

## Streszczenie pracy doktorskiej

Mateusz Marcin Urban

Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

### *Synteza oraz właściwości luminescencyjne związków kompleksowych boru o usztywnionej strukturze do zastosowania w optoelektronice*

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy syntezy oraz badania właściwości nowych boroorganicznych związków kompleksowych, charakteryzujących się sztywną strukturą. W pracy zostały przeanalizowane trzy sposoby usztywnienia struktury. Pierwszy dotyczył modyfikacji struktury liganda poprzez zastosowanie budowy typu *ladder-type* (**P1**). Następnie usztywnieniu zostały poddane podstawniki przy atomie boru (**P2**). W ostatnim podejściu został przebadany wpływ konformacji cząsteczki na podstawie częściowo usztywnionych diborowych kompleksów opartych na rdzeniu 2,2'-bifenylu (**P3**).

W pierwszej części pracy przedstawione są barwniki nazwane bis(boranilami) bazujące na ditopowym, czterokleszczowym ligandzie z rodziny zasad Schiffa (1,5-dihydroksy-2,6-bis(*N*-fenyloiminometyleno)naftalen). Synteza kompleksów została przeprowadzona w 5–6 etapowej procedurze z wysokimi wydajnościami z użyciem 1,5-dihydroksynaftalenu jako łatwo dostępnego substratu. Otrzymane kompleksy charakteryzowały się wysokimi wydajnościami kwantowymi fluorescencji, osiągającymi nawet 83%, co jest wartością wielokrotnie wyższą niż w przypadku innych boranili. Wydłużenie sprzężenia  $\pi$ -elektronowego chromoforu poskutkowało batochromowym przesunięciem pasm absorpcji oraz emisji w stosunku do mono-boranili. Właściwości optyczne kompleksów zostały zmodyfikowane przez podstawienie liganda grupami  $\text{NO}_2$  oraz  $\text{NEt}_2$ . Ponadto, bis(boranile) cechowały się bardzo dobrą odpornością na hydrolizę oraz znaczną trwałością termiczną.

Następnie przedstawiona została synteza oraz badania serii ośmiu kompleksów 9-borafluorenu z różnymi ligandami. W tych układach sztywność układu boroorganicznego została zwiększona przez połączenie grup fenyłowych mostkiem. Poskutkowało to poprawą właściwości termicznych oraz odporności chemicznej wszystkich kompleksów. W przypadku kompleksów 8-hydroksychinoliny, w których utworzony przez atomy OBN pierścień był pięcioczłonowy, wydajność kwantowa fluorescencji uległa poprawie. Odmienna sytuacja została zaobserwowana w przypadku kompleksów z ligandami tworzącymi sześcioczłonowy pierścień OBN. Ze względu na płaską geometrię, borafluoren stanowi mniejszą zawadę steryczną niż układ  $\text{BPh}_2$ . W związku z tym struktury kompleksów podatne są na odkształcenia pierścienia OBN oraz na wzajemne poruszanie się płaszczyzn tworzonych przez rdzeń

borafloorenu oraz ligand. Poskutkowało to nieznacznym batochromowym przesunięciem pasm emisji oraz obniżeniem wydajności kwantowej, w stosunku do analogicznych kompleksów z ugrupowaniem BPh<sub>2</sub>. Zbadana została też luminescencja kompleksów w ciele stałym. Zgodnie z obliczeniami DFT orbital HOMO zlokalizowany jest na borafloorenie, jednak eksperymentalnie obserwowane jest przejście elektronowe typu  $\pi$ - $\pi^*$  pomiędzy orbitalami HOMO-1 i LUMO zlokalizowanymi na ligandzie. Dodatkowo wykazano, że kompleksy borafloorenu stanowią obiecujące materiały do transportu elektronów, jako że według przeprowadzonych obliczeń teoretycznych powinny wykazywać znacząco wyższe mobilności elektronów niż ich analogi z BPh<sub>2</sub>.

W ostatniej części, na przykładzie kompleksów bis(8-oxychinolinowych) opartych na rdzeniu 2,2'-bifenylu wykazano, że fluorescencja kompleksów boroorganicznych nie jest zależna tylko od ich chemicznej struktury, ale także od konformacji cząsteczki. Związek bazujący na niepodstawionym 2,2'-bifenylu występował w postaci charakterystycznej struktury, w której występowało silne oddziaływanie typu  $\pi$ - $\pi^*$  pomiędzy ligandami. Jego analog oparty na perfluorowanym rdzeniu bifenylovym wykazywał izomerię konformacyjną. Dwie główne formy (*syn* oraz *anti*) występowały jednocześnie w roztworze, a ich stosunek zależał od polarności rozpuszczalnika. Obserwowane formy są izomerami powstałymi w wyniku rotacji wokół centralnego wiązania C-C w rdzeniu bifenyłu. Forma *syn* jest geometrycznym analogiem struktury zaobserwowanej dla związku z niepodstawionym rdzeniem i występuje jako główna w rozpuszczalnikach polarnych (MeCN). Konformer *anti*, faworyzowany w niepolarnych rozpuszczalnikach (benzen), posiadał ligandy ustawione po przeciwnych stronach cząsteczki, które nie oddziaływały ze sobą bezpośrednio. Właściwości optyczne związku silnie zależały od jego konformacji. Forma *anti* była silnie luminescencyjna, natomiast w przypadku rotameru *syn* zaobserwowano wygaszenie fluorescencji.

Publikacje naukowe stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej:

- P1.** M. Urban, K. Durka,\* P. Jankowski, J. Serwatowski, S. Luliński,\* „*Highly Fluorescent Red-Light Emitting Bis(Boranils) Based on Naphthalene Backbone*” *J. Org. Chem.* **2017**, 82 (15), 8234–8241. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01001>.
- P2.** M. Urban,\* K. Durka,\* P. Górka, G. Wiosna-Sałyga, K. Nawara, P. Jankowski, S. Luliński, „*The effect of locking  $\pi$ -conjugation in organoboron moieties in the structures of luminescent tetracoordinate boron complexes*”, *Dalton Transactions* 2019, <https://doi.org/10.1039/C9DT01332F>
- P3.** M. Urban, P. Górka, Nawara, K. Woźniak, K. Durka,\* S. Luliński,\* „*The Effect of Conformational Isomerism on the Optical Properties of Bis(8-Oxyquinolato) Diboron Complexes with a 2,2'-Biphenyl Backbone*” *Dalton Transactions* **2018**, 47 (44), 15670–15684. <https://doi.org/10.1039/C8DT03197E>.

Słowa kluczowe: bor, związki kompleksowe, sztywne, fluorescencja, OLED