

Lider XI projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

Kierownik: dr Marcin Lindner

Beneficjent: Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

Numer umowy (Project no): LIDER/21/0077/L-11/19/NCBR/2020

Tytuł projektu (Project title):

„Synteza nowej klasy emiterów organicznych dla materiałów TADF OLED opartych na zakrzywionych fragmentach nanografenowych”

“Synthesis of novel class of organic emitters for TADF OLED materials embracing curved nanographene fragment”

Kwota dofinansowania (Financial resources): 1 369 062, 50 PLN

Czas realizacji projektu (Duration of the project): 01.01. 2021 – 04.01.2024

Cel projektu:

Głównym celem projektu jest opracowanie wydajnej i niedrogiej metodologii syntezy nanografenów. Ponadto, duży nacisk zostanie położony na zbadanie korelacji między strukturami elektronowymi nanografenów, a ich właściwościami fotofizycznymi, stosując podejście teoretyczne (obliczenia DFT), jak i eksperymentalne (NMR, UV-vis-NIR, emisja, CV). Następnie zostaną przeprowadzone zaawansowane pomiary fotofizyczne w niskiej temperaturze, by zidentyfikować związki o najwyższej fotoaktywności zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Ostatnim z podejmowanych zadań, będzie budowa urządzeń TADF OLED zawierających emitery nanografenowe i określenie ich wydajności oraz stabilności.

The aim of the project:

The main goal of the project is to develop an efficient and inexpensive methodology for nanographenes synthesis. In addition, great emphasis will be put on studying the correlation between electronic structure of nanographenes and their photophysical properties, using theoretical (DFT calculations) as well as experimental (NMR, UV-vis-NIR, emission, CV) approaches. Advanced low temperature photophysical measurements will be then



Rzeczpospolita
Polska



LIDER

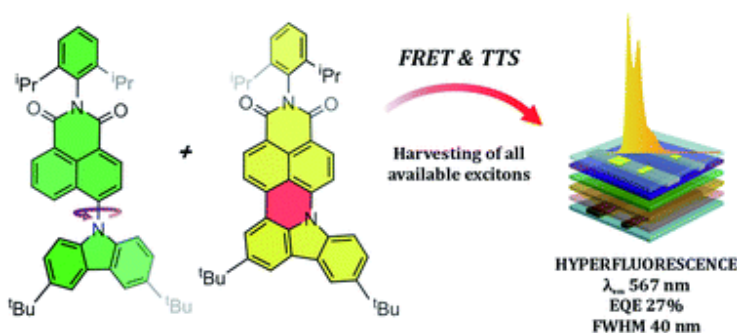


performed to identify compounds with the highest photoactivity in both solution and solid state. Nanographenes will be employed in ultimate task to fabricate TADF OLED devices and identify their emissive throughput and stability.

Rezultaty naukowe projektu Lider XI (publikacje oraz zgłoszenia patentowe):

- 1) Bartkowski, K., Zimmermann Crocomo, P., Kochman, M.A., Kumar, D., Kubas, A., Data, P.,
*Lindner, M. *Chemical Science* **2022**, 3, 10119-10128

“Tandem rigidification and π -extension as a key tool for the development of a narrow linewidth yellow hyperfluorescent OLED system.” <https://doi.org/10.1039/D2SC03342A>



W publikacji opisano metodologię syntezy nanografenu zawierającego defekt sześcienny wytworzony w wyniku intermolekularnej, tandemowej reakcji pomiędzy dibromo-NMI oraz karbazolem katalizowanej kompleksem palladu. Zestawienie tego układu ze jego strukturalnym analogiem a więc barwnikiem posiadującym nie w pełni sprzężoną strukturę (brak dodatkowego wiązania C-C) pozwoliło, po raz pierwszy, na opracowanie systematycznej strategii, która łączy zarówno transfer energii rezonansu Förstera (FRET), jak i przejścia elektronowego z tryplet do singletu (TTS) jako uzupełniających mechanizmów efektywnego transferu ekscytonów dla czwartej generacji emiterów HF OLED. Zaawansowane badania fotofizyczne i charakterystyka demonstratorów urządzeń OLED, dowiodły, iż tak zaprojektowany układ emiterów o właściwym dopasowaniu energii stanów wzbudzonych okazał się być najefektywniejszym jak dotąd emiterem światła żółtego (PLQY 100%) HF OLED (EQE 27%) z wąskim pasmem emisji (40 nm), co jest szczególnie istotne z punktu widzenia przyszłych aplikacji.



Rzeczpospolita
Polska

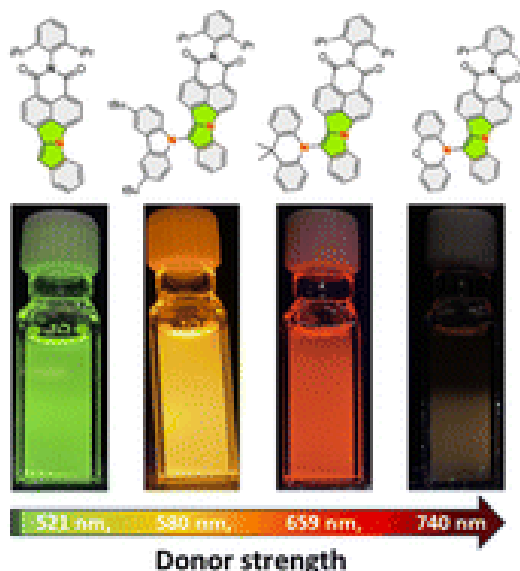
NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

LIDER



- 2) Bartkowski, K. Guta, A. Maulidius, T. Zysman-Colman, E., *Lindner, M. *Org. Chem. Front.* 2024, 11, 755-760

“Using pyrrolizine-fused bipolar PAHs as a new strategy towards efficient red and NIR emissive dyes” <https://doi.org/10.1039/D3QO01914D>



Otrzymano układ w którym NMI jest całkowicie sprzężony z pirolizyną. Taki bipolarny rdzeń molekularny, został skutecznie zsyntetyzowany poprzez kaskadę reakcji (typu one-pot) Suzukiego/odbezpieczenie grupy Boc/aminowanie Buchwalda-Hartwiga. Łatwa post-funkcjonalizacja wolnej pozycji β -heterocyklu z aromatycznymi aminami jako podjednostkami donorowymi doprowadziła do zestawu otrzymania zestawu 3 barwników. Efektywne zwężenie przerwy HOMO–LUMO, wraz z jej regulacją poprzez zmianę oraz stabilizację sprzężenia π w rdzeniu pirolizyna–NMI, pozwoliło na uzyskanie niskocząsteczkowych emiterów światła czerwonego (PLQY = 35%) oraz podczerwonego (PLQY = 7%) nie tylko w roztworze ($\sim$ 650/740 nm), ale także w stanie stałym ($\sim$ 640/700 nm).

- 3) Govindharaj, P., Wierzba, A.J., Kęska, K., Kochman, M.A., Wiosna-Sałyga, G., Kubas, A., Data, P., *Lindner, M. *ACS Appl. Mat. Inter.* 2024, 16, 18, 23654–23667



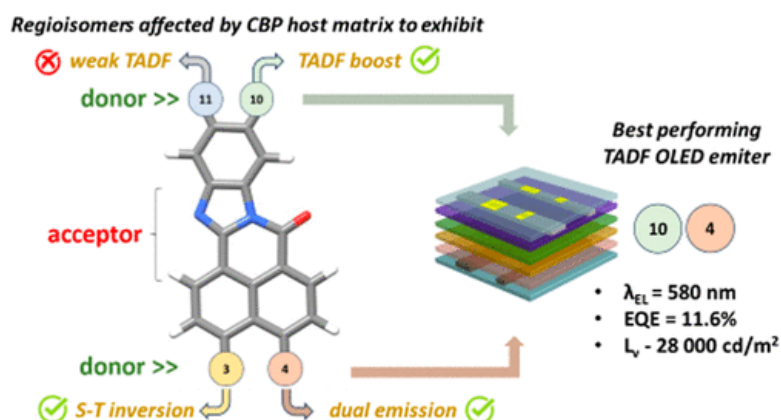
Rzeczpospolita
Polska

NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

LIDER



“Regioisomerism vs Conformation: Impact of Molecular Design on the Emission Pathway in Organic Light-Emitting Device Emitters” <https://doi.org/10.1021/acsami.3c19212>



Pomimo opublikowania wielu nowych motywów strukturalnych jako emiterów TADF do zastosowań OLED, natura ich interakcji z cząsteczką gospodarza w warstwie emisyjnej urządzeń oraz ich wpływ na obserwowane wyniki fotofizyczne pozostaje niejasny. W związku z tym kandydat zdecydował się zająć tym problemem, prezentując po raz pierwszy badania nad maksymalnie czterema regioizomerami posiadającymi strukturę elektronową typu donor-akceptor-donor opartą na niesymetrycznym szkielecie naftaleno-benzimidazolowym (NBI), wyposażonych w różne jednostki donorowe, które charakteryzowały się wyraźną labilnością konformacyjną. Obliczenia kwantowo-mechaniczne pozwoliły na zidentyfikowanie najkorzystniejszych konformacji przyjmowanych przez grupy bogate w elektrony w całej puli regioizomerów. Następnie porównano je ze zmianami konformacyjnymi spowodowanymi interakcją emitera z cząsteczką gospodarza zarówno zeonexu i 4,4'-bis(N-karbazolyl)-1,1'-bifenyłu (CBP), a korelacja z obserwowanymi właściwościami fotofizycznymi była monitorowana za pomocą widm absorpcji UV-vis i fotoluminescencji w stanie stacjonarnym, w połączeniu z technikami spektroskopii czasowo-rozdzielczej. Stwierdzono, że cząsteczka gospodarza CBP ma znaczący wpływ na zmianę konformacyjną regioizomerów. Główny wpływ CBP jest obserwowany w stanie T_1 , a nie w stanie S_1 , co jest wyraźnie widoczne w profilu emisji, prowadząc do pojawienia się unikalnych mechanizmów emisji TADF (Rys. 9). Kolejno inwersja S–T została wykryta w zestawach barwników połączonych z iminodibenzylem - IDB (podstawienie w pozycjach



Rzeczpospolita
Polska

NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

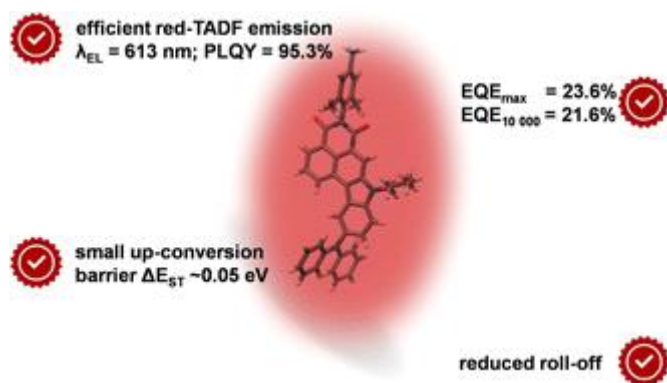
LIDER



3,11; 4,10) oraz tBuCz (3,10; 4,10), choć inwersja energii nie jest tak wyraźna ($<-0,20$), jak dla wcześniejszych barwników. Najlepsze z regioizomerów (4,10), posiadające DMAc jako donory elektronów, wykazywały bardzo wysoką wydajność EQE na poziomie 11,6% z luminancją wynoszącą 28 000 cd/m². Przeprowadzone badania wytyczają nową ścieżkę do lepszego zrozumienia podstawowych oddziaływań między emiterami TADF a cząsteczkami gospodarza i ich konsekwencji, co może umożliwić jeszcze bardziej racjonalne projektowanie wydajniejszych emiterów OLED

- 4) Grzelak, M., Kumar, D., P., Kochman, M.A., Wiosna-Sałyga, G., Morawiak, M., M., Kubas, A., Data, P., *Lindner, M *Chem. Sci.* **2024**, 15, 8404-8413 An unprecedented roll-off ratio in high-performing red TADF OLED emitters featuring 2,3-indole-annulated naphthalene imide and auxiliary donors”

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/sc/d4sc01391c>



Równolegle, kandydat Zaprojektowaliśmy i otrzymaliśmy bipolarne emitery NMI o innej topologii rozmieszczenia podstawników niż dotychczas pokazane. Trzeba podkreślić, że niska luminancja (jasność), a co za tym idzie, niewystarczająco niski parametr „roll-off” (odnosi się do spadku wydajności wraz ze wzrostem luminancji), stanowi poważne wyzwanie w technologii OLED i ogranicza jej komercyjne zastosowania. Aby sprostać temu wyzwaniu, kandydat zaprojektował nową grupę emiterów zbudowanych z szkieletu NMI sprzężonego pozycjach 3, 4 z indolem (Ind). Skoniugowany układ typu D-A został dodatkowo wyposażony w ugrupowania bogate w elektrony (TBCz, DMAc, PXZ, PTZ). Prostopadłe ułożenie tych ostatnich względem rdzenia molekularnego (NMI-Ind) doprowadziło do



Rzeczpospolita
Polska

NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

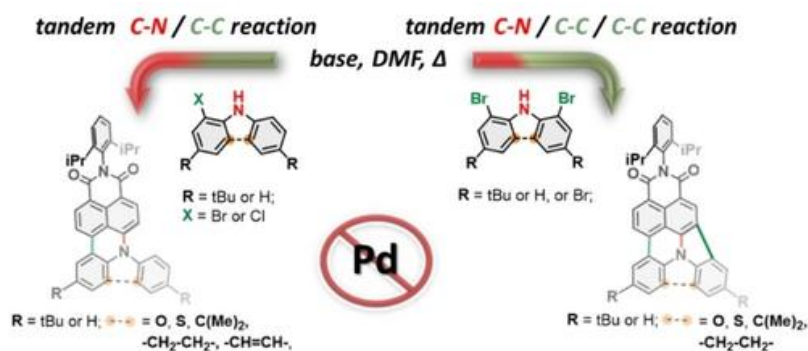
LIDER



zminimalizowania nakładania się poziomów HOMO–LUMO, co skutkowało niską różnicą energii pomiędzy stanami wzbudzonymi ($\Delta E_{ST} = 0.05\text{--}0.015$ eV). Rezultatem powyższej obserwacji było uzyskanie wydajnej emisji TADF (PLQY w zakresie od 82,8% do 95,3%). Co istotne, cały zestaw barwników (NMI-Ind-TBCz, NMI-Ind-DMAc, NMI-Ind-PXZ i NMI-Ind-PTZ) został wykorzystany do produkcji urządzeń OLED TADF, wykazując żółtą oraz czerwoną elektroluminescencję ($\lambda_{EL} = 613$ nm). Okazało się, że barwnik zawierający fenotiazynę (NMI-Ind-PTZ), emitował światło czerwone z bardzo dobrą efektywnością (EQE na poziomie 23,6%), przy jednoczesnym utrzymaniu luminancji na $10\,000\text{ cd m}^{-2}$ przy EQE wynoszącym 21,6% (roll-off <2%). Tak więc otrzymane emiter plasuje się wśród najbardziej trwałych urządzeń OLED emitujących światło o niskiej energii ($L_{max} = 38\,319\text{ cd m}^{-2}$). Otrzymane związki mogą stać się rozwiązaniem jednego z najważniejszych wyzwań w dziedzinie urządzeń TADF OLED z punktu widzenia ich rzeczywistego zastosowania

- 5) Bartkowski, Masoumifeshani, E., K., Klimczak, U., Kotowska, M., Furman, B., *Foroutan-Nejad, C., *Lindner, M. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2025** e202423282

“One-Pot Transition-Metal-Free Synthesis of π -Extended Bipolar Polyaromatic Hydrocarbon”
<https://doi.org/10.1002/anie.202423282>



One-Pot Transition Metal-Free Synthesis of π -Extended Bipolar PAHs

Mając na uwadze aspekty ekonomiczne (zastosowanie kompleksów Pd) oraz wąską aplikacyjność (karbazol oraz indol) kandydat opracował nową metodologię typu one-pot (w jednym naczyniu), która nie wykorzystuje związków metali przejściowych. Zatem uboga w elektrony jednostka NMI została połączona z wieloma jednostkami bogatymi w elektrony (karbazol - Cz, dimetyloakrydyna - DMac, fenoksazyna - PXZ, fenotiazyna - PTZ,



Rzeczpospolita
Polska

NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

LIDER



dibenzoazepina - DBA) poprzez równoczesne utworzenie dwóch, a nawet trzech nowych wiązań, prowadząc do uzyskania rozszerzonej koniugacji π -elektronowej.

Reakcja zachodzi-donorowe w obecności zasady węglan cezu oraz DMFu jako rozpuszczalnika. Niemniej testowano również wodorek sodu lub fluorek tetrabutylamonowy. Zastosowana metodologia pozwoliła na otrzymanie siedmiu produktów z mostkami zawierającymi pierścienie 6-członowe oraz dwóch produktów z mostkami zawierającymi pierścienie 6- i 5-członowe, w sposób chemio- i regioselektywny, poprzez mechanizm jonowy. Badania eksperymentalne i obliczeniowe nad prawdopodobnym mechanizmem reakcji wykazały, że cyklizacja do nowych pierścieni 6- i 5-członowych zachodzi równocześnie z termodynamicznie korzystnym deprotonowaniem NMI w powolnym procesie, równoległe z synchronicznym atakiem i usunięciem bromku w mechanizmie podobnym do S_NR . Opracowane narzędzie syntetyczne pozwala na wprowadzenie amin o zróżnicowanej strukturze i zawartości heteroatomów, co stwarza możliwość dostrojenia właściwości fotofizycznych otrzymywanych barwników. To odzwierciedla się batochromowym przesunięciem emisji dla dwukrotnie związanych barwników, a natomiast dla trzykrotnie sprzężonych barwników w emisji przesunięta jest hipsochromowe (co jest dość nietypowym zachowaniem). Otrzymane związki wykazały silne właściwości emisyjne z wydajnościami kwantowymi w zakresie od 34 do 99%. Prostolinijna metoda syntezy toruje drogę do rozwoju nowych emiterów i materiałów półprzewodnikowych typu n opartych na nowej klasie innowacyjnych bipolarnych barwników z rozszerzoną koniugacją π -elektronową

- 6) Bartkowski, K., Kumar, D., Kamiński, B. Masoumifeshani, E., Kubas, A., Data, P., *Lindner, M. J. Phys. Chem. C Mixed emission of the acenaphtho[1,2-b] quinoxaline regioisomers.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.4c06867>



Rzeczpospolita
Polska

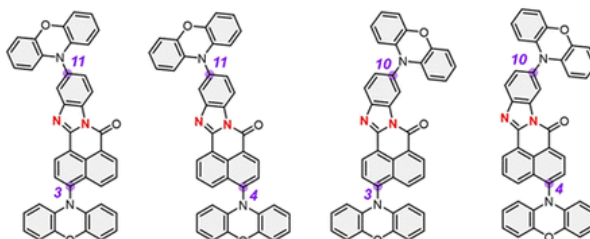


Narodowe Centrum Badań i Rozwoju



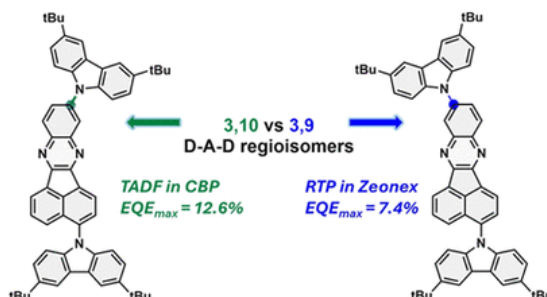


(a) Recent work: D-A-D regioisomers of the naphthalene benzimidazole



✓ from the strong TADF via S-T inversion to the dual emission

(b) Current work: D-A-D regioisomers of the acenaphtho[1,2-b]quinoxaline



Otrzymaliśmy dwa regioizomery typu D-A-D, których struktury tworzy rdzeń acenaftechinonowy (ACQ). Choć obie struktury różnią się wyłącznie pozycją karbazolu (Cz), przyłączonego do rdzenia ACQ raz w pozycjach 3, 9 (F1), a drugi raz w pozycjach 3, 10 (F3). Analizy elektrochemiczne i fotofizyczne pokazały wyraźne różnice w zachowaniu redoks, właściwościach emisyjnych oraz wydajności urządzenia OLED pomiędzy tymi dwoma izomerami. Oba emitery wykazują obiecujący potencjał do zastosowań w technologii OLED, jednak różnice w ich układzie strukturalnym znacząco wpływają na właściwości transferu ładunku i efektywności urządzeń, co znajduje odzwierciedlenie w ich odmiennych wartościach zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE). Najwyższa wartość EQE wynosząca 12,6% została odnotowana dla F3 (3,10), podczas gdy barwnik z grupą TBCz przyłączoną w pozycji 3,9 (F1) wykazał znacznie niższą wydajność na poziomie 7,4%. Wyniki te podkreślają kluczową rolę pozycji podstawników oraz wpływu matrycy na efektywne projektowanie emiterów TADF do zastosowań w OLED. Zdobyta wiedza pozwoli na lepsze zrozumienie wpływu matrycy gospodarza oraz dostosowanie struktury emitery w sposób umożliwiający opracowanie wysoko wydajnych urządzeń OLED.



Rzeczpospolita
Polska

NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

LIDER



Zgłoszenia patentowe:

- 1) Karolina Kęska, Aleksandra Wierzba, Marcin Lindner P.444060 (2023)' Bis-podstawione naftaleno-benzimidazole o strukturze elektronowej donor-akceptor-donor i sposób ich wytwarzania
- 2) Magdalena Grzelak, Marcin Lindner P.445320 (2023); Nowe barwniki organiczne na bazie naftaleno monoimidu sprzężonego z indolem o strukturze elektronowej donor-akceptor jako emitery światła żółtego i pomarańczowego
- 3) Krzysztof Bartkowski, Marcin Lindner P.447942 (2024); Ambipolarny wielopierścieniowy węglowodór aromatyczny zawierający rdzeń 2-(2,6-diizopropylfenylo)-1Hbenzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dionu skondensowany z aminą aromatyczną i sposób jego wytwarzania



Rzeczpospolita
Polska



Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

LIDER