiterów utlenianie jest nieodwracalne. Spośród badanych emiterów, **165** charakteryzował się najniższą wartością energii orbitalu HOMO (-5,95 eV), co wynika ze słabszych właściwości elektronodonorowych karbazolu w porównaniu do 3,6-difenylokarbazolu i 3,6-di-*tert*-butylokarbazolu. Emitery **166** i **167** charakteryzowały się zbliżonymi wartościami HOMO, odpowiednio -5,83 eV i -5,82 eV. Wszystkie trzy emitery wykazywały zbliżone wartości energii orbitalu LUMO: od -3,26 do -3,40 eV oraz zbliżone wartości przerwy energetycznej E_g : 2,45 – 2,57 eV.

Aby lepiej zrozumieć występowanie zjawiska TADF w badanych materiałach, zbadano emisję fluorescencji wczesnej i fosforescencji w 77K, aby uzyskać informacje o energiach poziomów S_1 i T_1 oraz o różnicy energii między tymi poziomami, ΔE_{ST} (Rysunek 52).



Rysunek 52. Widma fotoluminescencji emiterów w 77K z rozróżnieniem na fluorescencję wczesną (77K PL) i fosforescencję (77K PL 30 ms), a) 165, b) 166 i c) 167.

W przypadku każdego z emiterów widmo fluorescencji wczesnej i fosforescencji składa się z szerokiego pasma z jednym maksimum, co wskazuje na charakter CT stanów wzbudzonych. Wartości ΔE_{ST} dla emiterów 165, 166 i 167 wynoszą odpowiednio -0,07 eV, -0,05 eV i -0,09 eV. Wszystkie badane emitery wykazywały ujemną wartość ΔE_{ST} . Wy tłumaczenie tych obserwacji opisano już wcześniej w podrozdziale 2.1.1.

Właściwości fotofizyczne badanych emiterów przedstawia Tabela 7.

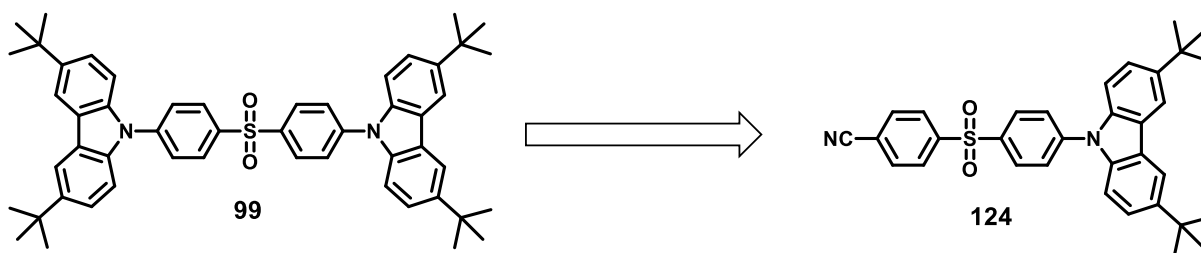
Tabela 7. Właściwości fotofizyczne roztworów emiterów: 165 – 167.

Oznaczenie	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\tau_{PF}(ns)/\tau_{DF}(\mu s)$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	Φ_{PL} (%)/ $\Phi_{PF}(\%)/$ $\Phi_{DF}(\%)$
165	362	550	109	15,58/2,71	-5,95	-3,40	2,55	56/18/38
166	365	570	116	16,43/2,26	-5,83	-3,26	2,57	96/29/67
167	372	588	127	15,72/0,88	-5,82	-3,37	2,45	72/40/32

Oznaczenie	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	ΔE _{ST} (eV)
165	2,88	2,95	-0,07
166	2,77	2,82	-0,05
167	2,76	2,85	-0,09

3. Podsumowanie i wnioski

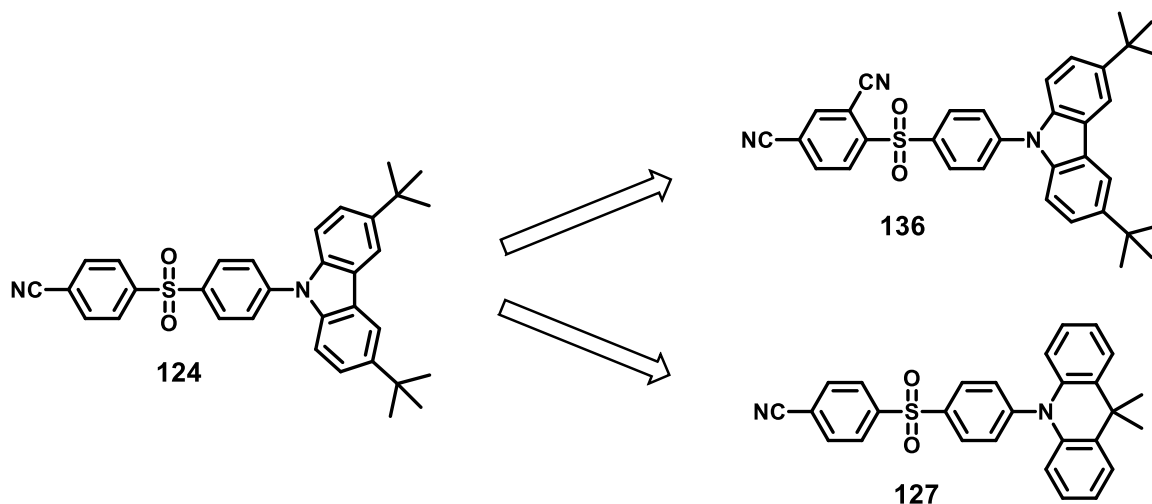
Nadrzędnym celem prowadzonych przeze mnie badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej było wykorzystanie modyfikacji grupy sulfonylowej grupą cyjanową w celu uzyskania w ten sposób emitera wykazującego efekt TADF. Okazało się, że gdy zastąpiłem jedną z grup 3,6-di-*tert*-butylokarbazolowych grupą cyjanową, tylko w niewielkim stopniu zwiększyła się elektronoakceptorowość w emiterze **124** w porównaniu do **99** (Schemat 24).



Schemat 24. Zastąpienie grupy donorowej grupą cyjanową.

Co więcej, w emiterze **99** efekt TADF był obecny w niewielkim stopniu, ale w emiterze **124** nie był obserwowany w ogóle, chociaż oba emitery wykazywały zbliżone wartości ΔE_{ST}. Jednak emiter **124** wykazywał wyraźnie większą wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji (90% vs 69%) oraz maksimum emisji bliższe niebieskiemu kolorowi (438 nm vs 404 nm).

Postanowiłem zmodyfikować emiter **124** na dwa sposoby (Schemat 25). Pierwszy z nich zakładał wprowadzenie jeszcze jednej grupy cyjanowej, aby jeszcze bardziej zwiększyć właściwości elektronoakceptorowe sulfonilobenzonitrylu. Drugi sposób polegał na użyciu silnej grupy donorowej na bazie akrydyny.

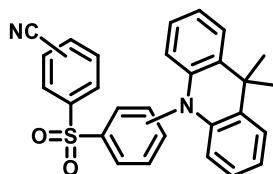


Schemat 25. Dwie drogi modyfikacji emitera **124**.

Obie strategie okazały się skuteczne, jeśli chodzi o efekt TADF, przy czym intensywność TADF była znacznie większa w przypadku emitera **127** niż **136**, chociaż oba emitery wykazywały bardzo niskie wartości ΔE_{ST} . Wprowadzenie dodatkowej grupy cyjanowej (emiter **136**) przesunęło maksimum emisji w większym stopniu niż użycie grupy donorowej na bazie akrydyny (emiter **127**) (523 vs 490 nm). Wzmocnienie części akceptorowej w przypadku emitera **136** okazało się efektywniejsze ze względu na wydajność kwantową fotoluminescencji w porównaniu do wzmocnienia części donorowej w przypadku emitera **127** (89% vs 58%).

Emiter **127** został wykorzystany do budowy diody OLED, która wykazywała zewnętrzną wydajność kwantową elektroluminescencji 17,6% przy domieszkowaniu hosta wynoszącym 20%. Uzyskana wartość wydajności jest ponad 3-krotnie większa od teoretycznego limitu dla emiterek OLED pierwszej generacji. Oznacza to że większość ekscytonów trypletowych została wykorzystana do emisji światła.

W kolejnym etapie badań sprawdzałem, czy położenie grupy cyjanowej i donorowej w pozycjach para w stosunku do grupy sulfonilowej jest położeniem optymalnym oraz jak na właściwości luminescencyjne wpłynie przyłączenie tych grup w innych pozycjach sulfonilodibenzenu (Rysunek 53).



Rysunek 53. Struktura obrazująca izomeryczne emitery na bazie sulfonylobenzonitrylu i 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny.

Okazało się, że wszystkie osiem izomerycznych emitery wykazuje intensywną emisję TADF oraz bardzo niskie wartości ΔE_{ST} . Emitery wykazywały maksima emisji w toluenie od 472 do 554 nm oraz wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji od 19 do 63%. Dwa spośród badanych emitery charakteryzowały się nadzwyczaj silną emisją w ciele stałym, dla których wartości wydajności kwantowej fotoluminescencji w ciele stałym wyniosły 75 i 82%. Biorąc pod uwagę bardzo niskie wartości wydajności dla tych emitery w roztworze toluenowym, można oczekiwać występowania w przypadku tych emitery emisji indukowanej agregatami.

W ostatnim etapie badań opracowałem szybką i wydajną metodę syntezy emitery na bazie akceptora 1,4-bis(fenylenosulfonylo)benzenowego wychodząc z tanich substratów: heksafluorobenzenu (**162**) i benzenotolu (**104**). Uzyskane w ten sposób pochodne: karbazolowa **165**, di-*tert*-butylokarbazolowa **166** i difenylokarbazolowa **167** wykazywały maksimum emisji odpowiednio 550, 570 i 588 nm. Wszystkie trzy materiały wykazywały TADF oraz charakteryzowały się wysokimi wydajnościami kwantowymi fotoluminescencji, szczególnie pochodna *tert*-butylowa **166**, dla której $\phi_{PL} = 96\%$.

Łącznie w trakcie prowadzonych przeze mnie badań zsyntetyzowałem 42 materiały, z których 3 były emitery fluorescencji wczesnej a 17 emitery TADF. Pozostałe materiały były półproduktami do syntezy wspomnianych emitery.

4. Część eksperymentalna

3.1. Aparatura

Wszystkie handlowe odczynniki chemiczne były stosowane bez doczyszczania. Toluen do pomiarów spektrofluorymetrycznych był jakości spektroskopowej. Do chromatografii kolumnowej flash stosowano żel krzemionkowy firmy Merck 60, mesh 230-400. Do monitorowania postępu reakcji stosowano płytki do TLC firmy Merck z fluorescencyjnym indykatorem. Widma ^1H i ^{13}C rejestrowano na aparatach Bruker Advance III 400 MHz oraz Bruker Advance III 700 MHz. Położenie sygnałów określano w skali δ (ppm), dla sygnałów przyjęto oznaczenia: s – singlet, d – dublet, m – multiplet. Temperatury topnienia wyznaczano na aparacie M5000 firmy Kruss, bez korekcji. Widma UV-Vis rejestrowano za pomocą spektrofotometru PerkinElmer Lambda 25. Widma fotoluminescencji, pomiary czasowo-rozdzielcze i wydajności kwantowej były rejestrowane na spektrofluorymetrze Edinburgh FS-5. Do pomiarów czasowo-rozdzielczych stosowano laser EPL 372 nm w trybie TCSPC. Wydajność kwantową roztworów i proszków emiterów badano, stosując sferę integrującą. Przed pomiarami czasowo-rozdzielczymi i wydajności kwantowej roztwory emiterów w kuwecie przepłukiwano argonem przez 10 minut, po czym zatykano szczelnie korkiem. Widma fosforescencji w 77K rejestrowano stosując bramkowanie sygnałów w zakresie 30 – 100 ms, tak aby wykluczyć fluorescencję wczesną. Pomiary woltamperometrii cyklicznej prowadzono stosując potencjostat firmy Ossila z szybkością skanowania 100 mV/s w układzie trzech elektrod: elektroda pracująca (dysk platynowy osadzony na PTFE), przeciw elektroda (druć platynowy) oraz elektroda referencyjna (druć ze srebra w roztworze AgNO_3). Wszystkie pomiary rejestrowano w warunkach gazu obojętnego w bezwodnym dichlorometanie w temp. pok. Jako elektrolit podstawowy stosowano 0,1 M heksafluorofosforan tetrabutylamonowy. Jako wzorzec stosowano ferrocen.

Aby wyznaczyć energię orbitalu HOMO, stosowano następujący wzór:¹²⁷

$$\text{HOMO (eV)} = E_{\text{ox(onset)}} + 5,1$$

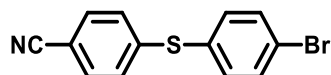
Dioda OLED została wytworzona i przebadana na Uniwersytecie Kyung Hee w Seulu w Korei Południowej. Diodę OLED wytworzono stosując technikę PVD.

3.2. Materiały

Węglan potasu, węglan cezu, jodek miedzi(I), *tert*-butanolan sodu, 2-bromobenzonitryl, 4-bromobenzonitryl, 2-fluorobenzonitryl, 3-jodobenzonitryl, 4-fluoroizoftalonitryl, 4-bromotiofenol, 1-bromo-4-jodobenzen, 1-bromo-3-jodobenzen, 1-fluoro-2-jodobenzen, 2-fluorotiofenol, 1,2-etanoditiol, heksafluorobenzen, tiofenol, kwas 3-chloronadbenzoesowy, 9*H*-karbazol, 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyna, 10*H*-fenokszyna, 10*H*-fenotiazyna, Pd₂(dba)₃, [(*t*-Bu₃)PH]BF₄ oraz perhydrol były produktami handlowymi.

3,6-di-*tert*-butylokarbazol¹³⁴ oraz 3,6-difenylkarbazol¹³⁵ otrzymano według opisów literaturowych.

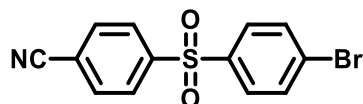
3.2.1. 4-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl



4-Bromobenzonitryl (2,40 g; 13,2 mmol), 4-bromotiofenol (2,99 g; 15,8 mmol; 1,2 eq) i węglan potasu (2,76 g; 20 mmol; 1,5 eq) wymieszano w suchym DMF (70 mL) w atmosferze azotu w 160°C. Po 3 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowymi i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej „flash”, dichlorometan/eter naftowy (1:1). Otrzymano 3,52 g (92%) białego proszku, t.t. 97,2°C. Lit.¹³⁶ 100,2 – 100,5°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,18 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz, CH_{Ar}); 7,36 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz, CH_{Ar}); 7,50 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz, CH_{Ar}); 7,55 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz, CH_{Ar}).

3.2.2. 4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl

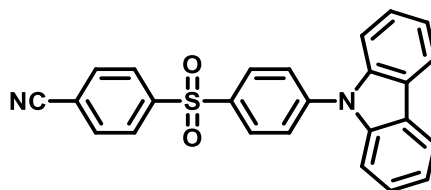


4-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl (8,50 g; 29,3 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (150 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%, 16,50 g; 73,3 mmol; 2,5 equiv.) i mieszano w temperaturze pokojowej przez kolejne 5 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano

dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1). Otrzymano 6,88 g (73%) białego proszku, t.t. 171,3°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,69 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,79 – 7,83 (m, 4H, CH_{Ar}); 8,04 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}).

3.2.3. 4-((4-(9H-Karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

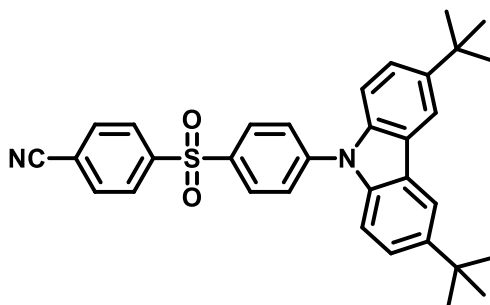


4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,322 g; 1 mmol), 9H-karbazol (0,200 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), $[(t\text{-Bu}_3)\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,044g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 80°C w atmosferze argonu. Po 4 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) otrzymując 0,306 g (75%) białego proszku, t.t. 191,2°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,33 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_{Ar}); 7,42 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,45 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz, CH_{Ar}); 7,81 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,87 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,13 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,16 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,18 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 109,59; 117,16; 117,24; 120,65; 121,20; 124,12; 126,44; 127,28; 128,46; 129,95; 133,30; 138,03; 139,84; 143,34; 145,66.

3.2.4. 4-((4-(3,6-Di-*tert*-butylo-9*H*-karbazolo-9-yl)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

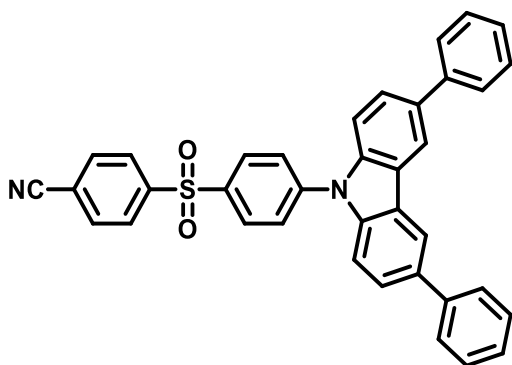


4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,322 g; 1 mmol), 3,6-di-*tert*-butylo-9*H*-karbazol (0,335 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), [(*t*-Bu₃)PH]BF₄ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 80°C w atmosferze argonu. Po 2 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) otrzymując 0,427 g (82%) jasnożółtego proszku, t.t. 287,8°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,46 (s, 18H, CH₃); 7,40 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 7,46 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 7,79 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz, CH_{Ar}); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 8,11 – 8,17 (m, 6H, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 31,96; 34,84; 109,14; 116,62; 117,17; 124,07; 124,25; 126,61; 128,42; 129,89; 133,28; 137,22; 138,12; 143,89; 144,35; 145,81.

3.2.5. 4-((4-(3,6-Difenylo-9H-karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

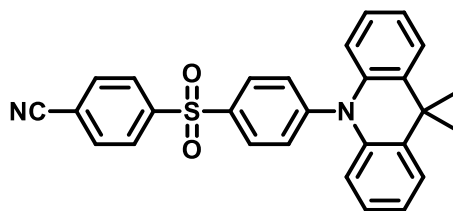


4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,322 g; 1 mmol), 3,6-difenylo-9H-karbazol (0,383 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), [(*t*-Bu₃)PH]BF₄ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 80°C w atmosferze argonu. Po 6 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) otrzymując 0,306 g (55%) jasnozielonego proszku, t.t. 218,4°C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,37 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz, CH_{Ar}); 7,46 – 7,55 (m, 6H, CH_{Ar}); 7,65 – 7,77 (m, 6H, CH_{Ar}); 7,82 – 7,91 (m, 4H, CH_{Ar}); 8,17 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz, CH_{Ar}); 8,21 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz, CH_{Ar}); 8,38 (d, 2H, *J* = 1,6 Hz, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 110,03; 117,16; 117,27; 119,14; 124,82; 126,08; 127,01; 127,07; 128,48; 130,03; 133,31; 134,91; 138,13; 139,68; 141,37; 143,21; 145,63.

4.2.6. 4-((4-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*))-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

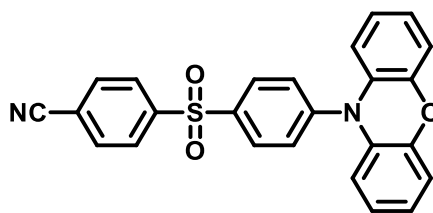


4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,322 g; 1 mmol), 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,251 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), [(*t*-Bu₃)PH]BF₄ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 90°C w atmosferze argonu. Po 5 godzinach schłodzono do temp. pok. i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) otrzymując 0,343 g (76%) jasnożółtego proszku, t.t. 236,5°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,64 (s, 6H, CH₃); 6,34 – 6,38 (m, 2H, CH_{Ar}); 6,99 – 7,05 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,46 – 7,50 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,53 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 8,12 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 8,15 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 30,43; 36,44; 115,98; 117,20; 122,28; 125,40; 126,43; 128,47; 129,43; 130,62; 132,98; 133,28; 137,95; 140,14; 145,76; 147,66.

3.2.7. 4-((4-(10*H*-Fenoksazyno-10-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl



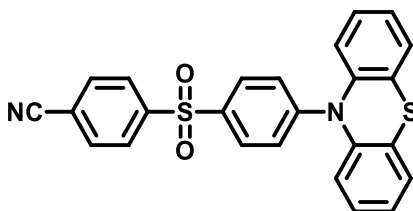
4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,322 g; 1 mmol), 10*H*-fenoksazynę (0,220 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), [(*t*-Bu₃)PH]BF₄ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 100°C w atmosferze argonu. Po 12 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu

krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (9:1) otrzymując 0,288 g (68%) pomarańczowego proszku, t.t. 281,6°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 5,93 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz, CH_{Ar}); 6,61 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 6,70 – 6,76 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,56 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,87 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 8,12 – 8,16 (m, 4H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 113,81; 116,10; 116,94; 117,43; 122,62; 123,22; 128,59; 130,70; 131,58; 133,18; 133,24; 139,58; 144,28; 145,31.

3.2.8. 4-((4-(10*H*-Fenotiazyno-10-yl)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

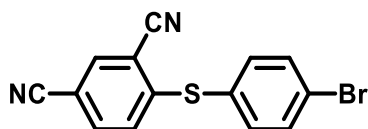


4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,322g; 1 mmol), 10*H*-fenotiazynę (0,239g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), $[(t\text{-Bu}_3)\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 100°C w atmosferze argonu. Po 4 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i zateżono do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (4:1) otrzymując 0,247 g (56%) białego proszku, t.t. 292,6°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,05 (d, 2H, $J = 9,2$ Hz, CH_{Ar}); 7,24 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,36 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,40 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}); 7,48 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,70 (d, 2H, $J = 9,2$ Hz, CH_{Ar}); 7,74 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,98 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 114,83; 116,38; 117,32; 126,73; 127,03; 127,50; 127,90; 129,16; 129,76; 130,48; 132,98; 134,55; 140,48; 146,86; 150,58.

3.2.9. 4-((4-Bromofenylo)tio)izoftalonitryl

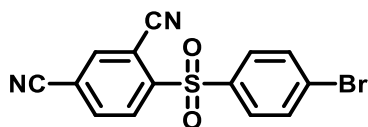


4-Fluoroizoftalonitryl (1,93 g; 13,2 mmol), 4-bromotiofenol (2,99 g; 15,8 mmol; 1,2 equiv.) i węglan potasu (2,76 g; 20 mmol, 1,5 equiv.) wymieszano w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (70 ml) w atmosferze azotu w 160°C. Po 5 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano, i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (1:1) otrzymując 3,52 g (84%) białego proszku, t.t. 120,5°C.

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6,97 (d, 1H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,45 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz, CH_{Ar}); 7,67 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz, CH_{Ar}); 7,89 (d, 1H, $J = 1,8$ Hz, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 109,76; 111,49; 114,60; 116,67; 125,59; 127,61; 130,11; 132,97; 133,76; 135,00; 135,53; 136,77.

3.2.10. 4-((4-Bromofenylo)sulfonyl)izoftalonitryl

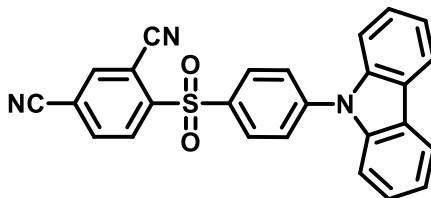


4-((4-Bromofenylo)tio)izoftalonitryl (3,50 g; 11,1 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (100 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 7,48 g; 33,3 mmol; 2,5 equiv.), potem mieszano w temperaturze pokojowej jeszcze przez 4 godziny. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan otrzymując 2,43 g (63%) białego proszku, t.t. 191,3°C.

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,74 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,93 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,06 – 8,09 (m, 2H, CH_{Ar}); 8,46 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 113,00; 113,74; 115,18; 118,13; 130,48; 130,63; 130,86; 133,17; 136,63; 137,15; 138,46; 146,98.

4.2.7. 4-((4-(9H-Karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)izoftalonitryl

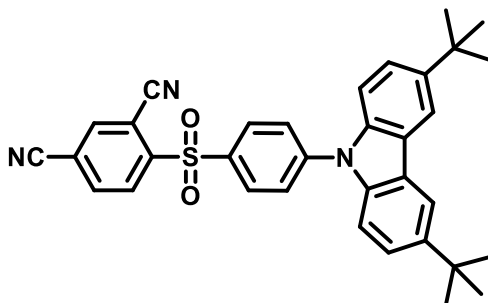


4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)izoftalonitryl (0,347 g; 1 mmol), 9H-karbazol (0,200 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), $[(t\text{-Bu}_3)\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 100°C w atmosferze argonu. Po 1 godzinie schłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (4:1), otrzymując 0,225 g (52%) jasnożółtego proszku, t.t. $228,6^\circ\text{C}$.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,34 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_{Ar}); 7,43 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,48 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}); 7,87 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 8,10 – 8,15 (m, 4H, CH_{Ar}); 8,32 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 8,55 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 109,61; 113,12; 113,94; 115,26; 118,07; 120,66; 121,38; 124,25; 126,51; 127,12; 130,69; 131,06; 135,69; 136,63; 138,54; 139,68; 144,33; 147,35.

4.2.8. 4-((4-(3,6-Di-*tert*-butylo-9H-karbazolo-9-ylo)fenylo)sulfonylo)izoftalonitryl



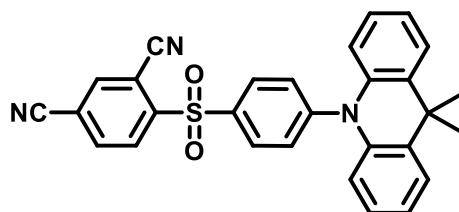
4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)izoftalonitryl (0,347 g; 1 mmol), 3,6-di-*tert*-butylo-9H-karbazol (0,335 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 eq), $[(t\text{-Bu}_3)\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol;

1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 100°C w atmosferze argonu. Po 2 godzinach schłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), otrzymując 0,382 g (70%) żółtego proszku, t.t. 312,8°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1,45 (s, 18H, CH_3); 7,42 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,46 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,84 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 8,09 – 8,14 (m, 4H, CH_{Ar}); 8,28 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,64 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 31,93; 34,84; 109,19; 113,10; 113,97; 115,30; 116,63; 117,99; 124,14; 124,38; 126,42; 130,65; 130,99; 134,87; 136,61; 137,96; 138,53; 144,56; 144,86; 147,55.

4.2.9. 4-((4-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9H)-ylo)fenylo)sulfonylo)izoftalonitryl

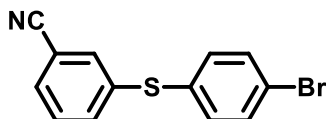


4-((4-Bromofenylo)sulfonylo)izoftalonitryl (0,347 g; 1 mmol), 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,251 g; 1,2 mmol; 1,2 equiv.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,05 equiv.), $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,15 equiv.) oraz *tert*-butanolan sodu (0,144 g; 1,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (5 ml) w 100°C w atmosferze argonu. Po 12 godzinach schłodzono mieszaninę do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano dichlorometanem, połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), otrzymując 0,228 g (48%) żółtego proszku, t.t. 232,3°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1,63 (s, 6H, CH_3); 6,67 (d, 2H, $J = 7,4$ Hz, CH_{Ar}); 7,08 – 7,14 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,51 (d, 2H, $J = 7,3$ Hz, CH_{Ar}); 7,58 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,10 – 8,14 (m, 2H, CH_{Ar}); 8,18 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, CH_{Ar}); 8,54 (d, 1H, $J = 8,3$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3): 29,60; 36,88; 112,96; 113,97; 115,37; 117,83; 118,12; 123,25; 125,2; 125,85; 126,41; 130,58; 131,54; 133,17; 135,57; 136,60; 138,46; 138,51; 140,08; 147,71; 149,05.

3.2.11. 3-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl

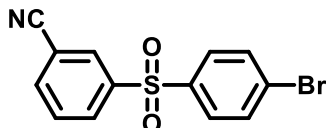


W suchym dimetylosulfotlenku (9 ml) w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu wymieszano 1-bromo-4-jodobenzen (0,850 g; 3 mmol), jodek miedzi(I) (0,030 g; 0,15 mmol; 0,05 equiv.) oraz węglan cezu (2,94 g; 9 mmol; 3 equiv.). Po 5 minutach dodano 1,2-etanoditiol (0,3 ml; 3,6 mmol, 1,2 equiv.) i mieszano w 110°C . Po 4 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano 3-jodobenzonitryl (0,893 g; 3,9 mmol; 1,3 equiv.) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (5 ml) i kontynuowano mieszanie w 120°C . Po 6 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej dodano wodę i ekstrahowano eterem dietylowym. Połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (2:3) otrzymując 0,293 g (34%) białego proszku, t.t. $74,7^\circ\text{C}$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,29 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,36 – 7,40 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,43 – 7,49 (m, 3H, CH_{Ar}); 7,52 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 113,56; 118,13; 123,15; 129,84; 130,06; 131,82; 132,17; 132,99; 133,36; 134,51; 139,01.

3.2.12. 3-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl



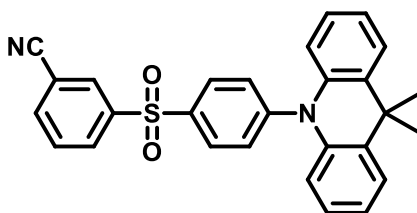
3-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl (2,00 g; 6,9 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (30 ml) i schłodzono do 0°C . W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 3,90 g; 17,3 mmol; 2,5 equiv.), potem mieszano w temperaturze pokojowej przez 4 godziny. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym

siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) otrzymując 1,027 g (46%) białego proszku, t.t. 126,1°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,67 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}); 7,70 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,81 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,86 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,13 – 8,16 (m, 1H, CH_{Ar}); 8,19 – 8,22 (m, 1H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 114,18; 116,91; 129,47; 130,59; 131,29; 131,55; 133,08; 136,54; 139,28; 143,11.

3.2.13. 3-((4-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9H)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

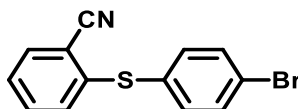


3-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,621 g; 1,93 mmol), 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,504 g; 2,41 mmol; 1,25 equiv.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,025 equiv.), $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0,030 g; 0,098 mmol; 0,05 equiv.) i *tert*-butanolan sodu (0,278 g; 2,90 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (6 ml) w atmosferze azotu w 80°C. Po 3 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano chloroformem, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), potem rekrystalizowano z mieszaniny acetonitryl/metanol (1:1) otrzymując 0,179 g (21%) jasnozielonego proszku, t.t. 210,1°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1,64 (s, 6H, CH_3); 6,35 – 6,39 (m, 2H, CH_{Ar}); 6,99 – 7,04 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,46 – 7,49 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,54 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,73 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,91 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 8,12 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,25 – 8,28 (m, 1H, CH_{Ar}); 8,31 – 8,33 (m, 1H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 30,43; 36,44; 114,21; 115,99; 117,04; 122,27; 125,39; 126,45; 129,47; 130,57; 130,72; 131,47; 131,73; 132,98; 136,49; 138,03; 140,15; 143,42; 147,65

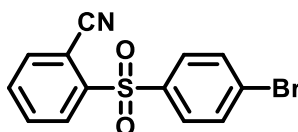
3.2.14. 2-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl



2-Fluorobenzonitryl (1,63 ml; 15 mmol), 4-bromotiofenol (3,40 g; 18 mmol; 1,2 equiv.) i węgiel potasu (3,11 g; 22,5 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (75 ml) w atmosferze azotu w 160°C. Po 1 godzinie schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano eterem dietylowym, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (2:3) otrzymując 4,201 g (97%) białego proszku, t.t. 79,3°C.

¹H NMR (700 MHz; CDCl₃), δ (ppm): 7,20 (d, 1H, *J* = 8,2 Hz, CH_{Ar}); 7,29 – 7,33 (m, 3H, CH_{Ar}); 7,45 (t, 1H, *J* = 8,2 Hz, CH_{Ar}); 7,51 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 7,66 (d, 1H, *J* = 7,8 Hz, CH_{Ar}).

3.2.15. 2-((4-Bromofenylo)sulfonyl)benzonitryl

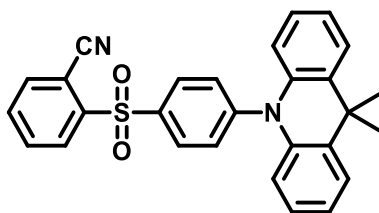


2-((4-Bromofenylo)tio)benzonitryl (4,100 g; 14,1 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (100 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 7,93 g; 35,3 mmol; 2,5 equiv.), potem mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) otrzymując 3,640 g (80%) białego proszku, t.t. 157,3°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,68 – 7,73 (m, 3H, CH_{Ar}); 7,80 – 7,74 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,94 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 8,34 (d, 1H, *J* = 8,1 Hz, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 114,18; 116,91; 129,47; 130,59; 131,29; 131,55; 133,08; 136,54; 139,28; 143,11.

3.2.16. 2-((4-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*))-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

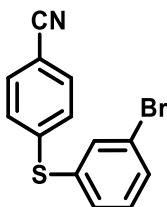


2-((4-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,644 g; 2,00 mmol), 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,523 g; 2,50 mmol; 1,25 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,046 g; 0,050 mmol; 0,025 equiv.), [(*t*-Bu)₃PH]BF₄ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,075 equiv.) i *tert*-butanolan sodu (0,290 g; 3,00 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (8 ml) w atmosferze azotu w 80°C. Po 4 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano chloroformem, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), a potem rekrytalizowano z mieszaniny acetonitryl/metanol (1:1) otrzymując 0,692 g (77%) jasnoszarego proszku, t.t. 211,1°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,64 (s, 6H, CH₃); 6,42 (d, 2H, *J* = 7,6 Hz, CH_{Ar}); 6,99 – 7,05 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,47 (d, 2H, *J* = 7,3 Hz, CH_{Ar}); 7,55 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz, CH_{Ar}); 7,75 (t, 1H, *J* = 7,8 Hz, CH_{Ar}); 7,86 (t, 1H, *J* = 7,8 Hz, CH_{Ar}); 7,89 (d, 1H, *J* = 7,7 Hz, CH_{Ar}), 8,25 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz, CH_{Ar}); 8,42 (d, 1H, *J* = 8,0 Hz, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 30,34; 36,45; 111,56; 115,68; 116,14; 122,25; 125,30; 126,40; 129,04; 129,93; 131,36; 133,06; 133,41; 133,54; 137,16; 140,19; 143,67; 147,80.

3.2.17. 4-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl



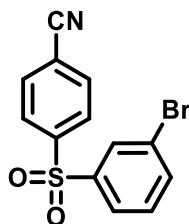
W suchym dimetylosulfotlenku (9 ml) w atmosferze azotu wymieszano 1-bromo-3-jodobenzen (0,850 g; 3 mmol), jodek miedzi(I) (0,030 g; 0,15 mmol; 0,05 equiv.) oraz węglan cezu (2,94 g; 9 mmol; 3 equiv.) w temperaturze pokojowej. Po 10 minutach dodano 1,2-etanoditiol (0,3 mL; 3,6 mmol; 1,2 equiv.) i wstawiono do łaźni olejowej o temperaturze 110°C. Po 4 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano 4-bromobenzonitryl (0,710 g;

3,9 mmol; 1,3 equiv.) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (5 ml) i ponownie mieszano w 120°C. Po 6 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano wodę i ekstrahowano eterem dietylowym. Połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (2:3), otrzymując 0,293 g (34%) białego proszku, t.t. 63,5°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,22 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz, CH_{Ar}); 7,29 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 7,40 – 7,42 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,52 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz, CH_{Ar}); 7,53 – 7,55 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,63 (t, 1H, *J* = 1,9 Hz, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 117,51; 123,20; 126,54; 128,45; 130,01; 131,42; 132,15; 132,68; 139,54; 140,12; 141,54.

3.2.18. 4-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl

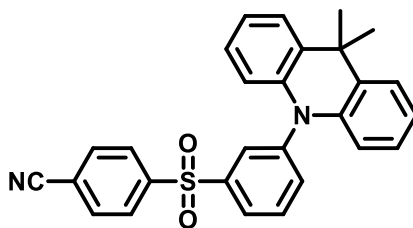


4-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl (0,290 g; 1 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (5 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 0,560 g; 2,5 mmol; 2,5 equiv.), następnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty organiczne przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), otrzymując 0,256 g (80%) białego proszku, t.t. 136,0°C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,43 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 7,72 – 7,77 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,83 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, CH_{Ar}); 7,86 – 7,90 (m, 1H, CH_{Ar}); 8,04 – 8,09 (m, 3H, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 117,04; 117,39; 123,67; 126,55; 128,47; 130,82; 131,18; 133,26; 137,12; 142,09; 145,15.

3.2.19. 4-((3-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*))-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

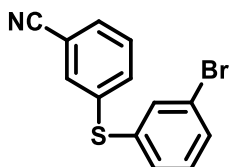


4-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,644 g; 2,00 mmol), 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,523 g; 2,50 mmol; 1,25 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,046 g; 0,05 mmol; 0,025 equiv.), [(*t*-Bu)₃PH]BF₄ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,075 equiv.) i *tert*-butanolan sodu (0,290 g; 3,00 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (8 ml) w atmosferze azotu w 80°C. Po 5 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano chloroformem, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) a potem rekrytalizowano z mieszaniny acetonitryl/metanol (1:1) otrzymując 0,245 g (27%) szarego proszku, t.t. 187,2°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,69 (s, 6H, CH₃); 6,04 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6,92 – 6,99 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,48 (d, 2H, *J* = 7,7 Hz, CH_{Ar}); 7,64 – 7,66 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,81 – 7,85 (m, 3H, CH_{Ar}); 7,97 (t, 1H, *J* = 1,9 Hz, CH_{Ar}); 8,07 – 8,10 (m, 3H, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 31,15; 36,08; 113,77; 117,09; 117,33; 121,46; 125,60; 126,52; 127,60; 128,46; 130,58; 131,18; 132,31; 133,28; 137,70; 140,31; 142,90; 143,25; 145,51.

3.2.20. 3-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl



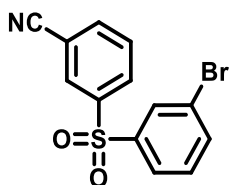
W suchym dimetylosulfotlenku (20 ml) w atmosferze azotu wymieszano 1-bromo-3-jodobenzen (1,132 g; 4 mmol), jodek miedzi(I) (0,038 g; 0,20 mmol; 0,05 equiv.) oraz węglan cezu (3,91 g; 12 mmol; 3 equiv.) w temperaturze pokojowej. Po 10 minutach dodano 1,2-etanoditiol (0,4 mL; 4,6 mmol; 1,2 equiv.) i wstawiono do łaźni olejowej o temperaturze 110°C. Po 7 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano 3-jodobenzonitryl (0,916 g; 4,0 mmol; 1 equiv.) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (8 ml) i kontynuowano mieszanie

w 120°C. Po 12 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano wodę i ekstrahowano eterem dietylowym. Połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (2:3) otrzymując 0,450 g (39%) bezbarwnego oleju.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,25 (t, 1H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,31 – 7,35 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,38 – 7,43 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,46 – 7,53 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,54 (t, 1H, $J = 1,9$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 113,65; 118,06; 123,41; 129,94; 130,43; 130,93; 131,01; 131,58; 132,90; 134,07; 134,87; 135,35; 138,26.

3.2.21. 3-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl

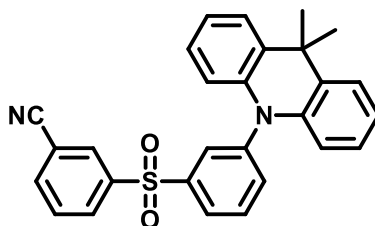


3-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl (0,290 g; 1 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (5 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 0,560 g; 2,5 mmol; 2,5 equiv.) i mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczano za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), otrzymując 0,203 g (63%) białego proszku, t.t. 142,9°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,44 (t, 1H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,69 (t, 1H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,73 – 7,77 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,85 – 7,91 (m, 2H, CH_{Ar}); 8,08 (t, 1H, $J = 1,9$ Hz, CH_{Ar}); 8,15 – 8,19 (m, 1H, CH_{Ar}); 8,22 (t, 1H, $J = 1,9$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 114,23; 116,89; 123,71; 126,53; 130,64; 130,77; 131,24; 131,43; 131,71; 136,68; 137,15; 142,15; 142,84.

3.2.22. 3-((3-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

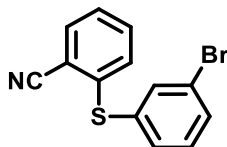


3-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,644 g; 2,00 mmol), 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,523 g; 2,50 mmol; 1,25 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,046 g; 0,050 mmol; 0,025 equiv.), [(*t*-Bu)₃PH]BF₄ (0,044 g; 0,15 mmol; 0,075 equiv.) i *tert*-butanolan sodu (0,290 g; 3,00 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (8 ml) w atmosferze azotu w 100°C. Po 12 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano chloroformem, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (4:1) a potem rekrytalizowano z mieszaniny acetonitryl/metanol (1:1) otrzymując 0,310 g (34%) białego proszku, t.t. 191,4°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,69 (s, 6H, CH₃); 6,06 (d, 2H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 6,93 – 6,99 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,48 (d, 2H, *J* = 7,5 Hz, CH_{Ar}); 7,64 – 7,67 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,69 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 7,84 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 7,87 – 7,90 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,97 (t, 1H, *J* = 1,9 Hz, CH_{Ar}); 8,08 – 8,10 (m, 1H, CH_{Ar}); 8,18 – 8,20 (m, 1H, CH_{Ar}); 8,25 (t, 1H, *J* = 1,5 Hz, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 31,15; 36,09; 113,81; 114,25; 116,89; 121,47; 125,58; 127,54; 130,61; 131,08; 131,37; 131,66; 132,34; 136,60; 137,65; 140,32; 142,96; 143,19; 143,27.

3.2.23. 2-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl



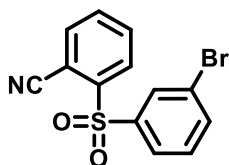
W suchym dimetylosulfotlenku (20 ml) w atmosferze azotu wymieszano 1-bromo-3-jodobenzen (1,132 g; 4 mmol), jodek miedzi(I) (0,038 g; 0,20 mmol; 0,05 equiv.) oraz węgiel cezu (3,91 g; 12 mmol, 3 equiv.) w temperaturze pokojowej. Po 10 minutach dodano 1,2-etanoditiol (0,4 mL; 4,6 mmol; 1,2 equiv.) i wstawiono do łaźni olejowej o temperaturze 110°C.

Po 2 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano 2-bromobenzonitryl (0,728 g; 4,0 mmol; 1,0 equiv.) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (8 ml) i kontynuowano mieszanie w 120°C. Po 15 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano wodę i ekstrahowano eterem dietylowym. Połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (1:2), otrzymując 0,634 g (55%) jasnożółtego oleju.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,22 – 7,29 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,32 – 7,38 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,46 – 7,52 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,54 (t, 1H, $J = 1,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,68 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 114,35; 116,76; 123,33; 127,53; 130,95; 131,02; 131,51; 131,62; 133,26; 133,96; 134,35; 134,87; 140,22.

3.2.24. 2-((3-Bromofenylo)sulfonyl)benzonitryl

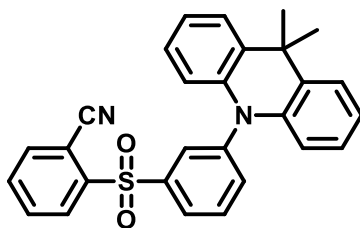


2-((3-Bromofenylo)tio)benzonitryl (0,368 g; 1,27 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (5 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 0,720 g; 3,2 mmol; 2,5 equiv.), potem mieszano w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), otrzymując 0,292 g (71%) białego proszku, t.t. 132,2°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,46 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}); 7,70 – 7,79 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,81 – 7,87 (m, 2H, CH_{Ar}); 8,10 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 8,13 (t, 1H, $J = 1,9$ Hz, CH_{Ar}), 8,32 – 8,37 (m, 1H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 111,53; 115,52; 123,39; 127,42; 130,04; 130,96; 131,38; 133,50; 133,82; 135,82; 137,35; 141,35; 142,96.

3.2.25. 2-((3-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*))-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

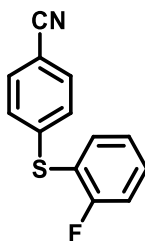


2-((3-Bromofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,220 g; 0,68 mmol), 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,213 g; 1,02 mmol; 1,5 equiv.), Pd₂(dba)₃ (0,020 g; 0,02 mmol; 0,03 equiv.), [(*t*-Bu)₃PH]BF₄ (0,017 g; 0,06 mmol; 0,09 equiv.) i *tert*-butanolan sodu (0,098 g; 1,02 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym toluenie (8 ml) w atmosferze azotu w 90°C. Po 3 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano chloroformem, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (4:1) oraz rekrytalizowano z mieszaniny acetonitryl/metanol (1:1), otrzymując 0,248 g (81%) szarego proszku, t.t. 208,1°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,67 (s, 6H, CH₃); 6,09 – 6,12 (m, 2H, CH_{Ar}); 6,92 – 6,96 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,45 – 7,47 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,64 – 7,66 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,74 (t, 1H, *J* = 7,6 Hz, CH_{Ar}); 7,81 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 7,83 – 7,88 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,98 (t, 1H, *J* = 1,2 Hz, CH_{Ar}); 8,29 – 8,32 (m, 1H, CH_{Ar}); 8,33 – 8,36 (m, 1H, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 31,08; 36,06; 111,54; 114,01; 115,48; 121,34; 125,43; 126,53; 128,39; 130,06; 130,53; 131,52; 132,10; 133,45; 133,73; 135,73; 137,75; 140,33; 142,43; 142,67; 143,12.

3.2.26. 4-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl

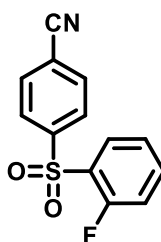


4-Bromobenzonitryl (3,64 g; 20 mmol), 2-fluorotiofenol (2,56 g; 24 mmol; 1,2 equiv.) i węglan potasu (4,14 g; 30 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (80 ml) w atmosferze azotu w 160°C. Po 2 godzinach schłodzono do

temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano eterem dietylowym, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (2:3), otrzymując 4,53 g (99%) białego proszku, t.t. 53,1°C. Lit.¹³⁷ 57-59°C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,15 – 7,25 (m, 4H, CH_{Ar}); 7,43 – 7,56 (m, 4H, CH_{Ar}).

3.2.27. 4-((2-Fluorofenylo)sulfonylo)benzonieryl

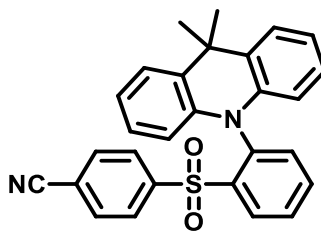


4-((2-Fluorofenylo)tio)benzonieryl (4,40 g; 19,2 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (100 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 10,80 g; 48 mmol; 2,5 equiv.), potem mieszano w temperaturze pokojowej przez 20 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), otrzymując 3,74 g (75%) białego proszku, t.t. 131,9°C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,15 (t, 1H, *J* = 9,3 Hz, CH_{Ar}); 7,37 (t, 1H, *J* = 7,7 Hz, CH_{Ar}); 7,61 – 7,68 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,83 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz, CH_{Ar}); 8,09 – 8,15 (m, 3H, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 117,17; 117,44; 117,62; 125,03; 128,29; 128,89; 129,97; 132,96; 136,92; 144,98; 157,97.

3.2.28. 4-((2-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*))-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

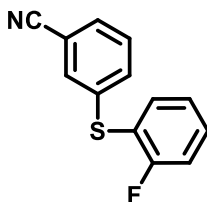


Wodorek sodu (60%; 0,400 g; 10,0 mmol; 5 equiv.) przemyto dwukrotnie suchym eterem naftowym, wkroplono 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,502 g; 2,4 mmol; 1,2 equiv.) w suchym tetrahydrofuranie (10 ml) i mieszano 30 minut w 65°C. Następnie schłodzono do temperatury pokojowej i dodano 2-((4-fluorofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,522 g; 2,0 mmol) w suchym tetrahydrofuranie (2 ml) i mieszano w 65°C przez 3 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, dodano metanol (2 ml), powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) oraz rekrytalizowano z acetonitrylu otrzymując 0,544 g (60%) żółtego proszku, t.t. 261,7°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1,78 (s, 3H, CH_3); 1,81 (s, 3H, CH_3); 5,44 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz, CH_{Ar}); 6,64 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 6,87 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,28 – 7,32 (m, 3H, CH_{Ar}); 7,40 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,67 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,79 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,89 (t, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 8,60 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 33,34; 35,52; 36,35; 114,50; 116,35; 117,21; 121,10; 126,29; 126,69; 128,98; 129,38; 129,84; 131,60; 132,02; 134,67; 137,44; 139,08; 141,18; 141,43; 143,02.

3.2.29. 3-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl



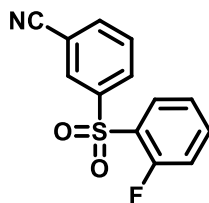
W suchym dimetylosulfotlenku (20 ml) w atmosferze azotu wymieszano 1-fluoro-2-jodobenzen (0,888 g; 4 mmol), jodek miedzi(I) (0,038 g; 0,20 mmol; 0,05 equiv.) oraz węglan cezu (3,91 g; 12 mmol; 3 equiv.) w temperaturze pokojowej. Po 10 minutach dodano 1,2-etanoditiol (0,4 ml; 4,6 mmol; 1,2 equiv.) i mieszano w 110°C. Po 2 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano 3-jodobenzonitryl (0,916 g; 4,0 mmol; 1,0 equiv.) w suchym

N,N-dimetyloformamidzie (8 ml) i kontynuowano mieszanie w 120°C. Po 15 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano wodę i ekstrahowano eterem dietylowym. Połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (2:3), otrzymując 0,321 g (35%) bezbarwnego oleju.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,14 – 7,22 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,36 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,39 – 7,49 (m, 5H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 114,24; 115,11; 118,40; 122,10; 128,26; 129,15; 130,39; 130,92; 131,15; 132,22; 135,82; 137,43; 159,61.

3.2.30. 3-((2-Fluorofenylo)sulfonyl)benzonitryl

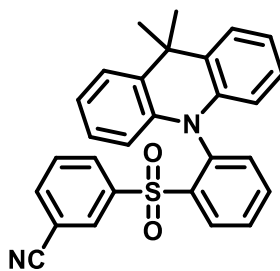


3-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl (0,180 g; 0,80 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (5 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 0,450 g; 2 mmol; 2,5 equiv.), potem mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1), otrzymując 0,122 g (58%) białego proszku, t.t. 116,2°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,16 (t, 1H, $J = 9,1$ Hz, CH_{Ar}); 7,38 (t, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,62 – 7,68 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,70 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,90 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 8,12 (t, 1H, $J = 7,4$ Hz, CH_{Ar}); 8,24 – 8,32 (m, 2H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 113,90; 117,00; 117,40; 117,68; 125,07; 129,94; 130,30; 131,92; 132,22; 136,79; 136,94; 142,63; 157,49.

3.2.31. 3-((2-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*))-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

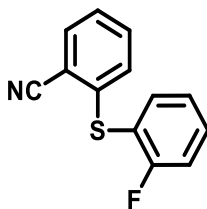


Woderek sodu (60%; 0,240 g; 6,0 mmol; 4 equiv.) przemyto dwukrotnie suchym eterem naftowym, wkroplono 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,376 g; 1,8 mmol; 1,2 equiv.) w suchym tetrahydrofuranie (5 ml) i mieszano 30 minut w 65°C. Potem schłodzono do temperatury pokojowej i dodano (3-((2-fluorofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,392 g; 1,5 mmol) w suchym tetrahydrofuranie (2 ml) i mieszano w 65°C przez 3 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, dodano metanol (2 ml), powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (4:1), otrzymując 0,338 g (50%) żółtego proszku, t.t. 238,3°C.

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1,82 (d, 6H, $J = 3,0$ Hz, CH_3); 5,46 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz, CH_{Ar}); 6,64 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 6,85 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,21 (t, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,32 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,43 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,50 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,78 – 7,82 (m, 3H, CH_{Ar}); 7,90 (t, 1H, $J = 7,6$ Hz, CH_{Ar}); 8,60 (d, 1H, $J = 8,1$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 33,02; 35,62; 36,40; 113,01; 114,29; 116,87; 121,14; 116,87; 121,14; 126,20; 126,80; 129,32; 129,54; 129,88; 131,77; 131,87; 132,19; 134,75; 135,88; 137,41; 139,11; 140,87; 141,26.

3.2.32. 2-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl

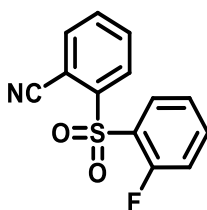


2-Bromobenzonitryl (0,519 g; 2,85 mmol), 2-fluorotiofenol (0,34 ml; 3,15 mmol; 1,2 equiv.) i węglan potasu (0,594 g; 4,3 mmol; 1,5 equiv.) wymieszano w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (10 ml) w atmosferze azotu w 160°C. Po 1 godzinie schłodzono do

temperatury pokojowej i dodano wodę. Ekstrahowano eterem dietylowym, połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (2:3), otrzymując 0,541 g (83%) białego proszku, t.t. 79,6°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,13 – 7,21 (m, 3H, CH_{Ar}); 7,26 – 7,32 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,38 – 7,45 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,49 (t, 1H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,65 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}).

3.2.33. 2-((2-Fluorofenylo)sulfonylo)benzonitryl

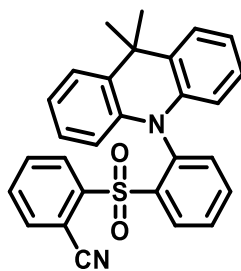


2-((2-Fluorofenylo)tio)benzonitryl (0,490 g; 2,14 mmol) rozpuszczono w dichlorometanie (10 ml) i schłodzono do 0°C. W małych porcjach dodawano kwas 3-chloronadbenzoesowy (77%; 1,213 g; 5,4 mmol; 2,5 equiv.), potem mieszano w temperaturze pokojowej przez 15 godzin. Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i solanką. Osuszono bezwodnym siarczanem magnezu, przefiltrowano i odparowano do sucha na wyparce próżniowej. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (3:1) otrzymując 0,355 g (64%) białego proszku, t.t. 139,8°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,12 (t, 1H, $J = 9,1$ Hz, CH_{Ar}); 7,43 (t, 1H, $J = 7,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,63 – 7,70 (m, 1H, CH_{Ar}); 7,74 (t, 1H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}); 7,79 – 7,89 (m, 2H, CH_{Ar}); 8,35 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz, CH_{Ar}); 8,45 (d, 1H, $J = 8,1$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 111,52; 115,06; 116,98; 117,26; 124,75; 130,80; 131,72; 133,09; 133,79; 135,30; 137,05; 142,68; 161,02.

3.2.34. 2-((2-(9,9-Dimetyloakrydino-10(9*H*)-ylo)fenylo)sulfonylo)benzonitryl

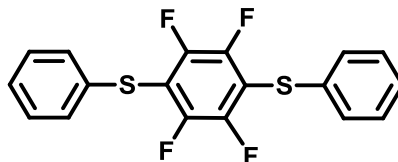


Wodorek sodu (60%; 0,270 g; 6,7 mmol; 5 equiv.) przemyto dwukrotnie suchym eterem naftowym, wkropiono 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (0,337 g; 1,61 mmol; 1,2 equiv.) w suchym tetrahydrofuranie (5 ml) i mieszano 30 minut w 65°C. Schłodzono do temperatury pokojowej i dodano 2-((2-fluorofenylo)sulfonylo)benzonitryl (0,350 g; 1,34 mmol) w suchym tetrahydrofuranie (2 ml) i mieszano w 65°C przez 3 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, dodano metanol (2 ml), powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (4:1), otrzymując 0,311 g (51%) żółtego proszku, t.t. 251,4°C.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,74 (s, 3H, CH₃); 1,78 (s, 3H, CH₃); 5,54 (d, 2H, *J* = 8,3 Hz, CH_{Ar}); 6,65 (t, 2H, *J* = 7,6 Hz, CH_{Ar}); 6,79 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz, CH_{Ar}); 7,11 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 7,27 – 7,31 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,33 (d, 2H, *J* = 7,9 Hz, CH_{Ar}); 7,54 (d, 1H, *J* = 7,5 Hz, CH_{Ar}); 7,83 – 7,88 (m, 2H, CH_{Ar}); 7,91 (t, 1H, *J* = 7,6 Hz, CH_{Ar}); 8,81 (d, 1H, *J* = 8,3 Hz, CH_{Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 33,85; 35,42; 36,57; 111,28; 114,69; 115,41; 120,91; 126,32; 126,62; 129,23; 129,45; 130,70; 132,15; 132,74; 133,87; 134,02; 134,54; 137,79; 139,03; 140,02; 141,06; 141,34.

4.4.38. (Perfluoro-1,4-fenyleno)bis(fenylosulfan)

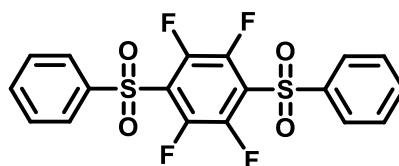


W suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (150 ml) w atmosferze argonu w temperaturze pokojowej wymieszano węglan potasu (20,70 g; 150 mmol; 3 equiv.), dodano heksafluorobenzen (5,8 ml; 50 mmol) i schłodzono do 0°C. Powoli wkropiono tiofenol (10,7 ml; 105 mmol; 2,1 equiv.) i mieszano w temperaturze pokojowej jeszcze przez 1 godzinę.

Po tym czasie dodano wodę i ekstrahowano dichlorometanem. Połączone ekstrakty przemyto wodą i solanką, osuszono bezwodnym siarczanem magnezu i odparowano do sucha na wyparce próżniowej otrzymując 15,46 g (84%) jasnożółtego osadu, który bez dalszego oczyszczania wykorzystano do następnego etapu syntezy.

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7,30 – 7,35 (m, 6H, CH_{Ar}); 7,41 – 7,45 (m, 4H, CH_{Ar}).

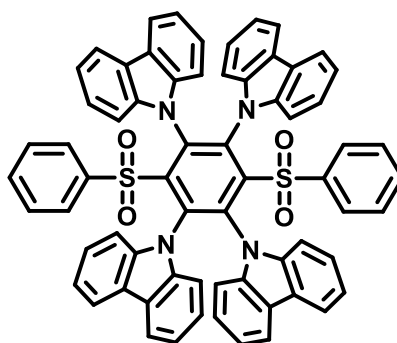
4.4.39. (Perfluoro-1,4-fenylenodisulfonylo)dibenzen



(Perfluoro-1,4-fenyleno)bis(fenylosulfan) (5,80 g; 13,5 mmol) rozpuszczono na gorąco w mieszaninie chloroform/kwas trifluorooctowy (1:1), (100 ml), dodano perhydrol (7 ml; 67,5 mmol; 5 equiv.) i mieszano w temperaturze wrzenia przez 5 godzin. Po tym czasie schłodzono do temperatury pokojowej i rozpuszczalniki oddestylowano na wyparce próżniowej. Surowy produkt przemyto wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i wysuszono. Następnie rekrystalizowano z 1,4-dioksanu otrzymując 4,06 g (70%) białego proszku, t.t. 296,1°C. Lit.¹³⁸ 301-305°C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7,61 (t, 4H, $J = 7,7$ Hz); 7,73 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz); 8,06 (d, 4H, $J = 7,7$ Hz).

3.2.40. 9,9',9'',9'''-((1r,2r,4r,5s)-3,6-Bis(fenylosulfonylo)benzeno-1,2,4,5-tetraylo)tetrakis(9H-karbazol)



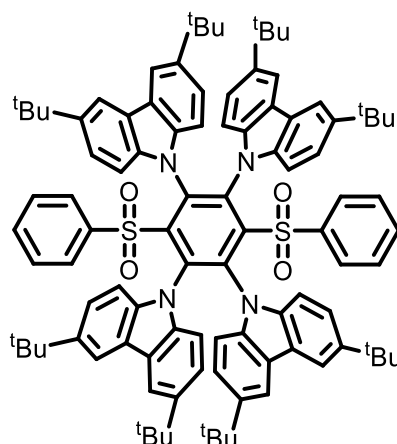
(Perfluoro-1,4-fenylenodisulfonylo)dibenzen (0,430 g; 1 mmol), 9H-karbazol (0,836 g; 5 mmol; 5 equiv.) i węgiel potasu (1,38 g; 10 mmol; 10 equiv.) wymieszano w suchym dimetylosulfotlenku (15 ml) w 140°C. Po 12 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej,

dodano wodę i odsączono powstały osad. Następnie przemyto wodą i wysuszono. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (4:1), otrzymując 0,620 g (61%) jasnożółtego proszku, t.t. > 350°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6,49 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 6,62 – 6,77 (m, 12H, CH_{Ar}); 6,91 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 6,99 (t, 4H, $J = 7,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,09 – 7,15 (m, 6H, CH_{Ar}); 7,16 – 7,21 (m, 6H, CH_{Ar}); 7,33 (d, 4H, $J = 8,2$ Hz, CH_{Ar}); 7,41 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz, CH_{Ar}); 7,51 (d, 4H, $J = 7,6$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 111,70; 111,87; 111,61; 118,92; 119,16; 119,50; 119,90; 120,35; 120,41; 123,30; 123,46; 123,68; 123,84; 124,14; 124,78; 126,67; 127,38; 132,15; 138,69; 138,74; 139,09; 141,22; 142,44.

3.2.41. 9,9',9'',9'''-((1*r*,2*r*,4*r*,5*s*)-3,6-Bis(fenylosulfonyl)benzeno-1,2,4,5-tetraylo)tetrakis(3,6-di-*tert*-butylo-9*H*-karbazol)

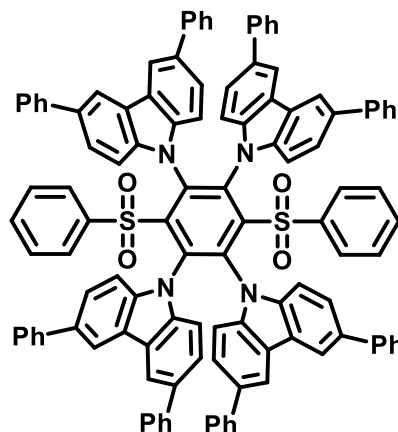


(Perfluoro-1,4-fenylenodisulfonyl)dibenzen (0,430 g; 1 mmol), 3,6-di-*tert*-butylo-9*H*-karbazol (1,40 g; 5 mmol; 5 equiv.) i węgiel potasu (1,38 g; 10 mmol; 10 equiv.) wymieszano w suchym dimetylosulfotlenku (15 ml) w 140°C. Po 12 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano wodę, a powstały osad odsączono i wysuszono. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (1:2), otrzymując 1,145 g (78%) żółtego proszku, t.t. > 350°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1,19 (s, 36H, CH_3); 1,34 (s, 36H, CH_3); 6,46 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 6,65 (d, 4H, $J = 8,7$ Hz, CH_{Ar}); 6,71 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}); 6,75 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 6,82 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}); 6,89 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz, CH_{Ar}); 7,01 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,07 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,11 (d, 4H, $J = 1,8$ Hz, CH_{Ar}); 7,24 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, CH_{Ar}); 7,42 (d, 4H, $J = 1,8$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 31,61; 31,79; 32,01; 34,20; 34,49; 110,95; 111,01; 111,14; 114,40; 114,73; 115,09; 121,17; 121,95; 122,36; 123,55; 123,84; 123,88; 127,00; 127,17; 131,74; 137,68; 138,01; 138,63; 139,91; 141,97; 142,12; 142,72.

3.2.42. 9,9',9'',9'''-((1*r*,2*r*,4*r*,5*s*)-3,6-Bis(fenylosulfonyl)benzeno-1,2,4,5-tetrao)tetrakis(3,6-difenylo-9*H*-karbazol)



(Perfluoro-1,4-fenylenodisulfonyl)dibenzen (0,430 g; 1 mmol), 3,6-difenylo-9*H*-karbazol (1,60 g; 5 mmol; 5 equiv.) i węglan potasu (1,38 g; 10 mmol; 10 equiv.) wymieszano w suchym dimetylosulfotlenku (15 ml) w 140°C. Po 12 godzinach schłodzono do temperatury pokojowej, dodano wodę, powstały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Surowy produkt osadzono na żelu krzemionkowym i oczyszczono za pomocą chromatografii „flash”, dichlorometan/eter naftowy (1:1), otrzymując 0,789 g (49%) pomarańczowego proszku, t.t > 350°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6,65 (t, 2H, $J = 7,9$ Hz, CH_{Ar}); 7,01 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,11 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,18 – 7,24 (m, 6H, CH_{Ar}); 7,27 – 7,35 (m, 24H, CH_{Ar}); 7,36 – 7,48 (m, 20H, CH_{Ar}); 7,49 – 7,55 (m, 10H, CH_{Ar}); 7,65 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}); 7,76 (d, 4H, $J = 1,7$ Hz, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 111,93; 112,37; 112,53; 117,82; 118,23; 118,28; 123,49; 124,23; 124,50; 124,55; 124,67; 124,73; 126,58; 126,68; 126,96; 127,15; 127,26; 127,39; 127,90; 128,57; 128,64; 128,76; 132,62; 134,06; 134,44; 134,69; 139,28; 139,34; 139,38; 139,89; 141,14; 141,36; 141,39; 141,69; 142,88; 145,48; 148,72.

4. Bibliografia

¹ Paisley, N. R.; Tonge, C. M.; Hudson, Z. M. Stimuli-Responsive Thermally Activated Delayed Fluorescence in Polymer Nanoparticles and Thin Films: Applications in Chemical Sensing and Imaging. *Front. Chem.*, **2021**, *9*, 229.

² Brydena, M. A. Zysman-Colman, E. Organic thermally activated delayed fluorescence (TADF) compounds used in photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 7587.

³ Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, P.M. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 915.

⁴ Shi, H.; Jing, W.; Liu, Wu.; Li, Y.; Li, Z.; Qiao, Bo.; Zhao, S.; Xu, Z.; Song, D. Key Factors Governing the External Quantum Efficiency of Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Devices: Evidence from Machine Learning. *ACS Omega*, **2022**, *7*, 7893.

⁵ Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Phys. Rev. B.*, **1999**, *60*, 14422.

⁶ Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y. J.; Seo, J-A.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Chem. Mater.*, **2017**, *5*, 1946.

⁷ Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 2213.

⁸ <https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/001.html>, dostęp 13-06-2023.

⁹ Shin, H.; Lee, J-H.; Moon, C-K.; Huh, J-S.; Sim, B.; Kim, J-J. Sky-Blue Phosphorescent OLEDs with 34.1% External Quantum Efficiency Using a Low Refractive Index Electron Transporting Layer. *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 4920.

¹⁰ Fukagawa, H.; Shimizu, T.; Hanashima, H.; Osada, Y.; Suzuki, M.; Fujikake, H. Highly Efficient and Stable Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Platinum Complexes. *Adv. Mater.*, **2012**, *37*, 5090.

¹¹ Xu, Q-L.; Xiao, L.; Zhang, S.; Jing, Y-M.; Liu, X.; Lu, G-Z.; Zheng, Y-X.; Zuo, J-L. Efficient OLEDs with low efficiency roll-off using iridium complexes possessing good electron mobility. *J. Mater. Chem. C.*, **2015**, *3*, 3694.

¹² Udagawa, K.; Sasabe, H.; Cai, C.; Kido, J. Low-Driving-Voltage Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with External Quantum Efficiency of 30%. *Adv. Mater.*, **2014**, *29*, 5062.

¹³ Takahashi, T.; Shizu, K.; Yasuda, T.; Togashi, K.; Adachi, C. Donor–acceptor-structured 1,4- diazatriphenylene derivatives exhibiting thermally activated delayed fluorescence: design and synthesis, photophysical properties and OLED characteristics. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2014**, *15*, 034202.

¹⁴ Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, **2012**, *492*, 234.

¹⁵ Chatterjee, T.; Wong, K.T. Perspective on Host Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Optical Mater.*, **2018**, *1*, 1800565.

¹⁶ Tsai, W.L.; Huang, M.H.; Lee, W.Kai.; Hsu, Y.J.; Pan, K.C.; Huang, Y.H.; Ting, H.C.; Sarma, M.; Ho, Y.Y.; Hu, H.C.; Chen, C.C.; Lee, M.T.; Wong, K.T.; Wu, C.C. A versatile thermally activated delayed fluorescence emitter for both highly efficient doped and non-doped organic light emitting devices. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 13662.

¹⁷ Wu, T. L.; Huang, M. J.; Lin, C. C.; Huang, P. Y.; Chou T. Y.; Cheng, R.; Lin, H. W.; Liu, R. S. Cheng, C. H. Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off. *Nat. Photonics.*, **2018**, *12*, 235.

¹⁸ Chen, Y.; Zhang, D.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Huang, T.; Liu, Z.; Li, G.; Duan, L. Approaching Nearly 40% External Quantum Efficiency in Organic Light Emitting Diodes Utilizing a Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter with an Extended Linear Donor–Acceptor–Donor Structure. *Adv. Mater.*, **2021**, *44*, 2103293.

¹⁹ Hu, Y.; Miao, J.; Zhong, C.; Zeng, Y.; Gong, S.; Cao, X.; Zhou, X.; Gu.; Yang, C. Peripherally Heavy-Atom-Decorated Strategy Towards High-Performance Pure Green Electroluminescence with External Quantum Efficiency over 40%. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2023**, *19*, e202302478.

²⁰ Zeng, X.; Pan, K-C.; Lee, W-K.; Gong, S.; Ni, F.; Xiao, X.; Zeng, W.; Xiang, Y.; Zhan, L.; Zhang, Y.; Wu, C-C.; Yang, C. High-efficiency pure blue thermally activated delayed fluorescence emitters with a preferentially horizontal emitting dipole orientation via a spiro-linked double D–A molecular architecture. *J. Mater. Chem. C.*, **2019**, *7*, 10851.

²¹ 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*, 4016.

²² Kirch, A.; Gmelch, M.; Reineke, S. Simultaneous Singlet–Singlet and Triplet–Singlet Förster Resonance Energy Transfer from a Single Donor Material. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 310.

-
- ²³ Stevens, B.; Ban, M. I. Pathways of Triplet-Triplet Annihilation in Ethanolic Solutions of Pyrene. *Mol. Cryst.*, **1968**, *4*, 173.
- ²⁴ Luo, Y.; Aziz, H. Correlation Between Triplet-Triplet Annihilation and Electroluminescence Efficiency in Doped Fluorescent Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 1285.
- ²⁵ Li, W.; Liu, D.; Shen, F.; Ma, D.; Wang, Z.; Feng, T.; Xu, Y.; Yang, B.; Ma, Y. A Twisting Donor-Acceptor Molecule with an Intercrossed Excited State for Highly Efficient, Deep-Blue Electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *13*, 2797.
- ²⁶ Li, W.; Pan, Y.; Xiao, R.; Peng, Q.; Zhang, S.; Ma, D.; Li, F.; Shen, F.; Wang, Y.; Yang, B.; Ma, Y. Employing ~100% Excitons in OLEDs by Utilizing a Fluorescent Molecule with Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 1609.
- ²⁷ Liu, T.; Chen, X.; Zhao, J.; Wei, W.; Zhu, Mao.; Wu, W.; Jiao, S.; Liu, Y.; Yang, Z.; Chi, Z. Hybridized local and charge-transfer excited state fluorophores enabling organic light-emitting diodes with record high efficiencies close to 20%. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 5171.
- ²⁸ Helfrich, W.; Schneider, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, *14*, 229.
- ²⁹ Sano, M.; Pope, M.; Kallmann, H. Electroluminescence and Band Gap in Anthracene. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 2920.
- ³⁰ Geffroy, B.; Le Roy, P.; Prat, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym. Int.*, **2006**, *55*, 572.
- ³¹ Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. *Thin Solid Films.*, **1982**, *94*, 171.
- ³² Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
- ³³ Kim, S. K.; L, R.; Kwon, J. H. Technical status of top-emission organic light-emitting diodes. *J. Inf. Disp.*, **2021**, *3*, 115.
- ³⁴ Lee, H.; Lee, J.; Lee, J-I.; Cho, N. S. Improvement of Colour Gamut in Bottom-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Micro-Cavity Structure Embedded Cathodes. *Electronics*, **2018**, *7*, 155.

³⁵ Wu, C. C.; Wu, C. I.; Sturm, J. C.; Kahn, A. Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 1348.

³⁶ Wakimoto T.; Fukuda, Y.; Nagayama, K.; Yokoi, A.; Nakada, H.; Tsuchida, M. Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials. *IEEE Trans. Electron. Devices.*, **1997**, *44*, 8.

³⁷ Choi, H. W.; Kim, S. Y.; Kim, W. K.; Lee, J. L. Enhancement of electron injection in inverted top-emitting organic light-emitting diodes using an insulating magnesium oxide buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 082102.

³⁸ Schmitz, C.; Schmidt, H.W.; Thelakkat, M. Lithium–Quinolate Complexes as Emitter and Interface Materials in Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 3012.

³⁹ Hung, L. S., Tang C. W. Mason, M. G. “Enhanced Electron Injection in Organic Electroluminescence Devices Using an Al/LiF Electrode,” *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 152.

⁴⁰ Jabbour, G. E.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N. Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 1185.

⁴¹ Kang, S. J.; Park, D. S.; Kim, S. Y.; Whang, C. N.; Jeong, K.; Im, S. Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 2581.

⁴² Jhulki, S.; Moorthy, J. N. Small molecular hole-transporting materials (HTMs) in organic light-emitting diodes (OLEDs): structural diversity and classification. *J. Mater. Chem. C.*, **2018**, *6*, 8280.

⁴³ Zhang, X.; Jenekhe, S. A. Electroluminescence of Multicomponent Conjugated Polymers. 1. Roles of Polymer/Polymer Interfaces in Emission Enhancement and Voltage-Tunable Multicolor Emission in Semiconducting Polymer/Polymer Heterojunctions. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2069.

⁴⁴ Antoniadis, H.; Abkowitz, M. A.; Hsieh, B. R. Carrier deep-trapping mobility-lifetime products in poly(*p*-phenylene vinylene). *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65*, 2030.

⁴⁵ Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4556.

⁴⁶ Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat. Photon.*, **2012**, *6*, 253.

⁴⁷ Huang, J.; Su, J.-H.; Tian, H. The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10977.

⁴⁸ Zheng, C.-J.; Zhao, W.-M.; Wang, Z.-Q.; Huang, D.; Ye, J.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S.; Lee, S.-T. Highly efficient non-doped deep-blue organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1560.

⁴⁹ Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, **1989**, *65*, 3610.

⁵⁰ 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*, 2005630.

⁵¹ Shin, H.; H, Y. H.; Kim, H. G.; Kim, R.; Kwon, S. K.; Kim, Y. H.; Kim, J. J. Controlling Horizontal Dipole Orientation and Emission Spectrum of Ir Complexes by Chemical Design of Ancillary Ligands for Efficient Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1808102.

⁵² Chow, P.-K.; Cheng, G.; Tong, G. S. M.; To, W.-P.; Kwong, W.-L.; Low, K.-H.; Kwok, C. C.; Ma, C.; Che, C.-M. Luminescent Pincer Platinum(II) Complexes with Emission Quantum Yields up to Almost Unity: Photophysics, Photoreductive C-C Bond Formation, and Materials Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1.

⁵³ Yang, X.; Guo, H.; Liu, B.; Zhao, J.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wong, W. Y. Diarylboron-Based Asymmetric Red-Emitting Ir(III) Complex for Solution-Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode with External Quantum Efficiency above 28%. *Adv. Sci.*, **2018**, *5*, 1701067.

⁵⁴ Lin, T. A.; Chatterjee, T.; Tsai, W. L.; Lee, W. K.; Wu, M. J.; Jiao, M.; Pan, K. C.; Yi, C. L.; Chung, C. L.; Wong, K. T.; Wu, C. C. Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid. *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 6976.

⁵⁵ Zhang, Y. L.; Ran, Q.; Wang, Q.; Liu, Y.; Hänisch, C.; Reineke, S.; Fan, J.; Liao, L. S. High-Efficiency Red Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Close to 30% Based on a Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1902368.

⁵⁶ Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on Electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 4.

-
- ⁵⁷ Lee, J.; Lee, J. I.; Lee, J. Y.; Chu, H. Y. Enhanced efficiency and reduced roll-off in blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes with a mixed host structure. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 193305.
- ⁵⁸ Schaer, M.; Nüesch, F.; Berner, D.; Leo, W.; Zuppiroli, L. Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 116.
- ⁵⁹ So, F.; Kondakov, D. Degradation Mechanisms in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3762.
- ⁶⁰ Mu, H.; Shen, H.; Klotzkin, D. Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq₃/Al organic luminescent diodes. *Sol. -Stat. Elect.*, **2004**, *48*, 2085.
- ⁶¹ Silvestre, G. C. M.; Johnson, M. T.; Giraldo, A.; Shannon, J. M. Light degradation and voltage drift in polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 1619.
- ⁶² Nakanotani, H.; Masui, K.; Nishide, J.; Shibata, T.; Adachi, C. Promising operational stability of high-efficiency organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2127.
- ⁶³ Sandanayaka, A. S. D.; Matsushima, T.; Adachi, C. Degradation Mechanisms of Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *J. Phys. Chem. C.*, **2015**, *42*, 23845.
- ⁶⁴ Kondakov, D. Y.; Lenhart, W. C.; Nichols, W. F. Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products. *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 024512.
- ⁶⁵ Hirata, S.; Sakai, Y.; Masui, K.; Tanaka, H.; Lee, S. Y.; Nomura, H.; Nakamura, N.; Yasumatsu, M.; Nakanotani, H.; Zhang, Q.; Shizu, K.; Miyazaki, H.; Adachi, C. Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nat. Mater.*, **2015**, *14*, 330.
- ⁶⁶ Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nat. Photonics.*, **2014**, *8*, 326.
- ⁶⁷ Volz, D. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays. *J. Photonics Energy*, **2016**, *2*, 020901.

⁶⁸ Lee, I.; Lee, J. Y. Molecular design of deep blue fluorescent emitters with 20% external quantum efficiency and narrow emission spectrum. *Org. Electron.*, **2016**, *29*, 160.

⁶⁹ Song, W.; Lee, I.; Lee, J. Y. Host Engineering for High Quantum Efficiency Blue and White Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 4358.

⁷⁰ Lee, I. H.; Song, W.; Lee, J. Y.; Hwang, S.-H. High efficiency blue fluorescent organic light-emitting diodes using a conventional blue fluorescent emitter. *J. Mater. Chem. C.*, **2015**, *3*, 8834.

⁷¹ Liu, M.; Seino, Y.; Chen, D.; Inomata, S.; Su, S.-J.; Sasabe, H.; Kido, J. Blue thermally activated delayed fluorescence materials based on bis(phenylsulfonyl)benzene derivatives. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 16353.

⁷² Serevičius, T.; Skaisgiris, R.; Dodonova, J.; Jagintavičius, L.; Banevičius, D.; Kazlauskas, K.; Tumkevičius, S.; Juršėnas, S. Achieving Submicrosecond Thermally Activated Delayed Fluorescence Lifetime and Highly Efficient Electroluminescence by Fine – Tuning of the Phenoxazine – Pyrimidine Structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 10727.

⁷³ 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*, 1765.

⁷⁴ Meng, G.; Dai, H.; Wang, Q.; Zhou, J.; Fan, T.; Zeng, X.; Wang, X.; Zhang, Y.; Yang, D.; Ma, D.; Zhang, D.; Duan, L. High-efficiency and stable short-delayed fluorescence emitters with hybrid long- and short-range charge-transfer excitations. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2394.

⁷⁵ Cho, Y. J.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. High Efficiency in a Solution Processed Thermally Activated Delayed-Fluorescence Device Using a Delayed-Fluorescence Emitting Material with Improved Solubility. *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 6642.

⁷⁶ Zhang, D.; Cai, M.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Duan, L. Sterically shielded blue thermally activated delayed fluorescence emitters with improved efficiency and stability. *Mater. Horiz.*, **2016**, *3*, 145.

⁷⁷ Lee, D. R.; Choi, J. M.; Lee, C. W.; Lee, J. Y. Ideal Molecular Design of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter for High Efficiency, Small Singlet-Triplet Energy Splitting, Low Efficiency

Roll-Off, and Long Lifetime. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 23190.

⁷⁸ Sato, K.; Shizu, K.; Yoshimura, K.; Kawada, A.; Miyazaki, H.; Adachi, C. Organic Luminescent Molecule with Energetically Equivalent Singlet and Triplet Excited States for Organic LightEmitting Diodes. *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *110*, 247401.

⁷⁹ Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Nomura, H.; Adachi, C. High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules. *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, *101*, 093306.

⁸⁰ Mayr, C.; Lee, S. Y.; Schmidt, T. D.; Yasuda, T.; Adachi, C.; Brütting, W. Efficiency Enhancement of Organic Light-Emitting Diodes Incorporating a Highly Oriented Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 5232.

⁸¹ Serevicius, T.; Nakagawa, T.; Kuo, M.-C.; Cheng, S.-H.; Wong, K.-T.; Chang, C.-H.; Kwong, R. C.; Xia, S.; Adachi, C. Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole-triazine derivative. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 15850.

⁸² Cho, Y. J.; Jeon, S. K.; Chin, B. D.; Yu, E.; Lee, J. Y. The Design of Dual Emitting Cores for Green Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 5201.

⁸³ Kim, M.; Jeon, S. K.; Hwang, S.-H.; Lee, S.-s.; Yu, E.; Lee, J. Y. Highly efficient and color tunable thermally activated delayed fluorescent emitters using a "twin emitter" molecular design. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 339.

⁸⁴ 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*, 2777.

⁸⁵ 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. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 13581.

⁸⁶ Tsang, D. P.; Adachi, C. Operational stability enhancement in organic light-emitting diodes with ultrathin Liq interlayers. *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 22463.

⁸⁷ Nakanotani, H.; Masui, K.; Nishide, J.; Shibata, T.; Adachi, C. Promising operational stability of high-efficiency organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence. *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 2127.

⁸⁸ Chan, C.-Y.; Tanaka, M.; Nakanotani, H.; Adachi, C. Efficient and stable sky-blue delayed fluorescence organic light-emitting diodes with CIE y below 0.4. *Nature Commun.* **2018**, *9*, 5036.

⁸⁹ Cho, Y. J.; Jeon, S. K.; Lee, J. Y. Molecular Engineering of High Efficiency and Long Lifetime Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters for Vacuum and Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.*, **2016**, *4*, 688.

⁹⁰ Zhang, D.; Cai, M.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Duan, L. Sterically shielded blue thermally activated delayed fluorescence emitters with improved efficiency and stability. *Mater. Horiz.*, **2016**, *3*, 145.

⁹¹ Kim, M.; Jeon, S. K.; Hwang, S.-H.; Lee, J. Y. Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **2015**, *15*, 2515.

⁹² Li, Y.; Wang, Z.; Li, X.; Xie, G.; Chen, D.; Wang, Y.-F.; Lo, C.-C.; Lien, A.; Peng, J.; Cao, Y.; Su, S.-J. Highly Efficient Spiro[fluorene-9,9'-thioxanthene] Core Derived Blue Emitters and Fluorescent/Phosphorescent Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 1100.

⁹³ Hsu, F.-M.; Chien, C.-H.; Hsieh, Y.-J.; Wu, C.-H.; Shu, C.-F.; Liub, S.-W.; Chen, C.-T. Highly efficient red electrophosphorescent device incorporating a bipolar triphenylamine/bisphenylsulfonyl-substituted fluorene hybrid as the host. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 8002.

⁹⁴ Tsai, M. H.; Hong, Y. H.; Chang, C. H.; Su, H. C.; Wu, C. C.; Matoliukstyte, A.; Simokaitiene, J.; Grigalevicius, S.; Grazulevicius, J. V.; Hsu, C. P. 3-(9-Carbazolyl)carbazoles and 3,6-Di(9-carbazolyl)carbazoles as Effective Host Materials for Efficient Blue Organic Electrophosphorescence. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 862.

⁹⁵ Kim, S.-J.; Leroy, J.; Zuniga, C.; Zhang, Y.; Zhu, L.; Sears, J.S.; Barlow, S.; Brédas, J.-L.; Marder, S.R.; Kippelen, B. High-efficiency blue-green electrophosphorescent light-emitting devices using a bis-sulfone as host in the emitting layer. *Org. Electron.*, **2011**, *12*, 1341.

⁹⁶ Sasabe, H.; Seino, Y.; Kimura, M.; Kido, J. A *m*-Terphenyl-Modified Sulfone Derivative as a Host Material for High-Efficiency Blue and Green Phosphorescent OLEDs. *Chem. Mater.*, **2012**, *8*, 1404.

⁹⁷ Zheng, C.-J.; Wang, J.; Ye, J.; Lo, M.-F.; Liu, X.-K.; Fung, M.-K.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S. Novel Efficient Blue Fluorophors with Small Singlet-Triplet Splitting: Hosts for Highly Efficient Fluorescence and Phosphorescence Hybrid WOLEDs with Simplified Structure. *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 2205.

⁹⁸ Di, Z.; Tingting, Y.; Zhengqin, W.; Huixia, X.; Hua, W.; Junsheng, Y.; Bingshe, X. Photoelectric properties of host materials based on diphenyl sulfone as acceptor and the performances in green phosphorescent OLEDs. *Opt. Mater.*, **2020**, *109*, 110313.

⁹⁹ Huang, T.-H.; Whang, W.-T.; Shen, J.-Y.; Wen, Y.-S.; Lin, J.-T.; Ke, T.-H.; Chen, L.-Y.; Wu, C.-C. Dibenzothiophene/Oxide and Quinoxaline/Pyrazine Derivatives Serving as Electron-Transport Materials. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 1449.

¹⁰⁰ Jeon, S. O.; Earmme, T.; Jenekhe, S.A. New sulfone-based electron-transport materials with high triplet energy for highly efficient blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C.*, **2014**, *2*, 10129.

¹⁰¹ Christensen, P. R.; Nagle, J. K.; Bhatti, A.; Wolf, M. O. Enhanced Photoluminescence of Sulfur-Bridged Organic Chromophores. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *22*, 8109.

¹⁰² Monçalves, M.; Rampon, D. D. S.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S.; Silveira, C. D. C. Divinyl sulfides/sulfones-based D- π -A- π -D dyes as efficient non-aromatic bridges for π -conjugated compounds. *Dyes Pigm.*, **2014**, *102*, 71.

-
- ¹⁰³ Tonge, C.M.; Zeng, J.; Zhao, Z.; Zhong, B.T.; Hudson, Z.M. Bis(hexamethylazatriangulene)sulfone: a high-stability deep blue-violet fluorophore with 100% quantum yield and CIE_y < 0.07. *J. Mater. Chem. C.*, **2020**, *8*, 5150.
- ¹⁰⁴ Huang, T-H.; Jiann, T.L.; Chen L-Y.; Lin, Y-T.; Wu, C-C. Dipolar Dibenzothiophene S,S-Dioxide Derivatives Containing Diarylamine: Materials for Single-Layer Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 602.
- ¹⁰⁵ Lin, L-B.; Young, R. H.; Mason, M. G.; Jenekhe, S. A.; Borsenberger, P. M. Transient photocurrents across organic–organic interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*, 864.
- ¹⁰⁶ Ye, J. Chen, Z.; Fung, M-K.; Zheng, C.; Ou, X.; Zhang, X.; Yuan, Y.; Lee, C-S. Carbazole/Sulfone Hybrid D- π -A-Structured Bipolar Fluorophores for High-Efficiency Blue-Violet Electroluminescence. *Chem. Mater.*, **2013**, *13*, 2630.
- ¹⁰⁷ Zhang, Q.; Li, Jie.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, Hiroshi.; Adachi, C. Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *36*, 14706.
- ¹⁰⁸ Zhang, Q.; Li, Bo.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature Photon.*, **2014**, *8*, 326.
- ¹⁰⁹ Zhang, Di.; Weil, H.; Wang, Y.; Dai, G.; Zhao, X. Synthesis and Properties of Ipsilateral Double Substituted Diphenylsulfone Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials. *Dyes Pigm.*, **2020**, *174*, 108028.
- ¹¹⁰ Xia, G.; Qu, C.; Zhu, Y.; Ye, J.; Ye, K.; Zhang, Z.; Wang, Y. A TADF Emitter Featuring Linearly Arranged Spiro-Donor and Spiro-Acceptor Groups: Efficient Nondoped and Doped Deep-Blue OLEDs with CIE_y < 0.1. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 9598.
- ¹¹¹ Zeng, X.; Pan, K-C.; Lee, W-K.; Gong, S.; Ni, F.; Xiao, X.; Zeng, W.; Xiang, Y.; Zhan, L.; Zhang, Y.; Wu C-C.; Yang, C. High-Efficiency Pure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters with Preferentially Horizontal Emitting Dipole Orientation via a Spiro-linked Double D-A Molecular Architecture. *J. Mater. Chem. C.*, **2019**, *7*, 10851.
- ¹¹² Zhan, L.; Chen, Z.; Gong, S.; Xiang, Y.; Ni, F.; Zeng, X.; Xie, G.; Yang, C. A Simple Organic Molecule Realizing Simultaneous TADF, RTP, AIE and Mechanoluminescence: Understanding the Mechanism Behind the Multifunctional Emitter. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *49*, 17651.
- ¹¹³ Xu, S.; Liu, T.; Mu, Y.; Wang, Y-F.; Chi, Z.; Lo, C-C.; Liu, S.; Zhang, Y.; Lien, A.; Xu, Jiarui. An Organic Molecule with Asymmetric Structure Exhibiting Aggregation-Induced

Emission, Delayed Fluorescence, and Mechanoluminescence. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1.

¹¹⁴ Guo, R.; Leng, P.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Lv, X.; Sun, S.; Ye, S.; Duan, Y.; Wang, L. Donor engineering for diphenylsulfone derivatives with both thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission properties. *Dyes Pigm.*, **2021**, *184*, 108871.

¹¹⁵ Zak, M.; Liederer, B.M.; Sampath, D.; Yuen, P.; Bair, K.W.; Baumeister, T.; Buckmelter, A.J.; Clodfelter, K.H.; Cheng, E.; Crocker, L.; Fu, B.; Han, B.; Li, G.; Ho, Y.-C.; Lin, J.; Liu, X.; Ly, J.; O'Brien, T.; Reynolds, D.J.; Skelton, N.; Smith, C.C.; Tay, S.; Wang, W.; Wang, Z.; Xiao, Y.; Zhang, L.; Zhao, G.; Zheng, X.; Dragovich, P.S. Identification of nicotinamide phosphoribosyltransferase (NAMPT) inhibitors with no evidence of CYP3A4 time-dependent inhibition and improved aqueous solubility. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2015**, *25*, 529.

¹¹⁶ Liu, Y.; Kim, J.; Seo, H.; Park, S.; Chae, J. Copper(II)-Catalyzed Single-Step Synthesis of Aryl Thiols from Aryl Halides and 1,2-Ethanedithiol. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2205.

¹¹⁷ Lee, C-F. Copper-catalyzed cross-coupling reaction of thiols with aryl halides. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2019**, *7*, 1.

¹¹⁸ Okauchi, T.; Kuramoto, K.; Kitamura, M. Facile Preparation of Aryl Sulfides Using Palladium Catalysis under Mild Conditions. *Synlett.*, **2010**, *19*, 2891.

¹¹⁹ Khodaei, M.M.; Bahrami, K.; Karimi, A. H₂O₂/Tf₂O System: An Efficient Oxidizing Reagent for Selective Oxidation of Sulfanes. *Synthesis*, **2008**, *11*, 1682.

¹²⁰ Okada, T.; Matsumuro, H.; Kitagawa, S.; Iwai, T.; Yamazaki, K.; Kinoshita, Y.; Kimura, Y.; Kiriara, M. A catalyst-free oxidation of sulfides with sodium hypochlorite pentahydrate crystals in an aqueous acetonitrile solution selectively produces the corresponding sulfoxides in high yields in an environmentally benign fashion. *Synlett*, **2015**, *26*, 2547.

¹²¹ Kim, S.S.; Nehru, K.; Kim, S.S.; Kim, D.W.; Jung, H.C. A Mild and Highly Efficient Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Periodic Acid Catalyzed by FeCl₃. *Synthesis*, **2002**, *17*, 2484.

¹²² Guo, X.; Sun, X.; Jiang, M.; Zhao, Y. Switchable Synthesis of Sulfoxides, Sulfones and Thiosulfonates through Selectfluor-Promoted Oxidation with H₂O as O-Source. *Synthesis*, **2022**, *54*, 1996.

¹²³ Magre, M.; Cornella, J. Redox-Neutral Organometallic Elementary Steps at Bismuth: Catalytic Synthesis of Aryl Sulfonyl Fluorides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *51*, 21497.

-
- ¹²⁴ Wei, Z.; Zhang, K.; Kim, C.K.; Tan, S.; Wang, S.; Wang, L.; Li, Jun.; Wang, Y. Stimuli-responsive cyclometalated platinum complex bearing bent molecular geometry for highly efficient solution-processable OLEDs. *Chinese Chem. Lett.*, **2021**, *1*, 493.
- ¹²⁵ Dias, F. B.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5*, 012001.
- ¹²⁶ Masui, K.; Nakanotani, H. Adachi, C. Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. *Org. Electron.* **2013**, *11*, 2721.
- ¹²⁷ Pluczyk, S.; Vasylieva, M.; Data, P. Using Cyclic Voltammetry, UV-Vis-NIR, and EPR Spectroelectrochemistry to Analyze Organic Compounds. *J. Vis. Exp.* **2018**, 140, e56656.
- ¹²⁸ Lee, J.; Shizu, K.; Tanaka, H.; Nomura, H.; Yasuda, T.; Adachi, C. Oxadiazole- and triazole-based highly-efficient thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, *1*, 4599.
- ¹²⁹ Huang, R.; Avo, J.; Northey, T.; Channing-Pearce, E.; dos Santos, P. L.; Ward, J. S.; Data, P.; Etherington, M. K.; Fox, M. A.; Penfold, T. J.; Berberan-Santos, M. N.; Lima, J. C.; Bryce, M. R.; Dias, F. B. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 6269.
- ¹³⁰ Tsai, M. H.; Ke, T. H.; Lin, H. W.; Wu, C. C.; Chiu, S. F.; Fang, F. C.; Liao, Y. L.; Wong, K. T.; Chen, Y. H.; Wu, C. I. Triphenylsilyl- and Trityl-Substituted Carbazole-Based Host Materials for Blue Electrophosphorescence *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 567.
- ¹³¹ Tang, X.; Cui, L-S.; Li, H-C.; Gillett, A. J.; Auras, F.; Qu, Y-K.; Zhong, C.; Jones, S.T.E.; Jiang, Z-Q.; Friend, R. H.; Liao, L-S. Highly efficient luminescence from space-confined charge-transfer emitters. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1332.
- ¹³² Aizawa, N.; Pu, Y-J.; Harabuchi, Yu.; Nihonyanagi, A.; Ibuka, R.; Inuzuka, H.; Dhara, B.; Koyama, Y.; Nakayama, K.; Maeda, S.; Araoka, F.; Miyajima, D. Delayed fluorescence from inverted singlet and triplet excited states. *Nature*, **2022**, *609*, 502.
- ¹³³ Zhang, Y.; Zhang, D.; Cai, M; Li, Y.; Zhang, D.; Qiu, Y.; Duan, L. Towards highly efficient red thermally activated delayed fluorescence materials by the control of intramolecular π - π stacking interactions. *Nanotechnology*, **2016**, *27*, 094001.
- ¹³⁴ Liu, Y.; Nishiura, M.; Wang, Y. Hou, Z. π -Conjugated Aromatic Enynes as a Single-Emitting Component for White Electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5592.
- ¹³⁵ Zhang, Y-L.; Ran, Q.; Wang, Q.; Tian, Q-S.; Kong, F-C.; Fan, J.; Liao, L-S. High-performance sky-blue phosphorescent organic light-emitting diodes employing wide-bandgap

bipolar host materials with thermally activated delayed fluorescence characteristics. *Org. Electron.*, **2020**, *81*, 105660.

¹³⁶ Van der Walt, M.M.; Terre'Blanche, G.; Lourens, A.C.U.; Petzer, A.; Petzer, J.P. Sulfanylphthalonitrile analogues as selective and potent inhibitors of monoamine oxidase B. *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **2012**, *24*, 7367.

¹³⁷ Kibriya, G.; Mondal, S.; Hajra, A. Visible-Light-Mediated Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Sulfides via Oxidative Coupling of Arylhydrazine with Thiol. *Org. Lett.*, **2018**, *23*, 7740.

¹³⁸ Grady, B. J.; Dittmer, D. C. Reaction of perfluoroaryl halides with reduced species of sulfur dioxide (HSO_2^- , SO_2^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$). *J. Fluor. Chem.*, **1990**, *2*, 151.