AUTOREFERAT

Określenie wybranych parametrów projektowania molekularnego funkcjonalnych materiałów organicznych: luminoforów, fotosensybilizatorów i elementów redoks-aktywnych

Dr Illia E. Serdiuk
Zakład Biomateriałów i Fizyki Medycznej
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki
Uniwersytet Gdański

2023

Opisane w tym Autoreferacie badania naukowe Wnioskodawcy zostały sfinansowane przez następujące instytucje:

- Uniwersytet Gdański
- Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) w ramach projektu LIDER XI (LIDER/47/0190/L-11/19/NCBR/2020)
- Narodowe Centrum Nauki(NCN) w ramach projektów Sonata 16 (2020/39/D/ST5/03094) i Preludium 7 (2014/13/N/ST4/04105)
- Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach projektu Mobilność Plus (1637/MOB/V/2017/0) i stypendium Ministra dla wybitnych młodych naukowców
- Seoul National University i Samsung Display Co., Republika Korei
- Fundacja na rzecz Nauki Polskiej w ramach stypendium "START"

Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały przeprowadzone na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowym (WCSS).

Spis treści

1. Imię i nazwisko……..……..…….. 4
2. Posiadane dyplomy lub stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej…...……..…… 4
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych…..…… 4
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy…….……. 5
4.1 Lista publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe……. 5
4.2 Omówienie osiągnięcia…….… 7
4.2.1 Motywacja. Dlaczego materiały organiczne? …….……... 7
4.2.2 Ogólna strategia i metodologia badań…….....…… 10
4.2.3 Temat 1. Materiały organiczne do oświetlania.……...…….……. 11
4.2.4 Temat 2. Emitery organiczne wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF) dla technologii OLED.…..……...……. 19
4.2.5 Temat 3. Materiały organiczne do akumulatorów litowo-jonowych.…... 44
4.2.6 Temat 4. Fotokatalityczna produkcja „zielonego” paliwa wodorowego z wody…….… 48
4.2.7 Wnioski. Analiza wybranych wspólnych zagadnień projektowania molekularnego i podsumowanie osiągnięć Wnioskodawcy..…… 52
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej……. 55
6 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę...……. 59
6.1 Osiągnięcia dydaktyczne na stanowisku adiunkta na Uniwersytecie Gdańskim…….. 59
6.2 Osiągnięcia organizacyjne.……..…….. 62
6.3 Osiągnięcia w popularyzowaniu nauki …..…….……..... 62
7 Inne osiągnięcia naukowe..……..…….. 63
7.1 Dane naukometryczne..…… 63
7.2 Stypendia i nagrody ..……..…… 63
Referencje: publikacje Wnioskodawcy zawarte w serii habilitacyjnej podzielone tematycznie..……...…….. 64
Referencje: Dodatkowe publikacje wykraczające poza cykl dorobku naukowego Wnioskodawcy z podziałem tematycznym..……..…….….. 66
Inne referencje ……...……...…….. 70

1. Imię i nazwisko.

Illia E. Serdiuk

2. Posiadane dyplomy lub stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

2016 Stopień doktora nauk chemicznych. Obrona z wyróżnieniem.
Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: "*Synteza i właściwości spektralne flawonów, w których zachodzi wewnątrz- i międzycząsteczkowe przeniesienie protonu*".
Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.
Promotorzy: prof. dr hab. inż. J. Błażejowski, prof. dr hab. A. D. Roshal.

2011 Stopień magistra chemii. Obrona z wyróżnieniem.
Tytuł pracy magisterskiej w języku polskim: "*Alternatywne przeniesienie protonu w 7-hydroksy i 4'-hydroksyflawonolach*".
Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii Charkowskiego Narodowego Uniwersytetu im. W. N. Karazina (Ukraina)
Promotorzy: prof. dr hab. A. D. Roshal, prof. dr hab. A. O. Doroshenko.

2010 Stopień licencjata chemii. Obrona z wyróżnieniem.
Tytuł pracy licencjackiej w języku polskim: "*Kwasowo-zasadowe właściwości 3,7-dihydroksyflawonu w stanie podstawowym i wzbudzonym*".
Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii Charkowskiego Narodowego Uniwersytetu im. W. N. Karazina (Ukraina).
Promotorzy: prof. dr hab. A. D. Roshal, prof. dr hab. A. O. Doroshenko.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

Adiunkt, lider grupy badawczej. Październik 2016 – obecnie.
Zakład Biomateriałów i Fizyki Medycznej. Instytut Fizyki Doświadczalnej

Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki. Uniwersytet Gdański, Polska.

Staż podoktorski. Marzec 2018 – czerwiec 2019 i wrzesień – grudzień 2019.
Laboratory of Supramolecular Optoelectronic Materials, Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Republika Korei.

Staż podoktorski. Czerwiec – lipiec 2017.
Organic Electroactive Materials group, Faculty of Physics, University of Durham, Wielka Brytania.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy

Osiągnięcie naukowe stanowi jednotematyczny cykl publikacji pt.: „*Określenie wybranych parametrów projektowania molekularnego funkcjonalnych materiałów organicznych: luminoforów, fotosensybilizatorów i elementów redoks-aktywnych*”

4.1 Lista publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe (*autor korespondencyjny)

1. I. E. Serdiuk, A. D. Roshal.* Exploring Double Proton Transfer: a Review on Photochemical Features of Compounds with Two Proton-Transfer Sites. *Dyes and Pigments* **2017**, 138, 223–244. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.11.028. Impact Factor 3.879 (40 p. MEiN, lista A)

2. I. E. Serdiuk.* White Light from a Single Fluorophore: a Strategy Utilizing Excited State Intramolecular Proton Transfer Phenomenon and Its Verification. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 5277-5286. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00137. Impact Factor 4.484 (40 p. MEiN, lista A)

3. I. E. Serdiuk.* Design and Emissive Features of Ionic White-Light Fluorophore. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 18615–18620. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05727. Impact Factor 4.309 (140 p. MEiN).

4. S.-H. Hwang, H. Kim, H. Ryu, I. E. Serdiuk, D. Lee, T.-L. Choi.* Powerful Direct C–H Amidation Polymerization Affords Single-Fluorophore-Based White-Light-Emitting Polysulfonamides by Fine-Tuning Hydrogen Bonds. *Journal of American Chemical Society* **2022**, 144, 4, 1778–1785. DOI: 10.1021/jacs.1c11100. Impact Factor 15.419 (200 p. MEiN).

5. I. E. Serdiuk,* C. H. Ryoo, K. Kozakiewicz, M. Mońka, B. Liberek, S. Y. Park. Twisted Acceptors in the Design of Deep-Blue TADF Emitters: Crucial Role of the

Excited-State Relaxation on the Photophysics of Methyl Substituted *s*-Triphenyltriazine Derivatives. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, 8, 6052-6062. DOI: 10.1039/C9TC07102D. Impact factor 7.059 (140 p. MEiN).

6. I. E. Serdiuk,* S. Jung, M. Mońka, C. H. Ryoo, S. Y. Park.* Contradictory Role of Locally-Excited Triplet States in Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence of *s*-Triazine-Based Emitters. *Journal of Physical Chemistry C* **2023**, 127, 1, 358–367. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06445. Impact Factor 4.177 (140 p. MEiN)

7. I. E. Serdiuk,* M. Mońka, K. Kozakiewicz, B. Liberek, P. Bojarski, S. Y. Park. Vibrationally Assisted Direct Intersystem Crossing between the Same Charge-Transfer States for Thermally Activated Delayed Fluorescence: Analysis by Marcus–Hush Theory Including Reorganization Energy. *Journal of Physical Chemistry B* **2021**, 125, 10, 2696–2706. DOI: 10.1021/acs.jpcb.0c10605. Impact Factor 2.857 (140 p. MEiN)

8. C. H. Ryoo, J. Han, J.-H. Yang, K. Yang, I. Cho, S. Jung, S. Kim, H. Jeong, C. Lee, J. E. Kwon, I. E. Serdiuk,* S. Y. Park*. Systematic Substituent Control in Blue Thermally-Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters: Unraveling the Role of Direct Intersystem Crossing between the Same Charge-Transfer States. *Advanced Optical Materials* **2022***,* 2201622. DOI: 10.1002/adom.202201622. Impact Factor 10.05 (140 p. MEiN).

9. M. Mońka, I.E. Serdiuk,* K. Kozakiewicz, E. Hoffman, J. Szumilas, A. Kubicki, S.Y. Park, P. Bojarski. Understanding the internal heavy-atom effect on thermally activated delayed fluorescence: application of Arrhenius and Marcus theories for spin–orbit coupling analysis, *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, 10, 7925-7934. DOI: 10.1039/D2TC00476C. Impact Factor 8.067 (140 p. MEiN).

10. M. Mońka, D. Grzywacz, E. Hoffman, V. Ievtukhov, K. Kozakiewicz, R. Rogowski, A. Kubicki, B. Liberek, P. Bojarski, I. E. Serdiuk.* Decisive role of heavy-atom orientation for efficient enhancement of spin–orbit coupling in organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, 10, 11719-11729. DOI: 10.1039/D2TC01729F. Impact Factor 8.067 (140 p. MEiN).

11. K. Lee, I. E. Serdiuk, G. Kwon, D. J. Min, K. Kang, S. Y. Park,* J. E. Kwon.* Phenoxazine as a high-voltage p-type redox center for organic battery cathode materials: small structural reorganization for faster charging and narrow operating voltage. *Energy and Environmental Sciences* **2020**, 13, 4142-4156. DOI: 10.1039/D0EE01003K. Impact Factor 30.289 (200 p. MEiN).

12. H. Park, I. E. Serdiuk, S. Y. Park.* Amphiphilic Graphene Quantum Dots: Metal-Free Photocatalyst for Hydrogen Evolution via Encapsulation of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Photosensitizers. *ChemPhotoChem* **2022**, DOI: 10.1002/cptc.202200267. Impact Factor 3.679 (20 p. MEiN).

4.2 Omówienie osiągnięcia

Niniejsza rozprawa habilitacyjna jest poświęcona tematyce związanej z projektowaniem molekularnym organicznych materiałów funkcjonalnych i testowaniu ich pod kątem różnych zastosowań oraz badaniu mechanizmów kluczowych procesów (foto)chemicznych i (foto)fizycznych.

Dorobek naukowy został przedstawiony w formie publikacji jedno- i wieloautorskich. Wkład wnioskodawcy w powstanie tych publikacji opisany został w rozdziale I załączonego dokumentu „Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny", natomiast oświadczenia współautorów o wkładzie w odpowiednie publikacje stanowią osobny załącznik.

W pracy zastosowano następujące odniesienia:

- publikacje z serii osiągnięć naukowych Wnioskodawcy zostały podzielone tematycznie i cytowane jako **P1.1 – P1.4, P2.1 – P2.6, P3, P4**.

- dodatkowe publikacje współautorstwa Wnioskodawcy, poza serią osiągnięć naukowych, są cytowane jako **O1-O26**.

- inne odniesienia są cytowane za pomocą indeksu górnego.[1–35]

4.2.1 Motywacja. Dlaczego materiały organiczne?

Motywacją do naszych badań jest potrzeba zastąpienia materiałów zawierających metale ciężkie materiałami organicznymi. Obecnie większość dostępnych na rynku materiałów funkcjonalnych zawiera metale ciężkie, które jak wiadomo, są nieprzyjazne dla środowiska, toksyczne i zazwyczaj drogie. Dominujące wśród konsumentów podejście „kup nowe, wyrzuć stare", tak zwana filozofia „throwaway society", szybki rozwój nowoczesnych technologii, rosnąca liczba „jednosezonowych" urządzeń elektronicznych i tony zużytych baterii sprawiają, że problem utylizacji elektrośmieci staje się co raz poważniejszy. Nawet śladowe ilości toksycznych metali ciężkich zawartych w odpadach wymaga użycia skomplikowanych technologicznie procedur utylizacji, co znacząco wpływ na jej koszt. Ponadto przywiązanie przemysłu do drogich i za razem słabo dostępnych metali ciężkich oznacza polityczną i ekonomiczną

zależność od krajów pełniących rolę dostawców, co prowadzi do zmonopolizowania przez nich rynku i windowania cen. Alternatywą są materiały organiczne, które oferują wiele korzyści, przede wszystkim niski koszt produkcji i utylizacji, szeroką dostępność, niską toksyczność i biokompatybilność. Im szybciej metale ciężkie zostaną zastąpione przez materiały organiczne, tym lepiej. Opracowanie ogólnych zasad i różnych strategii projektowania molekularnego w pełni organicznych lub hybrydowych wydajnych materiałów zawierających dostępne nietoksyczne ciężkie atomy to aktualne wyzwanie, który zyskuje na znaczeniu i stanowi obecnie co raz ważniejszy obszar poszukiwań naukowych.

Badania wnioskodawcy koncentrowały się na projektowaniu molekularnym materiałów organicznych do zastosowań w następujących obszarach.

1) *Organiczne diody elektroluminescencyjne* (*z ang.* OLED). Technologia ta stanowi jeden z najbardziej fascynujących i wysoce obiecujących przykładów zastosowania materiałów organicznych w elektronice. Zaczyna ona zastępować nieorganiczne analogi LED, co jest najbardziej zauważalne w dziedzinie smartfonów i elektroniki z małymi wyświetlaczami. Podczas, gdy poziom gotowości technologicznej dla diod OLED opartych na kompleksach metali ciężkich jest na najwyższym poziomie, w pełni organiczne OLED są nadal na poziomie 6-7, czyli demonstracja technologii. Emitery do OLED muszą spełniać listę kryteriów, w tym: (*i*) szybkie i efektywne użycie trypletów, (*ii*) wąskie pasmo emisji dla wysokiej czystości barwy, (*iii*) wysoka ruchliwość elektronów, (*iv*) stabilność elektrochemiczna itd. Istnieją również pewne ograniczenia wynikające z metod produkcji OLED: do wykorzystania metody napylania masa molowa emitera zazwyczaj nie może przekraczać 1000 g/mol, a do metod drukowania z użyciem ciekłych roztworów wymagana jest dobra rozpuszczalność, a więc ograniczenia co do występowania silnych odziaływań w fazie krystalicznej. Przyszłościowe emitery organiczne powinny spełniać wszystkie te kryteria, aby zastąpić kompleksy metali ciężkich w OLED.

2) *Materiały emitujące światło białe (WL)*. Materiały organiczne jako główne składniki urządzeń oświetleniowych, w tym giętkich i elastycznych, to kolejny obiecujący kierunek rozwoju technologii przyjaznych dla środowiska. Gotowość technologiczną

można ocenić na poziomie 4-5 pomiędzy badaniami potwierdzającymi wykonalność pomysłu a etapem rozwoju technologii. Kluczowym problemem jest to, że nieorganiczne materiały oświetleniowe są tanie, podczas gdy obecnie opracowywane wielowarstwowe białe diody OLED (WOLED) są znacznie droższe, mniej stabilne i mniej wydajne. Oczekuje się, że dalszy postęp w tej dziedzinie wymaga strategii molekularnych w kierunku strukturalnie prostych urządzeń WL opartych na pojedynczych fluoroforach o szerokopasmowej emisji obejmującej zakres widzialny.

3) *Organiczne akumulatory litowo-jonowe*. Ta technologia pozostaje najbardziej skutecznym rozwiązaniem problemu magazynowania energii i jest oparta obecnie na pierwiastkach litu, kobaltu, niklu i innych. W ostatnim czasie, organicznym materiałom redoks-aktywnym (*z angl.* RAOM) poświęca się dużo uwagi. Zaletami RAOM jest ich niska toksyczność, lepsza dostępność i łatwiejsze zwiększanie skali produkcji. W pewnym sensie nieograniczone możliwości modyfikacji struktury RAOM umożliwiają modulację napięcia i zachodzenie wieloelektronowych reakcji redoks, a wysoka elastyczność strukturalna zapewnia wysoką przewodność jonową zwiększając wydajność przy szybkim ładowaniu/rozładowaniu baterii. Obecnie komercjalizacja akumulatorów organicznych jest utrudniona głównie przez ich (*i*) małą pojemność i (*ii*) niskie przewodnictwo elektronowe oraz (*iii*) rozpuszczalność RAOM w elektrolicie, co zmniejsza żywotność baterii. Kwestie te należy rozwiązać podczas opracowywania strategii projektowania molekularnego zaawansowanych RAOM.

4) *W pełni organiczne układy fotokatalityczne dla „zielonego" paliwa wodorowego.* Układy fotokatalityczne do produkcji paliw to stosunkowo nowa dziedzina zastosowań materiałów organicznych. Pomysł rozszczepiania wody pod wpływem światła słonecznego, w celu wytworzenia „zielonego" H_2, jest szczególnie ważny i bardzo obiecujący. W przypadku pomyślnego rozwoju takiej technologii, sektor energetyczny czeka rewolucja, uniezależniająca go od paliw kopalnych, gazu, ropy i innych źródeł. Niestety, nadal gotowość technologii jest niska na poziomie 2-4, a mianowicie potwierdzenie podstawowych koncepcji i ich wykonalności, strategii projektowania i mechanizmów. Na obecnym etapie rozwoju materiały organiczne mają duże szanse służyć jako skuteczne fotosensybilizatory i przekształcać światło słoneczne w energię

chemiczną, m.in. paliwo wodorowe. Idealny organiczny fotosensybilizator powinien (*i*) dobrze pochłaniać światło słoneczne, (*ii*) magazynować energię wzbudzenia przez dostatecznie długi okres czasu i (*iii*) skutecznie przekazywać ją do katalizatora.

Dalszy postęp w wyżej wymienionych obszarach i szybkość zastępowania metali ciężkich materiałami organicznymi lub hybrydowymi zależy od tego, jak rozwiążemy najważniejsze problemy mniejszej wydajności i stabilności. Biorąc pod uwagę liczne wspólne cechy materiałów organicznych, **celem badań** Wnioskodawcy było nie tylko **opracowanie zaawansowanych materiałów funkcjonalnych do konkretnych zastosowań**, ale też **zrozumienie ogólnych zasad projektowania molekularnego skutecznych materiałów funkcjonalnych, konkretnych parametrów strukturalnych i elektronowych poprzez kompleksowe badania relacji struktura-właściwość i mechanizmów kluczowych procesów**.

4.2.2 Ogólna strategia i metodologia badań

Ogólna strategia badawcza obejmuje trzy główne etapy:

1) *screening*: analiza literatury i/lub kwantowo mechaniczne (QM) obliczenia → synteza (skala 10-50 mg) → kluczowe pomiary → wybór najlepszych kandydatów;

2) *badania*: synteza (skala 0,1-1 g) → rozszerzone testy fotofizyczne, elektro-, fizyko-chemiczne → analiza mechanizmu i szczegółowe obliczenia QM → testy urządzeń prototypowych;

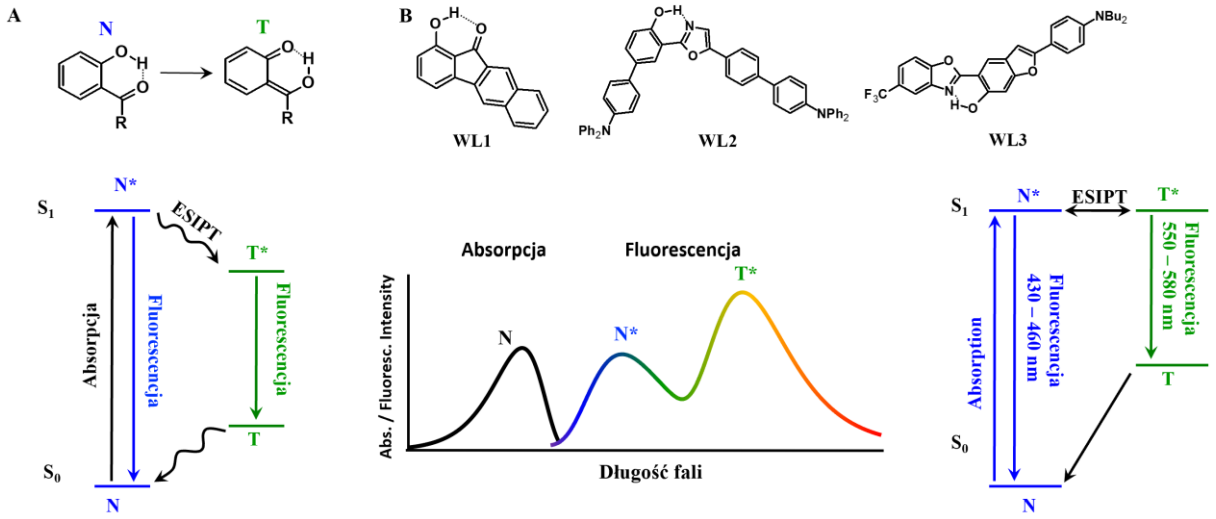
3) *przygotowania do zastosowania*: skalowanie procesu otrzymywania → optymalizacja struktur urządzenia → testy stabilności urządzeń.

Wnioskodawca i jego zespół wykorzystują różne metody obliczeń QM, syntezy organicznej, foto- i elektroluminescencji, luminescencyjnej spektroskopii czasowo-rozdzielczej, metody chromatograficzne, w tym chromatografii gazowej, woltamperometrii cyklicznej, wytwarzania warstw i urządzeń przez napylanie w próżni i inne.

4.2.3 Temat 1. Materiały organiczne do oświetlania

Emisja światła białego (WL) w związkach organicznych jest zjawiskiem bardzo rzadkim. Jednym z najbardziej obiecujących podejść, które umożliwia WL, jest zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (*z ang.* ESIPT). Osiągnięcia Wnioskodawcy w zakresie WL fluoroforów opisano w trzech artykułach badawczych **P1.2–P1.4**, natomiast analizę literatury i niektóre ważne wnioski, które pomogły w opracowaniu strategii projektowania molekularnego WL materiałów opisano w artykule przeglądowym **P1.1**.

Zjawisko ESIPT. ESIPT występuje w związkach, w które zwierają donor i akceptor protonu połączone wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym (Rysunek 1A). Przy wzbudzeniu elektronowym specyficzna redystrybucja gęstości elektronowej zwiększa kwasowość donora wodoru i zasadowość akceptora wodoru, co zapewnia przeniesienie protonu i pojawienie się formy tautomerycznej T*. Ta fotoreakcja jest również uważana za rodzaj tautomeryzacji keto-enolowe aktywowanej światłem.[1,2]



Rysunek 1. A: Schemat ESIPT i wykres względnych energii form tautomerycznych na przykładzie pochodnych aldehydu salicylowego. B: Przykłady fluoroforów WL1,[3] WL2,[4] WL3,[5] schematyczne przedstawienie widm elektronowych oraz diagram energetyczny quasi-równowagi ESIPT

W większości znanych dotychczas ESIPT fluoroforów energia powstającego tautomeru T* jest znacznie niższa niż energia normalnego tautomeru (N*). W takich przypadkach obserwuje się jednopasmową fluorescencję z dużym przesunięciem Stokesa. Kilka lat temu opisano pierwsze przykłady fluoroforów ESIPT, które pokazały, że intensywność pasm fluorescencji N* i T* może być podobna. Jednak takie przykłady były bardzo rzadkie, a zasady projektowania molekularnego fluoroforów WL oparte na pojedynczym chromoforze pozostawały nieznane.

Pracując nad artykułem przeglądowym **P1.1** dotyczącym cząsteczek z kilkoma miejscami przeniesienia protonu (*z ang.* proton transfer site, PTS), Wnioskodawca skupił się dodatkowo na sposobach uzyskiwania światła białego za pomocą pojedynczego chromoforu. Jednym z najważniejszych wniosków jest to, że efektywność ESIPT jest najwyższa, gdy PTS tworzy pierścienie 6-członowe, jak w przypadku pochodnych aldehydu salicylowego (Rysunek 1). Takie PTS z powodu braku bariery energetycznej zapewniają ultraszybki ESIPT, dodatkowo minimalizując jego wrażliwość na interakcje międzycząsteczkowe.

Zastosowanie. Docelową, ale nie wyłączną technologią, w której można zastosować materiały WL są białe organiczne diody elektroluminescencyjne (*z ang.* WOLED). Większość urządzeń WOLED ma złożoną kilkowarstwową strukturę, w tym z oddzielnymi warstwami emisyjnymi domieszkowanymi czerwonym, zielonym i niebieskim emiterami.[6] Takie urządzenia mają zwykle niską trwałość ze względu na separację warstw, niską stabilność barwy emisji, a poza tym szacowane koszty produkcji są bardzo wysokie. Grupa prof. P. T. Chou zaproponowała pomysł zmniejszenia liczby warstw używając pojedynczy chromofor emitujący WL (struktura WL1, Rysunek 1).[3] Ta pionierska praca udowodniła wykonalność takiego rozwiązania, opisując zadowalające parametry prototypowego WOLED z fluoroforem ESIPT w warstwie emisyjnej.

Osiągnięcia Wnioskodawcy. W wyniku analizy danych dostępnych w literaturze na temat wielu układów ESIPT, artykułu przeglądowego **P1.1** oraz własnego doświadczenia zdobytego pod czas pracy na rozprawą doktorską, Wnioskodawcy udało się sformułować zasady projektowania WL ESIPT fluoroforów. Ogólna strategia

projektowania białej fluorescencji ESIPT została opisana po raz pierwszy w **P1.2**. Jej główne kroki są następujące:

1) Należy wybrać niebieski emiter (pasmo N*) z maksimum fotoluminescencji (PL_{max}) w zakresie 430–460 nm. Preferowane, aby PL charakteryzowała się wysoką wydajnością kwantową fotoluminescencji (PLQY) oraz dużym przesunięciem Stokesa, aby uniknąć reabsorpcji.

2) Następnie dodać PTS. Pasmo T* powinno mieć PL_{max} w zakresie 550–580 nm, co można przewidzieć na podstawie podobnych ESIPT związków lub za pomocą QM obliczeń.

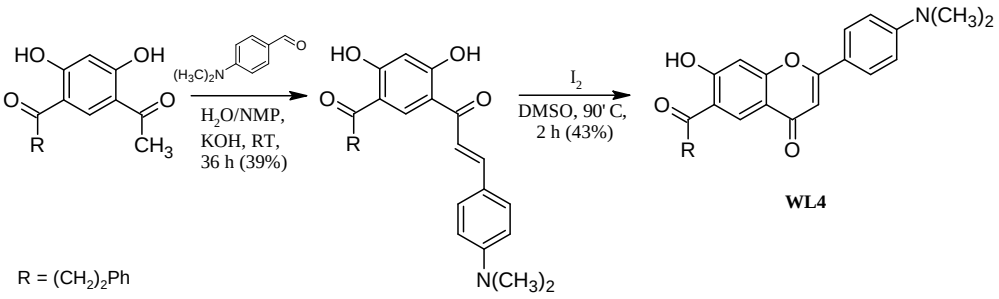
3) Na końcu dostosować względną intensywność niebieskiego i żółtego pasma blisko 1. To kryterium można sprawdzić, porównując obliczone energie form N* i T*. W idealnym przypadku wartość $\Delta_{298}G°$ dla ESIPT powinna wynosić zero.

Oczywiście, najtrudniejszym zadaniem jest zaprojektowanie równych intensywności pasm N* i T*, ponieważ ten parametr zależy od różnych czynników, w tym: termodynamiki i kinetyki ESIPT, wpływu ośrodka itd. Według doniesień literaturowych dostępnych w czasie opracowywania strategii WL, podwójną fluorescencję ESIPT obserwowano głównie w układach zawierających fragmenty o silnym efekcie elektronodonorowym i elektronoakceptorowym. Z tego powodu pierwsza udana próba weryfikacji strategii WL i umożliwienia quasi-równowagi termodynamicznej między N* i T* dokonana przez Wnioskodawcę została osiągnięta przez połączenie zjawisk przeniesienia ładunku w stanie wzbudzonym i ESIPT. Pojęcie „quasi-równowaga” odnosi się do równowagi chemicznej między tautomerami w stanie wzbudzonym, który z definicji jest niestabilny.

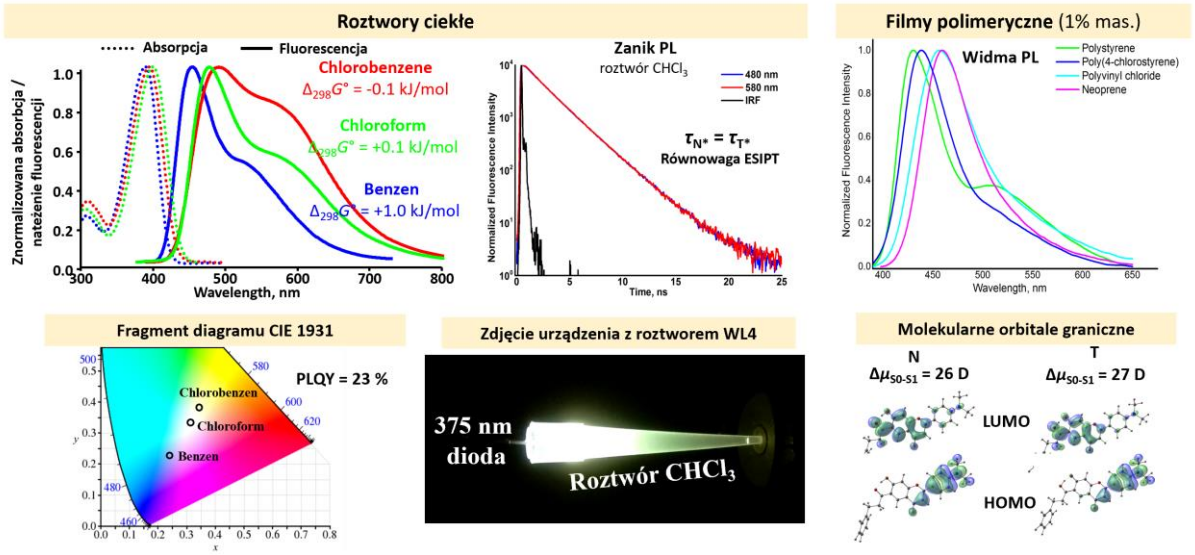
Szczegóły badań fotofizycznych i spektroskopowych są opisane w **P1.2**. W skrócie, 4'-dimetyloaminoflawon został wybrany jako niebieski fluorofor, którego najniższy singletowy stan wzbudzony jest tworzony poprzez przeniesienie ładunku (stan ^{1}CT). PL_{max} tego związku wynosi 445 nm, wartość PLQY jest bliska 100%, a wartość przesunięcia Stokesa sięga 5000 cm^{-1}.[7] PTS zostało wprowadzone do fragmentu elektronowoakceptorowego, 4*H*-chromen-4-onu, po przeciwnej stronie od fragmentu

donora elektronów (*N,N*-dimetyloaminobenzen) tak, aby przeniesienie ładunku konkurowało z redystrybucją ładunku umożliwiającego ESIPT.

W taki sposób został zaprojektowany fluorofor **WL4** (Schemat 1). Obliczenia TD-DFT na poziomie teorii B3LYP/cc-pVDZ potwierdziły bliskość energetyczną form N* i T* w stanie S_1 ($\Delta_{298}G°$ = +6,7 kJ/mol). **WL4** został otrzymany po przez dwuetapową syntezę, wychodząc z 1-(5-acetylo-2,4-dihydroksyfenylo)-3-fenylopropano-1-onu[8] skondensowanego z 4-(dimetyloamino)benzaldehydem kondensacją Claisena-Schmidta, po czym otrzymaną pochodną chalkonu podano cyklizacji wewnątrzcząsteczkowej. Fragment 3-fenylopropanoilowy wykorzystano zarówno w roli akceptora protonu, jak i podstawnika o dużym rozmiarze, aby zwiększyć selektywność kondensacji Claisena-Schmidta.



Schemat 1. Synteza **WL4**.



Rysunek 2. Podsumowanie danych dla **WL4**

Badania **WL4** w roztworach potwierdziły, że wykazuje on dwupasmową ESIPT fluorescencję. Jej barwa była najbliżej białej w rozpuszczalnikach o średniej polarności, takich jak chloroform czy chlorobenzen (Rysunek 2). Krzywe zaniku PL zmierzone w maksimach pasm N* i T* były identyczne w zakresie nanosekundowym, co potwierdziło, że ESIPT jest bardzo szybki. Wskazało to na osiągnięcie quasi-równowagi pomiędzy N* i T* przed rozpoczęciem dezaktywacji promienistej. W takim przypadku, $\Delta_{298}G°$ ESIPT można obliczyć z danych eksperymentalnych:

$$\Delta_{298}G°_{N^*\rightarrow T^*} = -RT\ln K \quad (1),$$

w gdzie R to stała gazowa, T to temperatura, K to stała równowagi chemicznej wyliczona z danych pomiarów PL: względnej wydajności kwantowej fluorescencji $\varphi^{T^*}/\varphi^{N^*}$ lub stosunku powierzchni pasm widmowych S^{T^*}/S^{N^*}

$$K = [T^*]/[N^*] = (\varphi^{T^*}/\varphi^{N^*})(k_r^{N^*}/k_r^{T^*}) \approx (S^{T^*}/S^{N^*})(k_r^{N^*}/k_r^{T^*}) \quad (2),$$

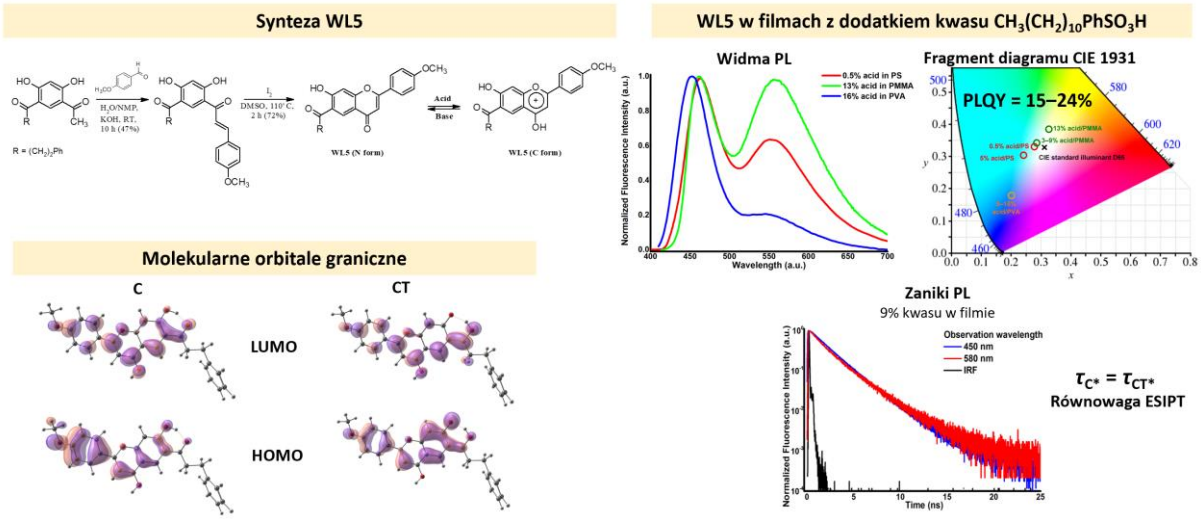
gdzie $k_r^{N^*}$ i $k_r^{T^*}$ są stałymi szybkości promieniowania odpowiednio N* i T*, które można oszacować metodami QM. Co ważne, stosunek $k_r^{N^*}/k_r^{T^*}$ może mieć znaczący wpływ przy wyznaczaniu rzeczywistej K. Ze względu na różne stałe szybkości dezaktywacji promienistej tautomerów, stężenia tautomerów [N*] i [T*] po osiągnięciu quasi-równowagi są proporcjonalne odpowiednio do $\varphi^{N^*}/k_r^{N^*}$ i $\varphi^{T^*}/k_r^{T^*}$.[9] Uzyskane w ten sposób wartości $\Delta_{298}G°_{N^*\rightarrow T^*}$ były bliskie 0 kJ/mol (Rysunek 2), co potwierdziło prawidłowość obliczeń użytych na etapie projektowania molekularnego.

Jak potwierdziły obliczenia granicznych orbitali molekularnych, silny wpływ polarności roztworu na PL_{max} i względną intensywność pasm fluorescencji był spowodowany wyraźną naturą CT stanów S_1 form N* i T*. W roztworach ta cecha jest korzystna dla ustawienia „idealnej" białej barwy emisji. Jednak znacznie niższa „polarność" w stałych amorficznych filmach polimerowych powodowała drastyczny spadek stosunku intensywności N*/T* (Rysunek 2), co zdyskwalifikowało **WL4** ze stosowania w urządzeniach emitujących światło w fazie stałej. W polimerach zaobserwowano ciągłe batochromowe przesunięcie PL_{max} i wzrost stosunku N*/T* w ciągu 8 nanosekund po wzbudzeniu. Taki efekt jest prawdopodobnie spowodowany

znacznie wolniejszą relaksacją „rozpuszczalnika” w amorficznym ośrodku o wysokiej lepkości w porównaniu do szybkości dezaktywacji promienistej.

Kolejnym celem był *jonowy WL fluorofor*, opisany szczegółowo w **P1.3**. Uważa się, że naładowana struktura emitera będzie korzystna w zastosowaniach optoelektronicznych, które wymagają dobrej przewodności jonowej, m.in. komórki emitujące światło (*z ang.* light emitting cells, LEC).[10]

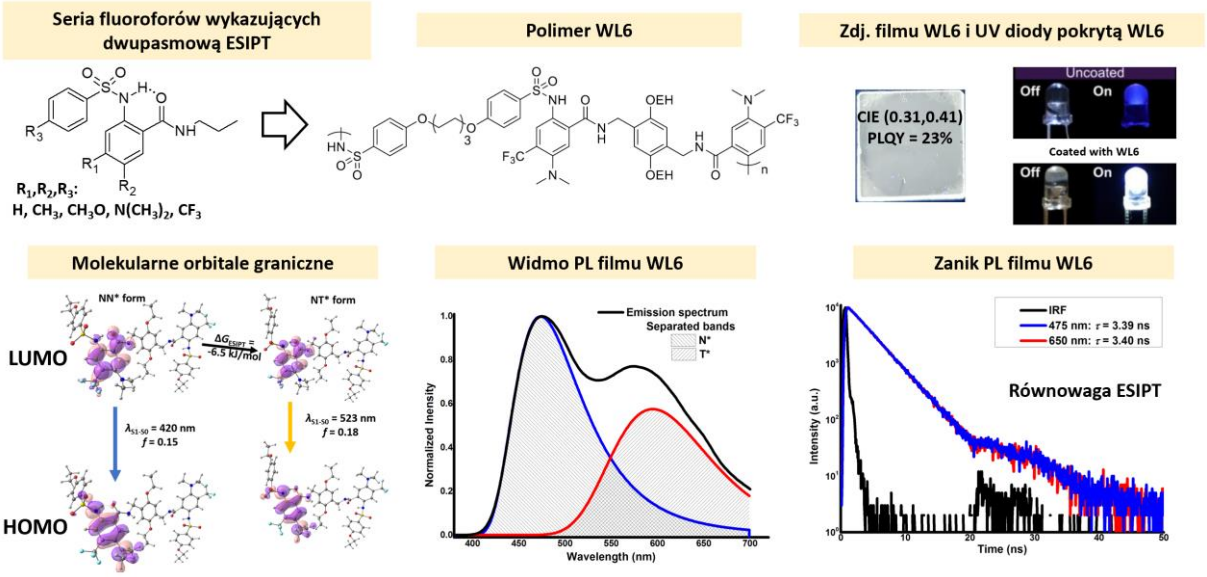
Aby zaprojektować jonowy WL ESIPT fluorofor, został wybrany kation 4'-metoksyflawyliowy jako niebieski prototypowy emiter. Liczne możliwości wprowadzenia PTS przeanalizowano za pomocą obliczeń DFT, które okazały się pomocne w przewidywaniu termodynamiki ESIPT w **WL4**. Spośród siedmiu obliczonych izomerów tylko 6-formylo-7-hydroksy-4'-metoksyflawyliowy kation spełniał kryteria strategii projektowania molekularnego WL. Mianowicie, formy tautomeryczne ESIPT wykazywały bliskie energie w stanie wzbudzonym oraz emisje koloru niebieskiego i żółtego. Analog tego związku **WL5** zsyntetyzowano klasycznymi metodami syntezy flawonów, ale z użyciem fragmentu 3-fenylopropanoilu zamiast chemicznie bardziej reaktywnej grupy formylowej. Opracowana strategia projektowania molekularnego WL ponownie okazała się poprawna: w obecności domieszek kwasu, **WL5** wykazał niemal idealnie białą emisję zarówno w roztworach, jak i w filmach polistyrenu i PMMA. Quasi-równowaga ESIPT została potwierdzona przez badania zaników fluorescencji. Orbitale molekularne HOMO i LUMO miały zlokalizowaną naturę, co udowodniło, że dwupasmowa fluorescencja ESIPT może pojawiać się wyłącznie w związkach z przeniesieniem ładunku. Niestety nasze próby zastosowania **WL5** w diodach OLED lub LEC zakończyły się niepowodzeniem, prawdopodobnie ze względu na niską elektrochemiczną stabilność materiału.



Rysunek 3. Podsumowanie danych dla **WL5**

Ostatnim osiągnięciem w tym temacie zostało zbadanie szeregu 2-[(benzenosulfonylo)amino]-*N*-propylobenzamidów we współpracy z grupą profesora Tae-Lim Choi (Seoul National University) opisane w szczegółach w **P1.4**. Opracowana nowa łatwa, wydajna i selektywna reakcja sprzęgania umożliwiła uzyskanie szeregu małych fluoroforów i polimerów z różnymi podstawnikami w różnych pozycjach (Rysunek 4), które wykazywały dwupasmową fluorescencją. Związki te również miały sześcioczłonowe PTS, ale zawierały sulfonamidowy donor typu N-H i karboksyamidowy akceptor protonu. Badania wykazały, że w tych związkach największy wpływ na termodynamikę ESIPT miały podstawniki o różnych efektach elektronowych w pozycjach 4 i 5 fragmentu benzamidu (R_1 i R_2, Rysunek 4). Intensywności fluorescencji pasm N* i T* zbliżały się, przy wprowadzeniu grupy CF_3 w pozycję 4 (pozycja *para* względem akceptora protonu) i grup aminowych w pozycję 5 (pozycja *para* względem donora protonu). Dzięki badaniom spektroskopowym, analizie termodynamiki ESIPT metodami doświadczalnymi i teoretycznymi z udziałem Wnioskodawcy, nasze badania doprowadziły do powstania unikatowego polimeru **WL6** wykazującego białą ESIPT fluorescencję. Przejścia elektronowe w formach N* i T* opracowanego polimeru miały charakter zlokalizowany (Rysunek 4), co wyjaśniło stabilną czystość białej barwy, zarówno w roztworach ciekłych, jak i w stanie

amorficznym stałym. Używając **WL6** w roli powłoki dla komercyjnej diody UV, udało się stworzyć tani analog WOLED (Rysunek 4).



Rysunek 4. Podsumowanie danych dla **WL6**

Osiągnięcia Wnioskodawcy w zakresie materiałów emitujących WL można podsumować w następujący sposób. Analiza zjawiska fluoroforów ESIPT (artykuł przeglądowy **P1.1**) doprowadziła do opracowania **strategii projektowania molekularnego organicznych fluoroforów jednochromoforowych emitujących światło białe**, opisanej po raz pierwszy w **P1.2**. Strategia ta została rozbudowana następnie do pochodnych kationu flawyliowego (**P1.3**) i polimeru 2-*N*-sulfonamidylobenzamidu (**P1.4**) z WL fluorescencją. Opracowana strategia projektowania molekularnego i przetestowane WL fluorofory umożliwią dalszy postęp i uproszczenie w pełni organicznej technologii WOLED i przybliżają nas o krok bliżej do jej komercjalizacji.

Perspektywy. W dalszych badaniach należy uwzględnić co najmniej dwie kluczowe kwestie.

(*i*) Skuteczność wykorzystania materiałów ESIPT w urządzeniach OLED lub LEC nadal wymaga potwierdzenia. Bardzo ograniczona liczba fluoroforów ESIPT zastosowanych

w warstwach emisyjnych[3,11] wskazuje na to, że mogą występować specyficzne problemy związane ze stabilnością elektrochemiczną tych materiałów.

(*ii*) Wartości PLQY większości zbadanych WL ESIPT fluoroforów zwykle nie przekraczają 30%. Aby osiągnąć kolejny poziom gotowości technologicznej, musimy opracować strategie podniesienia tej wartości powyżej 80%. Ponadto potrzebne są bardziej zaawansowane zasady projektowania molekularnego, aby umożliwić użycie trypletów przez materiały WL ESIPT w celu uzyskania wysokich wydajności kwantowej urządzeń typu OLED. Problem ten zostanie szczegółowo omówiony poniżej.

4.2.4 Temat 2. Emitery organiczne wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF) dla technologii OLED

Przez ostatnie 10 lat zjawisko TADF w związkach organicznych cieszy się ogromnym zainteresowaniem[12] ze względu na duży potencjał zastąpienia kompleksów metali ciężkich. Ostatnie są wykorzystywane jako kluczowe materiały emitujące światło w dostępnych na rynku diodach OLED w wyświetlaczach smartfonów, wyświetlaczach telewizorów klasy premium itp. Osiągnięcia Wnioskodawcy w tym temacie zostały opisane w sześciu artykułach naukowych **P2.1-P2.6** poświęconych podstawowym badaniom mechanizmu TADF oraz próbom zaprojektowania i zastosowania zaawansowanych emiterów dla diod OLED.

Problem naukowy i technologiczny. Kluczowym problemem w pełni organicznej technologii OLED jest *niska wydajność urządzeń*, która zwykle wiąże się z ich *niską stabilnością*. Jeśli chcemy, aby zastąpienie kompleksów metali ciężkich materiałami organicznymi było opłacalne, musimy znaleźć sposób na przemianę energii elektrycznej w światło nie tylko ze stuprocentową wydajnością, ale także z wysoką szybkością. Według statystyki spinowej tylko 25% ekscytonów powstałych podczas rekombinacji elektronów i dziurek w półprzewodnikach ma charakter singletowy. Pozostałe 75% to ekscytony trypletowe, które w materiałach organicznych zwykle są nieemisyjne i dezaktywują się na drodze bezpromienistej. Aby osiągnąć wysoką wydajność, organiczny emiter musi skutecznie konwertować takie trypletowe ekscytony w fotony. Co więcej, taka konwersja powinna zachodzić stosunkowo szybko w trybie mikro-, a

najlepiej nanosekundowym, zanim odziaływania ekscyton-ekscyton lub ekscyton-polaron doprowadzą do ich dezaktywacji bez promieniowania lub gorzej, destrukcji materiału i urządzenia.[13,14] To nie tylko problem stabilności urządzenia OLED, ale także wydajności, którą należy osiągniąć. Mianowicie luminancja urządzenia dostarczanego do klienta powinna sięgać wartości co najmniej 300 cd/m^2, co z kolei wymaga odpowiednio wysokich wartości gęstości prądu w OLED. W przypadku powolnej konwersji prądu w światło, akumulacja ekscytonów, ładunków i ich bezpromienista dezaktywacja powodują poważne straty energii, czyli ogólnie spadek wydajności i stabilności.

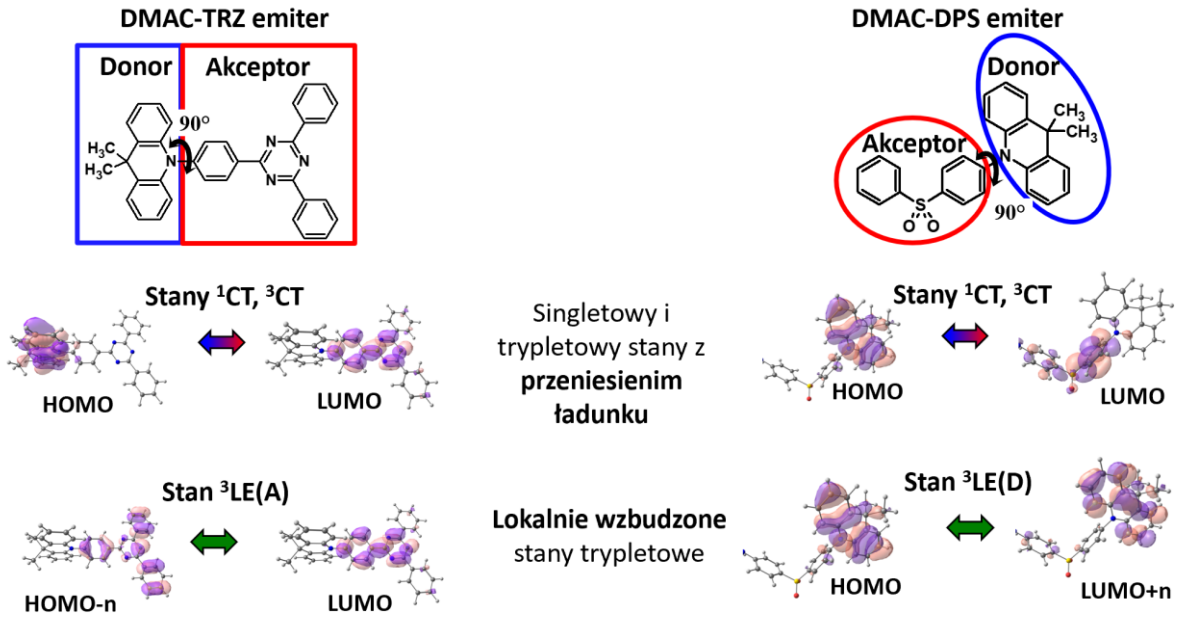
Kolejnym problemem, nad którym należy się zastanowić podczas projektowania molekularnego emiterów OLED, jest *kolor emisji*. Najnowsze osiągnięcia w zakresie trzeciej i czwartej generacji materiałów OLED wskazują, że urządzenia zawierające zielone, żółte i czerwone emitery organiczne wykazały już bardzo wysoką wydajność i żywotność porównywalną z analogami na bazie metali ciężkich.[15] Obecnie najbardziej pożądanymi emiterami są niebieskie, co dotyczy nie tylko w pełni organicznych OLED-ów, ale także kompleksów na bazie irydu. Dużym zainteresowaniem cieszą się również emitery bliskiej podczerwieni (NIR) i UV.

W ciągu ostatniej dekady udowodniono, że zjawisko TADF jest najlepszym podejściem do projektowania molekularnego w celu rozwiązania problemów związanych z konwersją trypletów, wydajnością i stabilnością materiałów organicznych. Kolor TADF można łatwo dostosować, a bogata różnorodność materiałów organicznych otworzyła szerokie pole do badań. Przed opisaniem głównego problemu projektowania molekularnego emiterów organicznych TADF, poniżej przedstawiono ogólne struktury niektórych z ich najlepszych przedstawicieli, kluczowe pojęcia i typy wzbudzonych stanów elektronowych.

Mechanizm TADF. TADF umożliwia konwersję „ciemnych” trypletowych ekscytonów do emisyjnych ekscytonów singletowych poprzez termicznie aktywowane endotermiczne przejście ze zmianą spinu, czyli odwrotne przejście międzysystemowe (*z ang.* rISC). Jest to kluczowy proces fotofizyczny, który z punktu widzenia zastosowania w OLED powinien przebiegać jak najszybciej, najlepiej w zakresie

nanosekundowym. Głównym problemem jest to, że rISC jest przejściem „zabronionym" przez spinową regułę wyboru. Innymi słowy, w większości związków organicznych rISC może występować w domenie (mili)sekundowej.

Wszystkie znane do tej pory organiczne emitery o najwyższych szybkościach rISC są zbudowane z silnego donora (D) i akceptora (A) elektronów rozdzielonych przestrzennie. Taka struktura umożliwia utworzenie stanów z przeniesieniem ładunku (CT), które reprezentują najniższe wzbudzone stany elektronowe, singletowy ^{1}CT i trypletowy ^{3}CT (Rysunek 5). Najbardziej wydajną separację tych fragmentów osiąga się poprzez ortogonalne ustawienie donora i akceptora (kąt torsyjny $\theta = 90°$). Taka struktura powoduje znikome nakładanie się najwyższego obsadzonego (HOMO) i najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (LUMO), co zmniejsza energię wymiany i przerwę energetyczną między stanami ^{1}CT i ^{3}CT ($\Delta E_{1CT\text{-}3CT}$). Energię stanów CT można modyfikować (*i*) chemicznie, poprzez zmianę efektów elektronowych fragmentów D i/lub A lub (*ii*) fizycznie poprzez zmianę właściwości otoczenia, np. polarności. Stany ^{1}CT mają znikomą siłę oscylatora $f_{1CT\text{-}S0}$, zgodnie z regułą wyboru dla przejść między nieprzekrywającymi się orbitalami.



Rysunek 5. Kluczowe elementy strukturalne, stany elektronowe i orbitale molekularne emiterów TADF **DMAC-TRZ** i **DMAC-DPS**

Pomimo małej wartości $\Delta E_{1CT\text{-}3CT}$ poniżej 10 meV dla ortogonalnych emiterów D-A, wszystkie opracowane wcześniej modele teoretyczne do opisu fotofizyki TADF zakładają, że przejście ze zmianą spinu między stanami ^{1}CT i ^{3}CT jest zabronione ze względu na ich identyczną naturę. Rzeczywiście, nowoczesne metody chemii kwantowej przewidują zerową stałą sprzężenia spin-orbita (SOC) dla przejścia ^{1}CT↔ ^{3}CT z powodu znikomej zmiany orbitalnego momentu pędu. Z tego powodu uważano, że wydajność TADF jest uzależniona od obecności co najmniej jednego dodatkowego stanu trypletowego o energii zbliżonej do stanów ^{1}CT i ^{3}CT. W większości opisanych przypadków może to być stan lokalnie wzbudzony (^{3}LE), zlokalizowany na donorze lub akceptorze (Rysunek 5),[16,17] lub rzadziej, odmienny od ^{3}CT stan z przeniesieniem ładunku.[18] Co ważne, ze względu na zlokalizowany charakter, energia ^{3}LE jest znacznie mniej wrażliwa na polarność otoczenia. Zgodnie z takimi modelami TADF, rISC zachodzi za pośrednictwem ww. trzeciego stanu ze względu na jego odmienny charakter od najniższego stanu ^{1}CT, ponieważ przejście ^{1}CT↔^{3}LE jest bardziej „dozwolone". Rozważania te opierają się na regule Al-Sayeeda[19] sformułowanej dla konwesji międzysystemowej (ISC), która jednak nie była sprawdzana dla przejść CT i molekuł z odseparowanymi fragmentami. Należy zauważyć, że takie trójpoziomowe modele zostały opracowane do opisu rISC w ścisłych warunkach i zwykle nie opisują innych parametrów fotofizycznych, takich jak ISC czy stałą szybkości promienistej.

Jeśli chodzi o problem niebieskiego koloru w diodach OLED,[20] opisany powyżej model trójpoziomowy sugeruje, że projektowanie molekularne donorów i akceptorów elektronów o wysokich energiach ^{3}LE w zakresie niebieskim i minimalizacja przerwy energetycznej ze stanem ^{1}CT ($\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$) są kluczowymi wytycznymi do osiągnięcia wysokich szybkości rISC w najbardziej pożądanych niebieskich emiterach TADF. Systematyczne badania z udziałem Wnioskodawcy wykazały, że jest to błędne założenie. Udowodniliśmy, że „zakazane" bezpośrednie przejścia ^{1}CT↔^{3}CT mogą w rzeczywistości być bardzo szybkie i wydajne. W emiterach TADF o najwyższych szybkościach rISC nie tylko zostaje złamana spinową reguła wyboru, ale też ^{1}CT↔^{3}CT przejścia zachodzą w miliony razy szybciej niż zakładano. Dlatego zaproponowaliśmy alternatywny dwupoziomowy model TADF, aby zoptymalizować podstawowe

założenia projektowania molekularnego niebieskich emiterów i wyjaśnić złożoną fotofizykę TADF.

Publikacje omówione poniżej miały na celu:

1) Zrozumienie mechanizmu TADF;

2) Opracowanie strategii projektowania molekularnego dla przyspieszenia rISC;

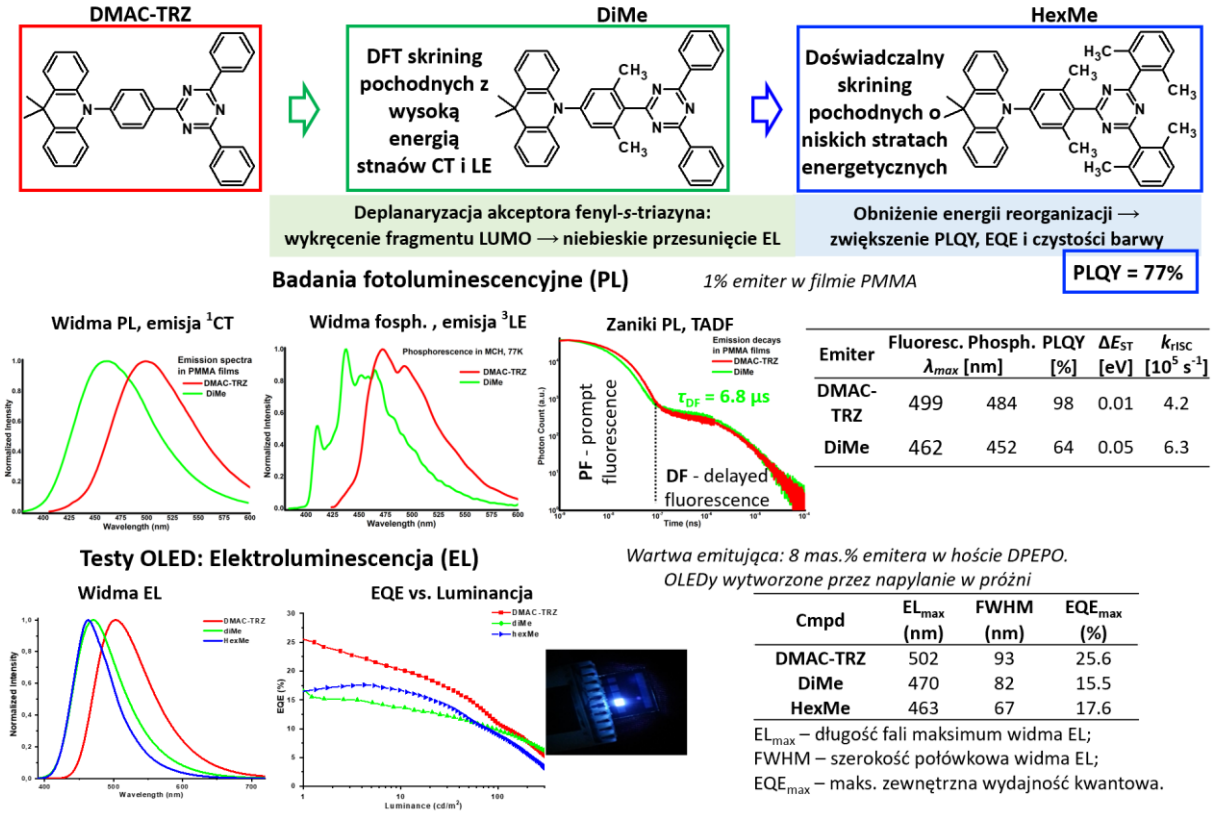
3) Opracowanie strategii projektowania molekularnego dla niebieskich TADF emiterów.

Oczywiście te cele są ze sobą mocno powiązane. Opracowanie strategii projektowania dla konkretnych celów nie jest możliwe bez zrozumienia mechanizmu zjawska. Z drugiej strony, jak opisano poniżej, badania emiterów niebieskich lub emiterów o przyspieszonych (r)ISC są bardzo pomocne w badaniach ich mechanizmu.

Wkład Wnioskodawcy. W pierwszych próbach rozwiązania problemu „niebieskiego" przez Wnioskodawcę zbadano pochodne znanego zielono-niebieskiego emitera TADF, **DMAC-TRZ**. Zawiera on fragment elektronodonorowy 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydynę (DMAC) i elektronoakceptorowy trifenylo-*s*-triazynę (TRZ). W ośrodkach o niskiej polarności, jak większość materiałów używanych w roli hosta warstwy emisyjnej OLED, najniższy stan trypletowy **DMAC-TRZ** jest utworzony przez przejście elektronowe zlokalizowane na fragmencie akceptorowym, głównie na *s*-triazynie i pierścieniu fenylowym blisko donora, w tzw. położeniu łącznika (z *ang*. linker) (Rysunek 5).

Ponieważ w czasie rozpoczęcia badań model trójpoziomowy był jedyną dobrze ustaloną strategią dla projektowania molekularnego emiterów TADF, zgodnie z tymi założeniami, aby uzyskać wydajną niebieski DA emiter, postanowiliśmy zwiększyć energie zarówno stanu ^{3}LE, jak i ^{1,3}CT. Aby znaleźć sposób na modulację energii tych stanów, przeprowadzono skrining obliczeniowy dla różnych pochodnych 2-fenylo-*s*-triazyny zawierających podstawniki w różnych pozycjach i o różnym efekcie elektronowym. Wyniki takich stosunkowo szybkich badań skriningowych ujawniły zależności struktura-właściwość i doprowadziły do kilku strategii projektowania molekularnego niebieskich TADF emiterów.

Podejście 2.1 Skręcenie struktury akceptora dla zwiększenia energii ^{3}LE i ^{1,3}CT. Pierwsze podejście szczegółowo opisane w **P2.1** opierało się na odkrytej zależności stanów wzbudzonych **DMAC-TRZ** od kąta dwuściennego między *s*-triazyną a pierścieniem fenylowym w pozycji łącznika. Z obliczeń wynika, że w geometrii stanu podstawowego wprowadzenie podstawnika metylowego w jednej lub obu (**diMe**, Rysunek 6) pozycjach *orto* prowadzi do szukanego wzrostu energii ^{3}LE i ^{1,3}CT.



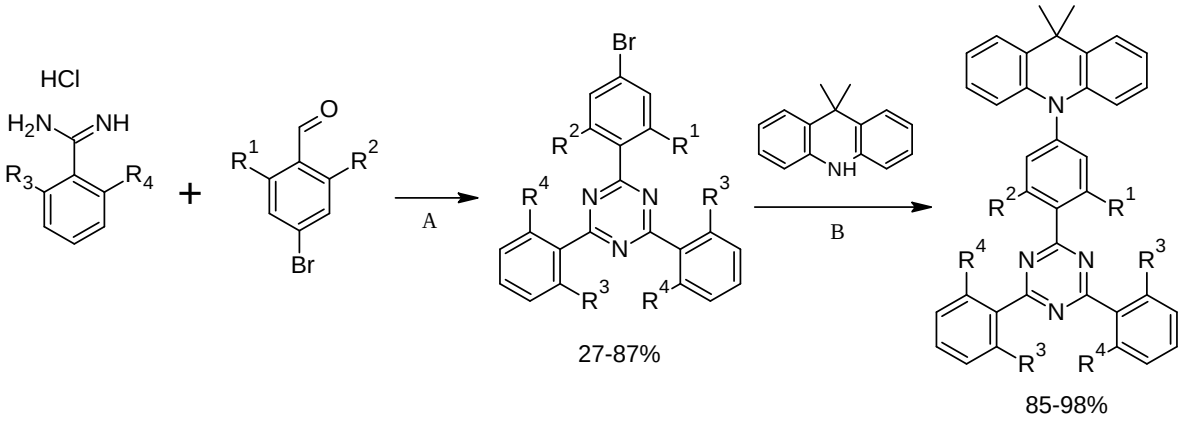
Emiter	Fluoresc. λ_{max} [nm]	Phosph. [nm]	PLQY [%]	ΔE_{ST} [eV]	k_{rISC} [10^5 s^{-1}]
DMAC-TRZ	499	484	98	0.01	4.2
DiMe	462	452	64	0.05	6.3

Cmpd	EL_{max} (nm)	FWHM (nm)	EQE_{max} (%)
DMAC-TRZ	502	93	25.6
DiMe	470	82	15.5
HexMe	463	67	17.6

Rysunek 6. Podsumowanie badań pochodnych **DMAC-TRZ** ze skręconym fragmentem akceptorowym

Jednak w stanach wzbudzonych następuje silna planaryzacja akceptora i pochodna z jednym podstawnikiem metylowym w pozycji *orto* wykazuje bardzo podobne właściwości do **DMAC-TRZ**. Pochodna **diMe** również ulega planaryzacji pod czas relaksacji w stanie wzbudzonym, ale pozostaje wystarczająco skręcona przy optymalnej geometrii: kąt torsyjny pomiędzy *s*-triazyną a pierścieniem fenylowym zmniejsza się z 64° do 37°. Obliczenia nie wykazały istotnego wpływu podstawników metylowych w bocznych pierścieniach fenylowych na energie stanów wzbudzonych.

Różne metylowe pochodne **DMAC-TRZ** otrzymano rozpoczynając od utleniającej cyklizacji odpowiednich pochodnych benzamidyny i 4-bromobenzaldehydu, a następnie katalizowanej Pd aminacji z DMAC (Schemat 2).



A – KOtBu, DMSO, 100°C, 10-20h, następnie DDQ. B – $Pd_2(dba)_3$, $HP(t\text{-}Bu)_3^+BF_4^-$, KOtBu, toluen, 100°C, 10-15h.

Schemat 2. Synteza **DMAC-TRZ** i jego pochodnych metylowych, R^{1-4} = H lub CH_3

Eksperymentalna weryfikacja właściwości fotoluminescencyjnych potwierdziła przewidywane zależności. Co ważne, w zamrożonych roztworach lub filmach amorficznych, w których relaksacja strukturalna stanu wzbudzonego jest utrudniona, emiter **diMe** i jego analogi wykazywały najwyższe hipsochromowe przesunięcie zarówno fluorescencji ^{1}CT, jak i fosforescencji ^{3}LE. W zaniku PL zaobserwowano dwa typowe dla TADF obszary. Natychmiastowa fluorescencja (*z ang.* prompt fluorescence PF), która pochodzi z bezpośrednio wzbudzonego stanu ^{1}CT, zanikała przed 100 ns po wzbudzeniu. Powolna opóźniona fluorescencja (*z ang.* delayed fluorescence, DF) pochodząca ze stanu ^{1}CT utworzonego w wyniku powrotu ze stanu trypletowego na drodze rISC była rejestrowana w ciągu 100 μs. Identyczne widma PF i DF oraz silna zależność DF od temperatury świadczą o zjawisku TADF.

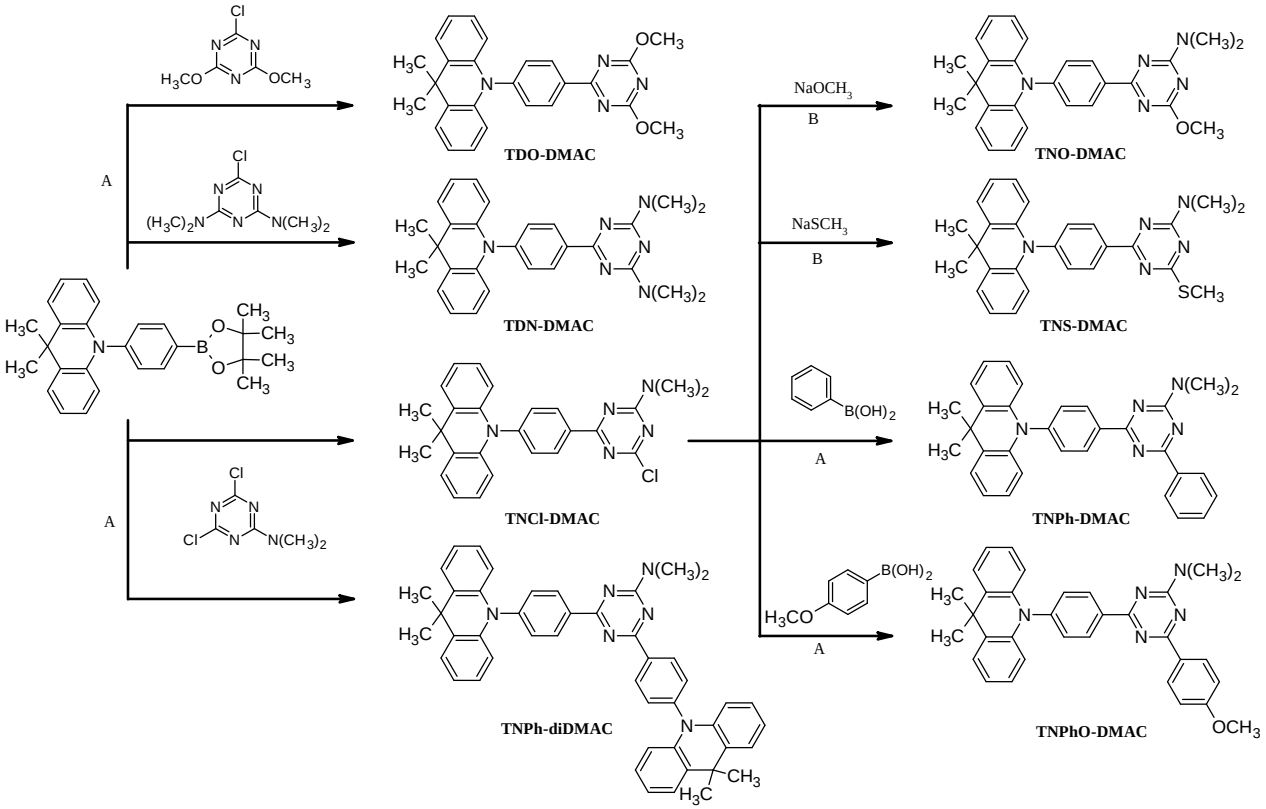
Niestety, niebieskiemu przesunięciu emisji **diMe** towarzyszył spadek PLQY do 64%. Wprowadzenie dwóch podstawników metylowych w obie pozycje *orto* obu bocznych pierścieni fenylowych dało emiter **HexMe** o zwiększonej wartości PLQY do 77%, przy czym pozostałe parametry fotofizyczne utrzymały się na podobnym poziomie jak w **diMe**. Urządzenia OLED zawierające **HexMe** wykazały wydajną wąskopasmową

niebieską elektroluminescencję z maksimum EL_{max} przy 463 nm, szerokością połówkową FWHM 67 nm i maksymalną zewnętrzną wydajnością kwantową (EQE_{max}) 17,6%.

Z punktu widzenia projektowania molekularnego niebieskich TADF emiterów, badania te prowadzą do ważnych wnioski. Po pierwsze, deplanaryzacja fragmentu cząsteczki, na którym zlokalizowany jest LUMO, skutecznie zwiększa energie stanów wzbudzonych. Ponadto skręcenie bocznych pierścieni fenylowych w emiterach arylo-*s*-triazynowych pomaga zmniejszyć energię reorganizacji i procesy bezpromieniste, zapewniając wyższą PLQY, EQE i czystość barwy emisji. Badania również ujawniły ważną rolę rotacji wybranych strukturalnych fragmentów i wpływ lepkości środowiska na fotofizykę TADF. Jak zostanie omówione dalej, kontrola wibracji i rotacji ma kluczowe znaczenie dla TADF.

Podejście 2.2 Przystrajanie energii ^{3}LE, ***P2.2****.* Wydawało się, że właściwości fotofizyczne ostatniej grupy emiterów potwierdzały teorię TADF. Zachęceni tymi wynikami kontynuowaliśmy poszukiwania podejść prowadzących do emiterów o głębszej niebieskiej barwie. Jak wskazują pomiary fosforescencji przy 77K, w **DMAC-TRZ** energia najniższego stanu ^{3}LE (E_{3LE}) zlokalizowanego na fragmencie akceptorowym jest poniżej 2,82 eV. Zgodnie z modelem trójpoziomowym, aby na bazie **DMAC-TRZ** zaprojektować ciemnoniebieski emiter, utrzymując szybki rISC, należy przede wszystkim zwiększyć energię ^{3}LE do 3,0 eV. Nasze skriningowe obliczenia DFT ujawniły, że wprowadzenie podstawników w pozycjach 4 i/lub 6 2-fenylo-*s*-triazyny ma silny wpływ na stan ^{3}LE. Z punktu widzenia projektowania niebieskich emiterów TADF najbardziej interesujące są podstawniki o silnej zdolności elektronodonorowej, które zwiększają energię ^{3}LE. Najsilniejszy efekt przewidziano dla 4,6-bis(dimetyloamino)-2-fenylo-*s*-triazyny (**TDN**). Na podstawie tych obserwacji opracowaliśmy drugą strategię projektowania molekularnego z wykorzystaniem akceptorów fenylo-s-triazyny z podstawnikami elektronodonorowymi w połączeniu z donorem DMAC. Zgodnie z założeniami, to powinno było doprowadzić do niebieskich emiterów TADF o wysokim stanie ^{3}LE zbliżonym do ^{1}CT.

Szereg takich emiterów zsyntetyzowano zgodnie ze schematem 3 z wydajnością 70-91%.



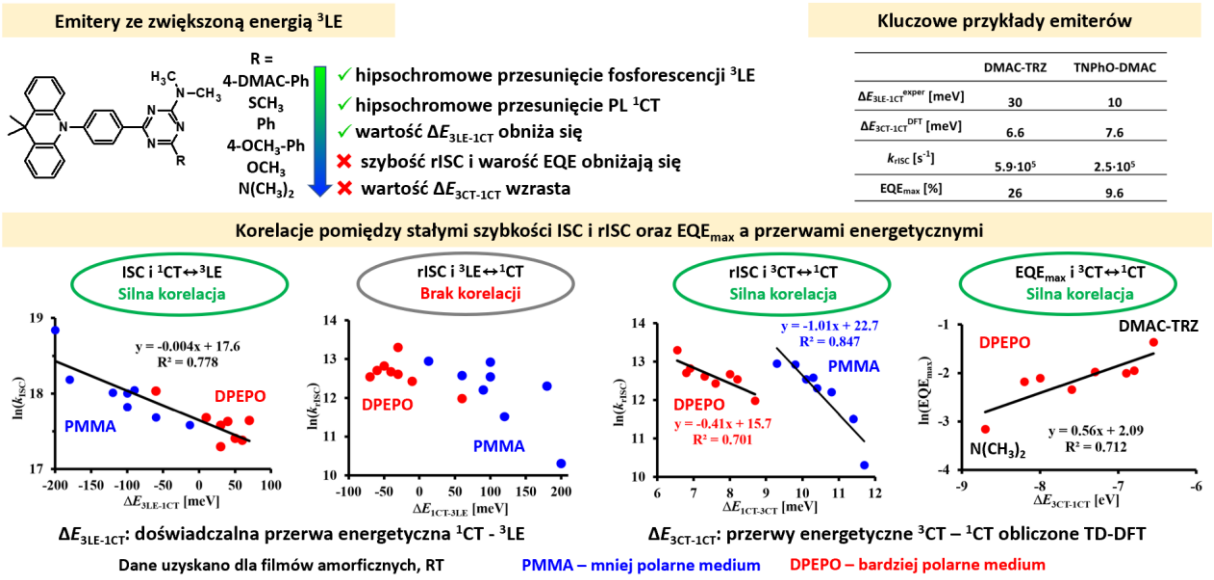
A – $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, THF/H_2O, 60 °C; B – THF/DMF, RT.

Schemat 3. Synteza analogów **DMAC-TRZ** z osłabionym akceptorem

Eksperymentalne badania właściwości fotoluminescencyjnych potwierdziły przewidziany na podstawie obliczeń wzrost energii ^{3}LE wraz ze wzrostem elektronodonorowej zdolności podstawników w akceptorze. Najbardziej niebieską fosforescencję wskazującą na energię ^{3}LE równą 3,02 eV zaobserwowano dla emitera **TDN-DMAC**. Osłabiona siła akceptorowa miała również silny wpływ na ^{1}CT, co skutkowało silnym przesunięciem fluorescencji w kierunku niebieskim.

Pomimo spełnienia kryteriów modelu trójpoziomowego, wszystkie badane emitery wykazywały znacznie gorsze parametry TADF i OLED niż **DMAC-TRZ**. Choć wyniki te były rozczarowujące, badania fotofizyczne siedmiu emiterów o podobnej strukturze, ale różnych przerwach energetycznych $\Delta E_{3\text{LE-1CT}}$ i $\Delta E_{3\text{CT-1CT}}$ w filmach o różnych polarnościach umożliwiły uzyskanie wystarczająco dużego zestawu danych, aby dokładniej przyjrzeć się mechanizmowi TADF. Korelacje stałych szybkości ISC i

rISC z eksperymentalnymi przerwami energetycznymi $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ i $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ (Rysunek 7) dostarczyły cennych wniosków, z których najważniejsze omówiono poniżej.



Rysunek 7. Podsumowanie badań analogów **DMAC-TRZ** z osłabionym akceptorem

(*i*) Przejście ^{3}LE↔^{1}CT ułatwia ISC, ale nie rISC. Stała szybkości ISC (k_{ISC}) wykazywała silną zależność od $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$, jednak nie znaleziono takiej korelacji dla stałej szybkości rISC (k_{rISC}).

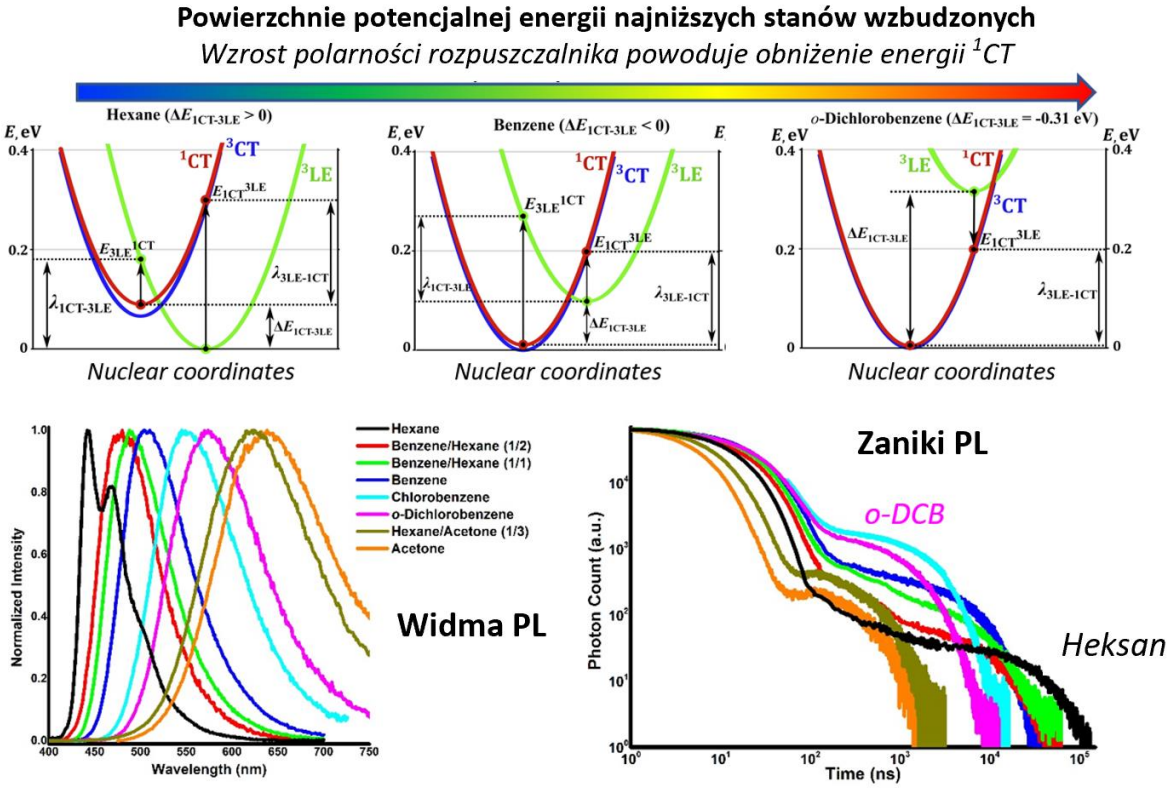
(*ii*) Przejście ^{3}CT↔^{1}CT jest niezwykle ważne dla szybkości rISC. k_{rISC} wykazało silną zależność od $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$. Co więcej, parametr EQE_{max} wytworzonych urządzeń OLED wykazał taką samą korelację.

(*iii*) Minimalizacja $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ nie może zrekompensować wzrostu $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ w emiterach typu DA o osłabionej sile przeniesienia ładunku. Na przykład emiter **TNPhO-DMAC** z trzykrotnie niższą przerwą energetyczną $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ niż **TRZ-DMAC** wykazywał 2,4-krotny spadek szybkości rISC i 2,7 razy niższą wartość EQE_{max} w OLED z powodu rozdzielenia stanów ^{3}CT i ^{1}CT (Rysunek 7).

Przedstawione badania eksperymentalne wskazują, że model trójpoziomowy bywa mylący. Najwyraźniej w wydajnym niebieskim emiterze TADF przerwa energetyczna ^{3}LE-^{1}CT może być dostosowana jako dodatkowy parametr, ale główna uwaga powinna być skupiona na minimalizacji wartości $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$. Obserwacje te

wskazały na kluczową rolę przejścia ^{3}CT→^{1}CT dla szybkiego rISC i wydajnego użycia trypletów w OLED.

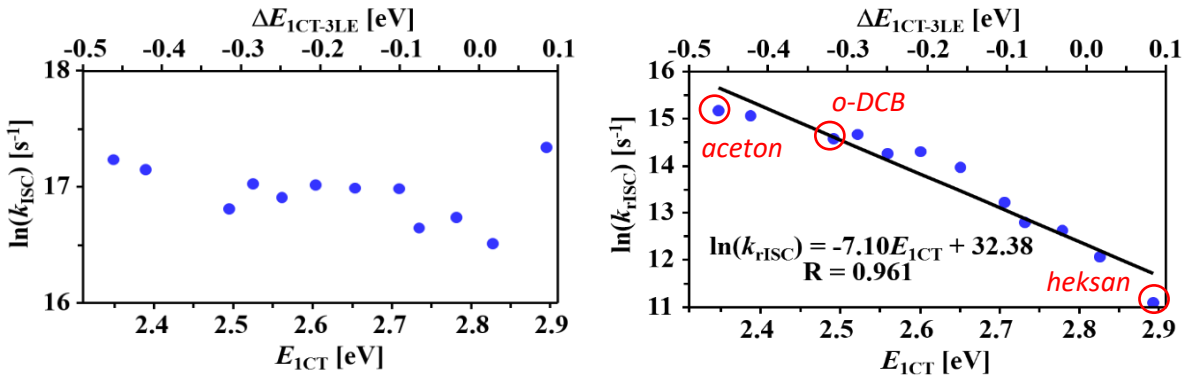
Podejście 2.3 Zmiana energii CT: roztwory. Wspomniany wyżej wniosek dotyczący wiodącej roli przejścia ^{3}CT→^{1}CT w rISC był niespodziewany. Aby wyjaśnić tę obserwację, przejrzeliśmy się dokładniej fotofizyce samego **DMAC-TRZ**, a mianowicie pomiarom solwatochromowym, szczegółowo przeanalizowanym w **P1.3**. Biorąc pod uwagę odmienną wrażliwość stanów wzbudzonych na polarność otoczenia, energia stanów CT ma gwałtownie spadać przy wzroście polarności rozpuszczalnika, podczas gdy energia stanu LE pozostaje względnie stała. Dlatego w polarnych rozpuszczalnikach przerwa energetyczna $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ powinna mocno wzrastać, blokując kanał ^{3}LE→^{1}CT i zgodnie z teorią trójpoziomową, hamując rISC. Jak wykazały nasze dalsze badania, ze wzrostem polarności rozpuszczalnika zmniejsza się przerwa energetyczna $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$. Solwatochromowe badania dostarczyły zatem informacji o właściwościach fotofizycznych tego samego emitera z różnymi przerwami energetycznymi $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ i $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$.



Rysunek 8. Ilustracyjne usytuowanie powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych z zaznaczonymi przerwą energetyczną i energią reorganizacji; widma emisji i zaniku PL **DMAC-TRZ** w beztlenowych roztworach w temperaturze pokojowej

Badania fotoluminescencyjne potwierdziły silny dodatni solwatochromizm **DMAC-TRZ** (Rysunek 8). PL_{max} przesunął się z 430 nm w heksanie do 580 nm w *orto*-dichlorobenzenie (o-DCB). Świadczyło to o stabilizacji stanów z przeniesieniem ładunku. Jednocześnie zanik emisji wykazał gwałtowny wzrost intensywności plateau opóźnionej fluorescencji DF. W o-DCB zaobserwowano najwyższą stałą rISC. W bardziej polarnych rozpuszczalnikach, zaobserwowano dalszy wzrost PL_{max} i k_{rISC}, a także spadek PLQY z powodu wzrostu dezaktywacji bezpromienistej.

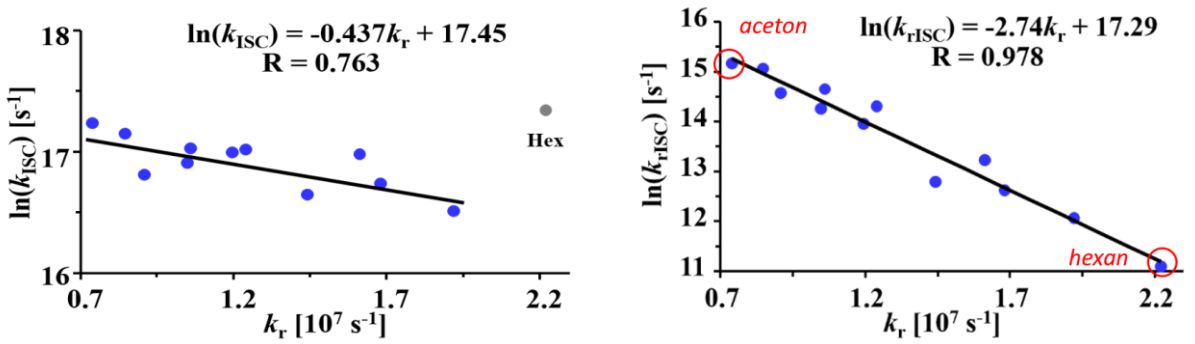
Próby wyjaśnienia eksperymentalnych zależności k_{ISC} i k_{rISC} w ramach modelu trójpoziomowego zakończyły się niepowodzeniem. Stała szybkości ISC nie wykazuje żadnej zależności od przerwy energetycznej $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$, podczas gdy k_{rISC} wzrasta wraz ze wzrostem przerwy energetycznej, nawet gdy $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ przekraca 0,4 eV – podwójną wartość kT termicznie osiągalnej bariery aktywacji w temperaturze pokojowej. Taka korelacja nie ma fizycznego sensu. Faktycznie, rISC jest funkcją energii E_{1CT}, ale nie $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$. Co ważne, w przeciwieństwie do założeń modelu trójpoziomowego, szybkość rISC nie osiąga maksimum, gdy $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ jest bliska zeru.



Rysunek 9. **DMAC-TRZ** w roztworach: korelacje stałych szybkości ISC i rISC z $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ i E_{1CT}

Z drugiej strony, zarówno k_{ISC}, jak i k_{rISC} wykazują silną odwrotną zależność od stałej szybkości dezaktywacji promienistej k_r (Rysunek 10). Jeżeli wziąć pod uwagę, że w ramach tego samego układu DA k_r jest proporcjonalne do $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ (im większy stopień odseparowania HOMO i LUMO, tym mniejsza jest $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ i siła oscylatora, a

więc też k_r) to zaobserwowane zależności faktycznie wskazują, że rISC jest najszybszy, gdy stany ^{1}CT i ^{3}CT są najbardziej zbliżone.



Rysunek 10. **DMAC-TRZ** w roztworach: korelacje stałych szybkości ISC i rISC z k_r jako funkcją $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$

Mając dodatkowe dowody na kluczowe znaczenie odziaływań ^{3}CT-^{1}CT dla rISC, sformułowaliśmy podstawy alternatywnego, dwupoziomowego modelu TADF:

– Szybkości ISC i rISC są odwrotnie proporcjonalne do przerwy energetycznej między stanami ^{3}CT-^{1}CT: im niższy $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$, tym wyższy k_{rISC}.

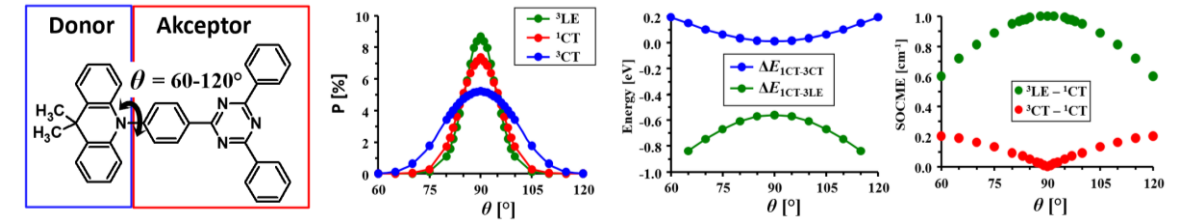
– Stała SOC dla przejścia między ^{1}CT a ^{3}CT jest większa od zera: przejście ^{1}CT↔^{3}CT nie jest „zakazane”.

Zgodnie z równaniem Marcusa-Husha (3) użytym do opisu k_{ISC} i k_{rISC}, przejście ^{1}CT↔^{3}CT może być w rzeczywistości bardzo szybkie, ponieważ przerwa energetyczna i energia reorganizacji są znikomo małe, poniżej 10 meV.

$$k = \frac{V^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\pi}{k_B T \lambda}}\exp\left[-\frac{(\Delta E_{ST}+\lambda)^2}{4k_B T\lambda}\right] \qquad (3)$$

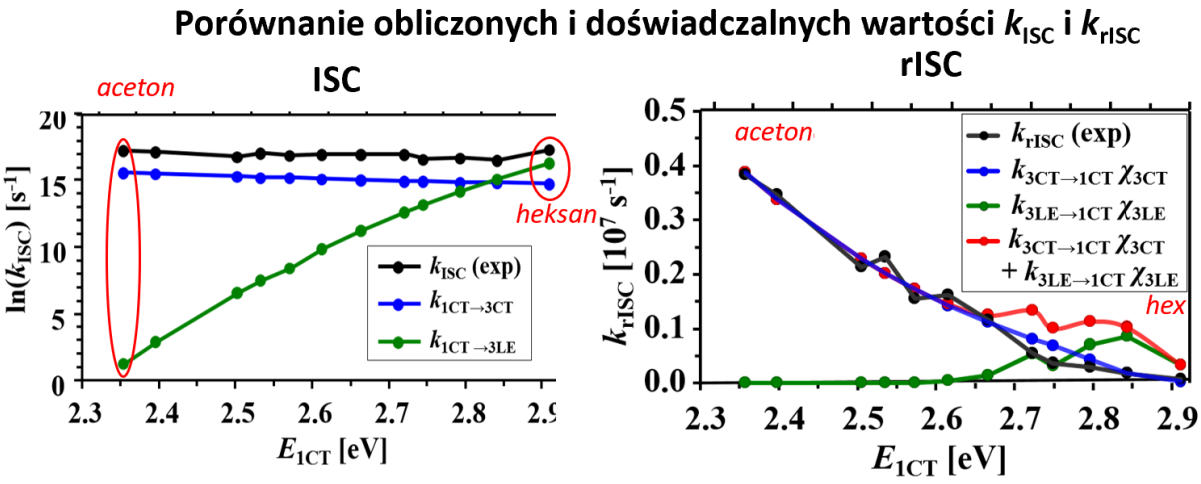
gdzie k jest stałą szybkości ISC lub rISC; V jest stałą SOC; λ jest sumą wewnętrznej (Rysunek 8) i zewnętrznej (λ_{solv}) energii reorganizacji; ΔE_{ST} to przerwa energetyczna między ^{1}CT a odpowiednim stanem trypletowym; k_B jest stałą Boltzmanna; $\hbar$ jest zredukowaną stałą Plancka; T to temperatura (298,15 K).

Wyraźnie najbardziej sprzecznym postulatem modelu dwustanowego jest niezerowa stała SOC, ponieważ liczne metody QM przewidują jej wartość poniżej 0,01 cm^{-1}. Jeśli jednak przyjrzymy się uważnie drganiom molekularnym w **DMAC-TRZ**, pierwszy poziom wibracyjny (ω_1) wyjaśnia tę rozbieżność. Drgania te aktywują rotację, zmieniającą kąt dwuścienny (θ) między fragmentami donora i akceptora (Rysunek 11). Zmiana θ prowadzi do powstania rotamerów i wpływa drastycznie na SOC ^{3}CT-^{1}CT. Nawet niewielkie odchylenie kąta θ o 5° powoduje wzrost SOC od 0,00 do 0,05 cm^{-1}, podczas gdy maksymalna osiągalna wartość w temperaturze pokojowej wynosi 0,2 cm^{-1} dla θ-rotamera z odchyleniem 30°. Nawet tak małe wartości SOC są wystarczające, aby uzyskać k_{rISC} aż 10^6 s^{-1} ze względu na małą przerwę energetyczną i co najważniejsze, niską energię reorganizacji przejść ^{3}CT↔^{1}CT.



Rysunek 11. Rozkład θ-rotamerów w **DMAC-TRZ** i jego wpływ na przerwy energetyczne i SOC

Faktycznie wartość λ odgrywa decydującą rolę przy porównywaniu przejść ^{3}CT→^{1}CT i ^{3}LE→^{1}CT. Ze względu na różny charakter stanów CT i LE, energia reorganizacji przejścia ^{3}LE→^{1}CT jest duża, przekraczając 0,2 eV. Z tego powodu teoria Marcusa przewiduje niską wartość $k_{3LE-1CT}$ i jej gwałtowny spadek przy wzroście polarności i E_{1CT} (Rysunek 12). Z drugiej strony we wszystkich badanych warunkach eksperymentalne stałe szybkości rISC bardzo dobrze korelowały z sumą statystyczną szybkości $k_{3CT-1CT}$ obliczonej z uwzględnieniem rozkładu θ-rotamerów i populacji każdego stanu trypletowego (χ) w temperaturze pokojowej. Służy to jako doskonały dowód na bezpośredni mechanizm ^{3}CT→^{1}CT TADF zgodnie z modelem dwupoziomowym.

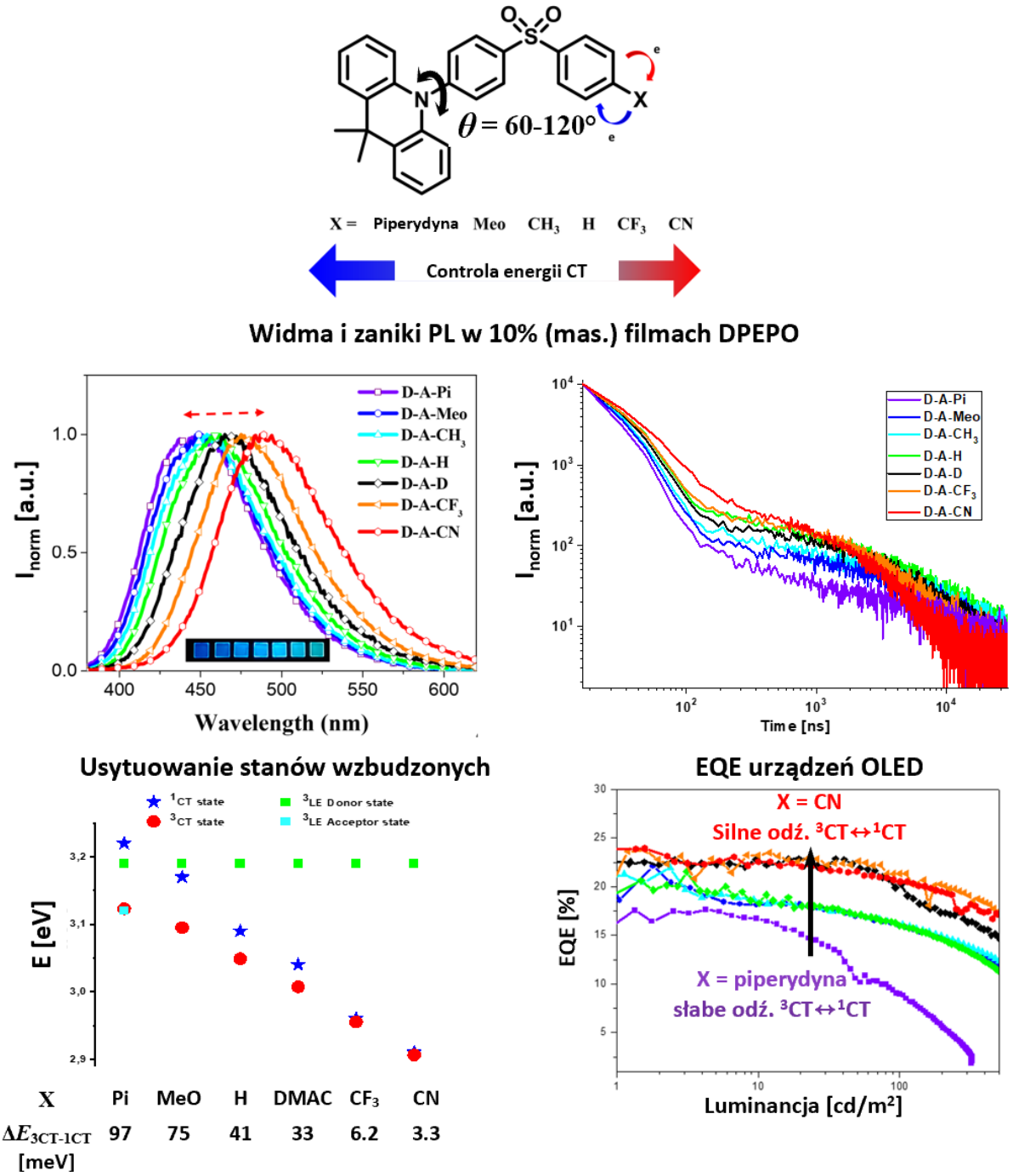


Rysunek 12. Porównanie obliczonych i eksperymentalnych szybkości przejść tryplet-singlet i singlet-tryplet w funkcji energii stanu ^{1}CT. Stałe szybkości przejść ^{3}LE↔^{1}CT obliczono stosując λ_{solv} = 0,3 eV.

Podejście 2.4 Zmiana energii CT: filmy. Opisany powyżej mechanizm TADF został opracowany dla pojedynczego emitera w roztworach ciekłych. W celu 1) zweryfikowania teorii dwupoziomowej na różnych typach emiterów, 2) zastosowania jej do warstwy amorficznej, która jest ośrodkiem warstwy emisyjnej w OLED, oraz 3) zbadania możliwości wzmocnienia ^{3}CT→^{1}CT, została zbadana seria emiterów z difenylosulfonowym akceptorem **DMAC-DPS** jak opisano w **P1.4**. W tego typu emiterach najniższy stan ^{3}LE zlokalizowany jest na fragmencie donorowym DMAC, podczas gdy stan trypletowy zlokalizowany na akceptorze difenylosulfonu ma znacznie wyższą energię (Rysunek 5). Pomysł polegał na modulowaniu siły akceptora a więc energii CT przez wprowadzenie podstawników. Dzięki temu, że energia ^{3}LE pozostaje stała, modyfikacja energii CT umożliwiła uzyskanie emiterów z różnymi wartościami przerwy energetycznej $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$. Wartość $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ również została zmodyfikowana przez modulację siły CT lub, w tym przypadku, siły akceptora.

Podstawniki (X) wahały się od elektronodonorowych, takich jak piperydyna (Pi), metoksyl i metyl, które zmniejszały siłę akceptorową, do elektronoakceptorowych, takich jak grupy CF_3 i CN, które zwiększały siłę akceptorową (Rysunek 13). W filmach amorficznych mieszaniny emiterów z DPEPO w roli hosta wykazywały zależność maksimum emisji od zdolności elektronoakceptorowej podstawnika. Pochodne **CF_3** i

CN wykazywały najwyższą intensywność i najkrótszy czas życia DF, najszybszą szybkość rISC oraz najlepsze parametry w OLED, w tym EQE_{max} i najniższy spadek wydajności przy zwiększeniu gęstości prądu. Wręcz przeciwnie, pochodna piperydyny wykazała najdłuższy DF, najwolniejszy rISC i najgorszą wydajność OLED.



Rysunek 13. Podsumowanie badań eksperymentalnych emiterów wychodzących się z difenylosulfonu.

Pomiary spektroskopowe zamrożonych roztworów potwierdziły, że przerwa energetyczna $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ zależy od siły akceptora. Najmniejszą $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ wynoszącą 4 meV i największą $\Delta E_{3LE\text{-}1CT}$ sięgającą 0,3 eV oszacowano dla pochodnej CN o najlepszych parametrach TADF i OLED. Największa wartość $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ wynoszącą prawie 100 meV była przyczyną najgorszych wyników pochodnej piperydyny **Pi**, pomimo bliskości energetycznej ^{1}CT z dwoma stanami ^{3}LE zlokalizowanymi odpowiednio na fragmentach donora i akceptora.

Badania eksperymentalne udowodniły więc wiodąca rolę przejścia $^3CT \rightarrow {}^1CT$ w TADF, natomiast szybkości rISC nie można było wyjaśnić, zakładając kluczową rolę stanu ^{3}LE. Dlatego, aby wyjaśnić mechanizm TADF, rozbudowaliśmy nasz model dwupoziomowy dla filmów amorficznych. Fizyczne podstawy takiego modelu są następujące:

1) Ze względu na molekularne drgania układ makroskopowy, jak to roztwór lub film amorficzny, reprezentowany jest jako zespół cząsteczek o różnych geometriach. Można je opisać jako termodynamicznie dopuszczalne odchylenia od minimum energetycznego przy danej temperaturze.

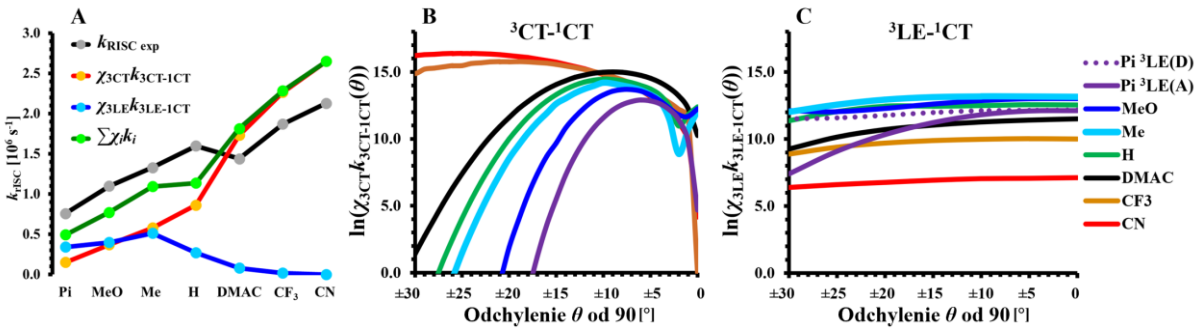
2) W filmach, rotacje większych fragmentów cząsteczek są ograniczone. Jednak podczas utworzenia amorficznego filmu z roztworu lub przez napylanie, rozkład izomerów strukturalnych zostaje zachowany, jak w wychodzącej fazie ciekłej lub gazowej, a wysoka lepkość ośrodka uniemożliwia powrót do minimum energetycznego. Oznacza to, że każdy rotamer powinien być traktowany jako osobna forma emitująca światło, posiadająca własne właściwości elektronowe i fotofizyczne. Szczególnie w badanych emiterach TADF kluczową rolę odgrywa kąt dwuścienny między donorem i akceptorem (θ). Rozkład θ-rotamerów (p_θ) odpowiada rozkładowi Boltzmanna.

3) Podczas relaksacji strukturalnej w stanie wzbudzonym długości i kąty wiązań ulegają zmianie, dopasowując się do wzbudzonego rozkładu gęstości elektronowej. Natomiast kąty torsyjne pomiędzy dużymi fragmentami strukturalnymi pozostają takie same jak w stanie S_0. Rozkład rotamerów pozostaje zatem taki sam jak w stanie podstawowym. W obrębie wzbudzonych θ-rotamerów o tej samej wartości θ przejścia tryplet↔singlet są procesami adiabatycznymi. Ich stałe szybkości opisuje równanie Marcusa-Husha (3).

4) Eksperymentalnie wyznaczane wartości energii stanu wzbudzonego i przerw energetycznych E_{ST} są sumami statystycznymi odpowiednich wartości wszystkich współistniejących rotamerów. Podobnie, eksperymentalna stała szybkości rISC zawiera wkład każdego rotameru:

$$k_{\mathrm{rISC}}(\mathrm{exp}) = \chi_{3\mathrm{CT}} \sum p_\theta \, k_{3\mathrm{CT\text{-}1CT}}(\theta) + \chi_{3\mathrm{LE}} \sum p_\theta \, k_{3\mathrm{LE\text{-}1CT}}(\theta) \qquad (4),$$

gdzie χ_{3CT} i χ_{3LE} są stosunkami molowymi cząsteczek odpowiednio w stanach ^{3}CT i ^{3}LE, obliczonymi z rozkładu Boltzmanna.



Rysunek 14. Porównanie eksperymentalnych stałych szybkości rISC z obliczonymi (A). Sumą statystyczna stałych szybkości przejść ^{3}CT→^{1}CT (B) i ^{3}LE→^{1}CT (C) pomnożoną przez stosunek molowy cząsteczek w odpowiednich stanach trypletowych.

Bazując się na takich rozważaniach obliczono stałe szybkości przejść ^{3}CT→^{1}CT i ^{3}LE→^{1}CT dla różnych θ-rotamerów badanych pochodnych **DMAC-DPS**. Rysunek 14 podsumowuje wyniki opracowanego modelu teoretycznego. Statystyczna suma stałych szybkości przejścia ^{3}CT-^{1}CT i ^{3}LE-^{1}CT uwzględniająca względną populację cząsteczek w odpowiednich stanach trypletowych dobrze koreluje z eksperymentalnymi stałymi szybkości rISC (Rysunek 14A), co świadczy o poprawności opracowanego modelu. Według obliczeń szybkość przejścia ^{3}CT→^{1}CT wzrasta stopniowo wraz ze wzrostem mocy akceptora. Kanał ^{3}CT→^{1}CT odgrywa kluczową rolę w emiterach z szybkim rISC i wysoką wydajnością OLED, w tym pochodnej **CN** o wartości $k_{3CT→1CT}$ przekraczającej $2{,}6\times10^6$ s^{-1}. W tych emiterach populacja stanu ^{3}CT jest wyjątkowa (χ_{3CT} > 99,99%).

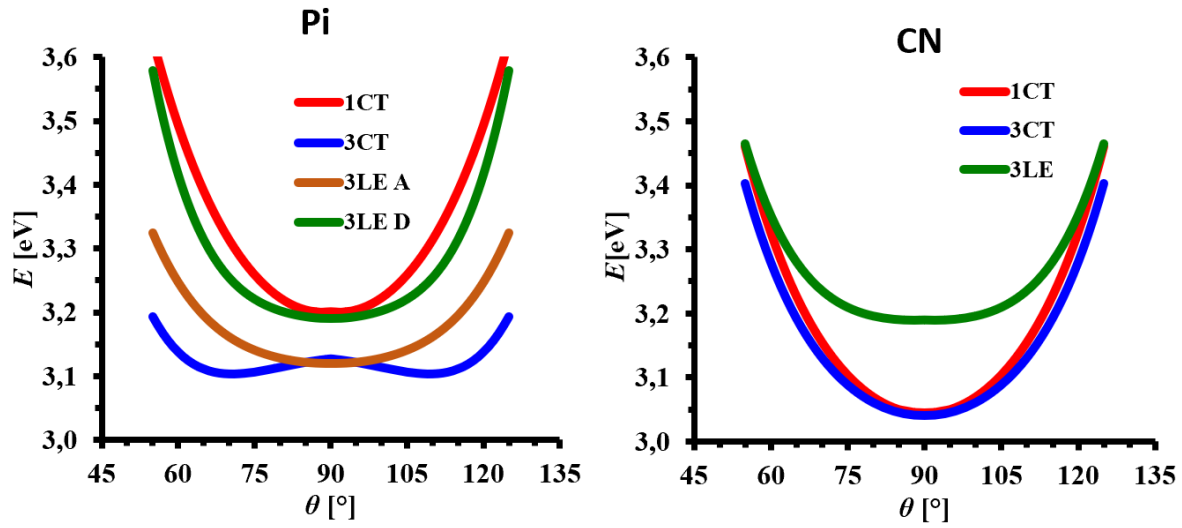
W ramach opracowanego modelu niższe szybkości rISC emiterów z osłabionymi akceptorami są wynikiem znacznego spadku szybkości przejścia ^{3}CT→^{1}CT. Dzieje się tak pomimo rosnącej roli przejść ^{3}LE→^{1}CT, które zgodnie z założeniami modelu

trójpoziomowego miałyby poprawić szybkość rISC (Rysunek 14A). W pochodnej piperydyny **Pi** najniższa wartość $k_{3CT\text{-}1CT}$ spośród badanych emiterów wynika z największej przerwy energetycznej i energii reorganizacji. Pomimo (*i*) wiodącej populacji stanu ^{3}LE zlokalizowanego na akceptorze, (*ii*) zbliżonych energii stanów ^{1}CT i ^{3}LE zlokalizowanego na donorze oraz (*iii*) stosunkowo wysokich wartości stałej SOC rzędu 0,75 – 1 cm^{-1}, suma $k_{3LE\text{-}1CT}$ nie przekracza wartości 2×10^5 s^{-1}. Wynika to z dużych wartości energii wewnętrznej reorganizacji $\lambda_{3LE\text{-}1CT}$ sięgających 0,45 eV.

Co ważne, opracowany model umożliwia analizę znaczenia różnych rotamerów dla wydajności rISC. Rysunki14B i 14C przedstawiają osobne składowe ^{3}CT→^{1}CT i ^{3}LE→^{1}CT stałej szybkości rISC w różnych rotamerach, w zależności od odchylenia θ od wartości optymalnej. Generalnie, w przeciwieństwie do $k_{3LE\text{-}1CT}$, wartości $k_{3CT\text{-}1CT}$ są silnie zależne od θ, ponieważ co raz większe odchylenie od optymalnej geometrii prowadzi do wzrostu przerwy energetycznej i energii reorganizacji przejścia ^{3}CT→^{1}CT. Wyjątkowo, prawie we wszystkich rotamerach najlepszych emiterów CN i CF_3, $k_{3CT\text{-}1CT}$ przekracza 1×10^6 s^{-1}, co czyni to przejście dominującym dla konwersji tryplet-singlet. W emiterach ze słabymi akceptorami przejście ^{3}CT→^{1}CT jest realizowane tylko przez niektóre rotamery o małym odchyleniu θ. Pozostałe rotamery dezaktywują się poprzez przejścia ^{3}LE→^{1}CT, które są stosunkowo powolne ze względu na duże energie reorganizacji. Oznacza to, że ekscytony trypletowe w takich emiterach mają wydłużony czas życia, a dezaktywacja bezpromienna lub procesy destrukcyjne mogą skutecznie konkurować z rISC. Te zjawiska są szczególnie ważne przy dużych gęstościach prądu w urządzeniu OLED, gdy wzbudzana jest duża liczba cząsteczek. Naszym zdaniem nagromadzenie wzbudzonych rotamerów o wysokim odchyleniu θ i niskiej szybkości rISC jest jedną z głównych przyczyn gwałtownego spadku wydajności przy wzroście gęstości prądu w OLEDach zawierających emitery ze słabymi akceptorami (Rysunek 13). Z drugiej strony, duża szybkość przejścia ^{3}CT→^{1}CT we wszystkich rotamerach **CN** i **CF_3** sprzyja krótkiemu czasowi życia stanu trypletowego niezależnie od konformacji rotameru, co daje niezwykle mały spadek wydajności (Rysunek 13).

Należy podkreślić, że według analizy cech elektronowych rotamerów o różnej wartości θ, główną przyczyną wysokich współczynników rISC jest podobny kształt

powierzchni energii potencjalnej stanów ^{3}CT i ^{1}CT, zapewniający niską energię reorganizacji (Rysunek 15). Nie mniej ważne jest samo istnienie rotamerów, ponieważ zapewnia ono niezerowe SOC dla przejścia ^{3}CT-^{1}CT przy odchyleniu θ od 90°.



Rysunek 15. Zależności energii najniższych wzbudzonych stanów elektronowych od kąta torsyjnego θ; oszacowano dla filmów z DPEPO w roli hosta.

Badania nad dwupoziomowym modelem TADF można podsumować następująco. Istnieją różne **poziomy modelowania mechanizmu TADF**. Dobór odpowiedniego poziomu zależy od wymaganej dokładności oraz od tego, czy badany emiter ma ortogonalną strukturę, zawiera ciężkie atomy i inne czynniki.

Zgodnie z **poziomem 1** lub **modelem statycznym** emiter jest opisywany w swojej optymalnej geometrii odpowiadającej minimum energetycznemu. W ramach takiego modelu ISC i rISC zachodzą między stanami o różnej naturze, np. ^{1}CT↔^{3}LE. Według naszych badań wynika to z faktu, że SOC między stanami o różnej naturze zwykle minimalnie zależy od niewielkich zmian geometrii.

Aby dobrze opisać TADF w ortogonalnych emiterach złożonych z lekkich atomów, należy skorzystać z **poziomu 2** lub **modelu „rotacyjnego”**. Wynika to z faktu, że w cząsteczkach o ortogonalnej strukturze rotacje dużych fragmentów umożliwiają przejścia ^{3}CT↔^{1}CT. Model ten opisuje emiter jako zbiór statystyczny rotamerów i pomaga zilustrować w klarowny sposób, które fragmenty strukturalne są odpowiedzialne za rISC.

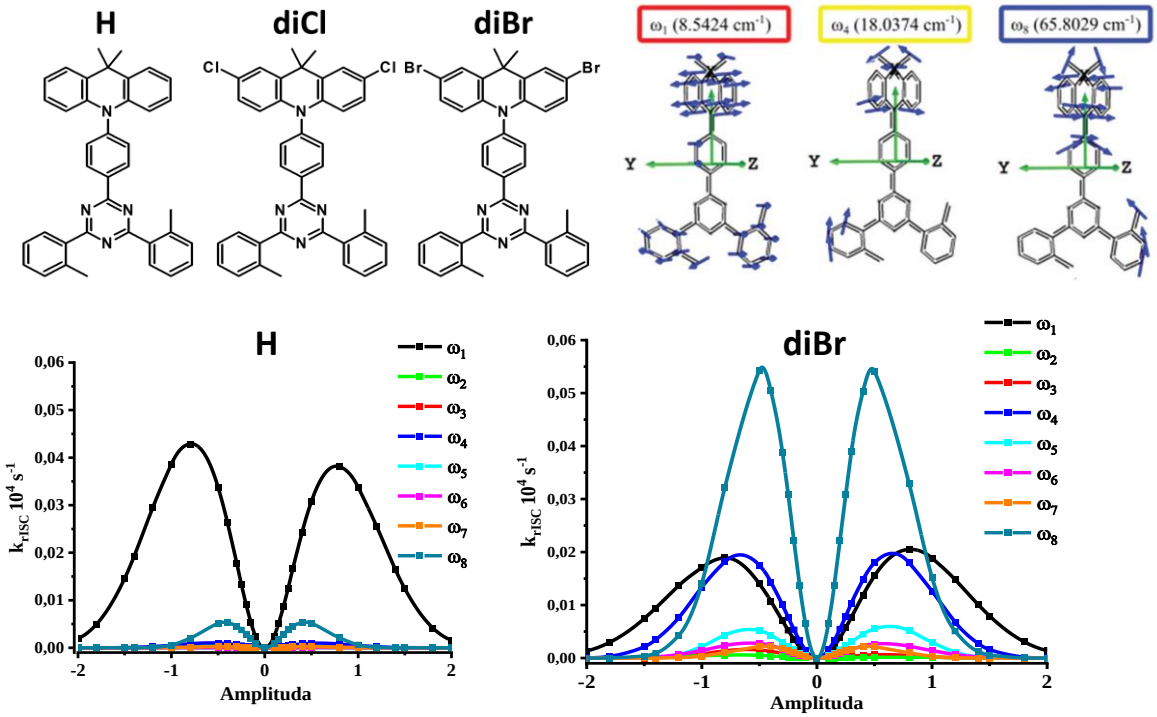
Trzeci poziom albo **model „wibracyjno-rotacyjny”**, jest najbardziej dokładny, ale też kosztowny. Model ten jest również oparty na analizie θ-rotamerów, ale opisuje każdy θ-rotamer jako wibrującą cząstkę. W ten sposób uwzględnia się wpływ niewielkich zmian strukturalnych wskutek drgań molekularnych na parametry przejścia ^{1}CT↔^{3}CT (SOC, $\Delta E_{3CT\text{-}1CT}$ i $\lambda_{3CT\text{-}1CT}$). Model ten jest czasochłonny i w pewnym sensie jest kosztowny obliczeniowo, ponieważ wymaga analizy wpływu wszystkich drgań molekularnych na SOC. Został on opracowany i zastosowany w celu wyjaśnienia wpływu ciężkiego atomu (HA) na niebieskie emitery, jak omówiono poniżej.

Podejście 2.5 Wpływ ciężkiego atomu na przejście ^{3}CT→^{1}CT. Niebieskie emitery. Biorąc pod uwagę odkryte kluczowe znaczenie przejścia ^{3}CT→^{1}CT dla TADF i szukając sposobów przyspieszania rISC w niebieskich emiterach, zbadaliśmy pochodne **DMAC-TRZ** zawierające ciężkie atomy: chlor i brom (Rysunek 16). Szczegóły badań opisano w **P2.5**. Oczekiwany efekt, a mianowicie prawie 3-krotne przyspieszenie rISC, zaobserwowano w pochodnej **diBr**.

Do wyjaśnienia złożonych procesów zwykle tłumaczonych ogólnym pojęciem „efektu HA” zastosowano elementy modelu „wibracyjno-rotacyjnego”. Na przykładzie emitera **H** potwierdzono, że pierwszy poziom wibracyjny ω_1 powodujący rotację θ odgrywa wyłączną rolę we wzmocnieniu ^{3}CT↔^{1}CT SOC w emiterach składających się z lekkich atomów. Jednak po wprowadzeniu podstawników, ważny wpływ uzyskują niskoenergetyczne drgania molekularne, w których zaangażowane są ciężkie atomy. W przypadku **diBr** odchylenia atomów bromu w wibracjach ω_4 i ω_8 zwiększają SOC ^{3}CT-^{1}CT ponad czterokrotnie skuteczniej niż θ-rotacja aktywowana przez ω_1.

Niestety, silny wpływ ciężkich halogenów na stan donorowy ^{3}LE(D) w emiterach **diCl** i **diBr** spowodował zwiększenie szybkości ISC przez kanał ^{1}CT→^{3}LE(D). Z punktu projektowania molekularnego emiterów TADF, ten efekt jest bardzo niekorzystny, ponieważ zmniejsza populację emisyjnego stanu ^{1}CT. Zwiększona szybkość ISC zniwelowała zatem korzystny wpływ HA na rISC. Jednak biorąc pod uwagę różne mechanizmy ujawnione dla ISC (^{1}CT → ^{3}LE) i rISC (^{3}CT→^{1}CT), badania te dostarczyły ważnych wskazówek dotyczących projektowania molekularnego

hybrydowych organicznych emiterów HA. Najważniejszą z nich jest unikanie bezpośredniego wpływu HA na niskoenergetyczne stany ^{3}LE.



Rycina 16. Pochodne **DMAC-TRZ** z ciężkimi atomami, kluczowe wibracje molekularne i ich wpływ na $k_{3CT\text{-}1CT}$

Podejście 2.6 Efekt pola ciężkiego atomu. Czerwone emitery. Stwierdzono również, że izomeria rotacyjna jest bardzo ważna dla fotofizyki emiterów DA nie tylko o ortogonalnej strukturze. Celem naszych kolejnych badań było zbadanie efektu HA w czerwonych emiterach TADF w celu poprawy szybkości rISC. Powolna rISC jest znanym problemem, szczególnie w częściowo sprzężonych systemach, które są często używane jako czerwone organiczne emitery lub w zakresie NIR. Przyspieszenie rISC przy utrzymaniu przyzwoitej szybkości fluorescencji ma być rozwiązaniem minimalizującym spadek EQE przy rosnącej gęstości prądu i ogólnie niskiej stabilności urządzeń OLED. W materiałach organicznych na bazie lekkich atomów, ze względu na niskie wartości SOC, przyspieszenia rISC można osiągnąć głównie poprzez minimalizację przerwy energetycznej między stanami S_1 i T_1 (ΔE_{ST}): im niższa wartość ΔE_{ST}, tym wyższa k_{rISC}. Jak wspomniano powyżej, mała ΔE_{ST}, a mianowicie $\Delta E_{1CT\text{-}3CT}$

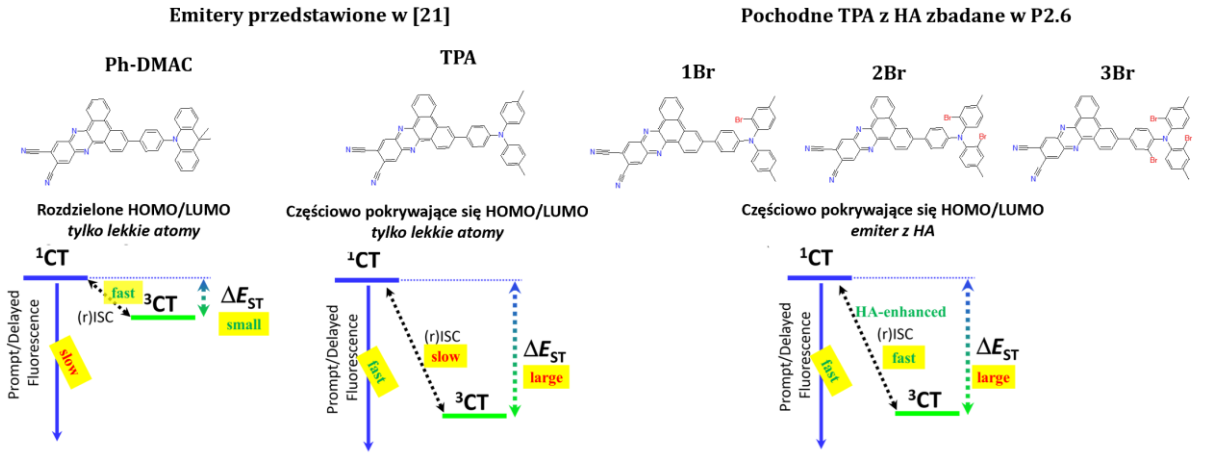
wymaga maksymalnej separacji przestrzennej HOMO i LUMO. Takie podejście prowadzi jednak do obniżenia innego ważnego parametru, jakim jest jego zdolność emisyjna. Ponieważ siła oscylatora przejścia ^{1}CT-S_0 ($f_{1CT\text{-}S0}$) jest proporcjonalna do stopnia nakładania się HOMO i LUMO, ich separacja zmniejsza $f_{1CT\text{-}S0}$. Niska siła oscylatora jest wyraźnie negatywnym czynnikiem dla emitera OLED, co wydłuża konwersję energii elektrycznej na światło. Zależność tych kluczowych parametrów w emiterach TADF typu D-A można zatem wyrazić jako:

$$f_{1CT\text{-}S0} \sim 1/k_{rISC} \quad (5)$$

W organicznych układach D-A składających się z lekkich atomów rozwiązanie tego dylematu jest niezwykle trudne, ponieważ większość zmian strukturalnych prowadzi do obniżenia albo szybkości rISC, albo $f_{1CT\text{-}S0}$, a więc k_r (Rysunek 17). Aby rozwiązać ten dylemat, zasugerowaliśmy selektywnie przyspieszyć rISC poprzez wzmocnienie SOC przy użyciu efektu ciężkiego atomu. Wydaje się, że najbardziej odpowiednie projektowanie molekularne dla takich modyfikacji jest strategią kompromisu ΔE_{ST} i $f_{1CT\text{-}S0}$, jak zaproponowano ostatnio.[21] Taka strategia polega na mniejszej separacji HOMO i LUMO w związkach o ustabilizowanym stanie CT poprzez połączenie częściowo skoniugowanego donora z silnym fragmentem akceptorowym i kompromisowego zwiększenia ΔE_{ST} na rzecz wyższej wartości $f_{1CT\text{-}S0}$. Opracowany w taki sposób emiter TPA (Rysunek 17) zawierający akceptor 11,12-dicyjanodibenzo[a,c]fenazynowy oraz częściowo skoniugowany donor *N,N*-ditolyloanilinowy (DTA) wykazał 12-krotnie wyższą wartość k_r w porównaniu do ortogonalnego emitera Ph-DMAC o wykręconym fragmencie donorowym 10-fenylo-DMAC (Rysunek 17). Jednocześnie ΔE_{ST} zmniejszyło się 3,7-krotnie, powodując 30-krotny spadek k_{rISC}. Autorzy przeprowadzili również testy OLED, które potwierdziły, że pomimo wzrostu k_r, spowolnienie rISC doprowadza do pogorszenia wydajności EQE urządzenia i jej znacznie większy spadek przy zwiększeniu gęstości prądu.

Biorąc pod uwagę dobrą szybkość fluorescencji, ale niezadowalający powolny rISC w TPA, Wnioskodawca zaproponował wprowadzić atomy bromu do pozycji *orto* każdego z pierścieni benzenowych fragmentu DTA, czyli zaprojektował odpowiednio emitery **1Br**, **2Br** i **3Br** (Rysunek 17). Badania i analiza właściwości fotofizycznych

otrzymanych nowych czerwonych emiterów za pomocą obliczeń TD-DFT wykonane pod kierunkiem Wnioskodawcy umożliwiły zaobserwowanie i wytłumaczenie (*i*) znaczenia izomerii rotacyjnej w hybrydowych emiterach organicznych, (*ii*) wzmocnienie rISC przy względnie stałej wartości k_r oraz (*iii*) nowy typ efektu ciężkiego atomu.



Rysunek 17. Struktury kanoniczne badanych emiterów ze schematycznym przedstawieniem stanów wzbudzonych i kluczowych procesów prowadzących do emisji światła

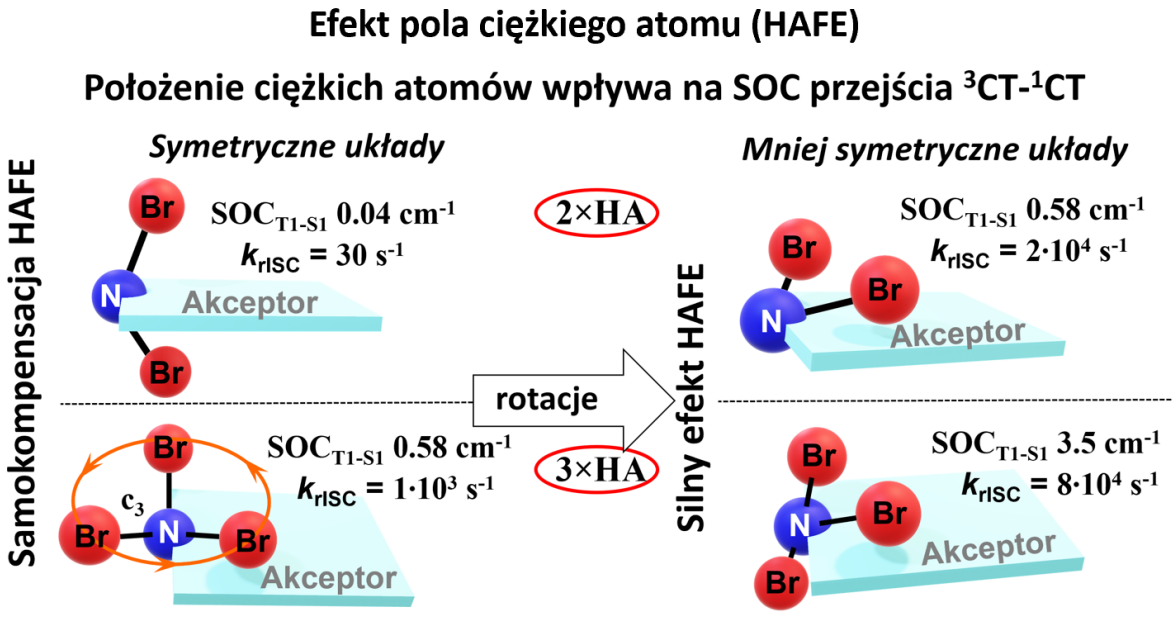
Najważniejsze wnioski wynikające z tych badań są następujące:

1) Liczy się nie ilość, ale położenie ciężkich atomów. O ile wprowadzenie pierwszego atomu bromu (**1Br**) powoduje dwukrotny wzrost k_{rISC}, o tyle pojawienie się drugiego atomu (**2Br**) nie wpływa na rISC. Wskazuje to, że względne położenie ciężkich atomów w cząsteczce ma większe znaczenie niż całkowita liczba HA. Kluczowym parametrem strukturalnym jest symetria atomów bromu względem płaszczyzny akceptora. Najwyższy SOC uzyskuje się, gdy atomy bromu są ułożone asymetrycznie nad płaszczyzną akceptora w **2Br** lub unikają symetrii C_{3v} w **3Br**.

2) Zależność (5) nie obowiązuje w hybrydowych emiterach organicznych. Zgodnie z obliczeniami TD-DFT, najbardziej skrajne izomery rotacyjne **2Br** różnią się wartością k_{rISC} prawie 1000 razy, podczas gdy wartości f_{1CT-S0} pozostają identyczne. W „najlepszych" rotamerach **3Br** wartość k_{rISC} może dochodzić do 8×10^4 s^{-1} również bez

znaczących różnic w $f_{1CT\text{-}S0}$. Oznacza to, że nasza strategia projektowania molekularnego jest dobrym rozwiązaniem dylematu opisanego przez równanie (5).

3) W **2Br** i **3Br** zaobserwowany efekt ciężkiego atomu nie można uznać za zewnętrzny, ponieważ bromy są połączone kowalencyjnie z emiterem. Analiza obliczeń QM wskazuje, że atomy bromu nie biorą udziału w zmianach spinowego i orbitalnego momentu pędu. Dlatego nie jest to również wewnętrzny efekt ciężkiego atomu. Na podstawie zaobserwowanych cech nazwaliśmy to efektem pola ciężkiego atomu (*z ang.* heavy atom field effect, HAFE). Przy określonym usytuowaniu ciężkie atomy tworzą pole, które wzmacnia oddziaływanie spin-orbita w całej cząsteczce. Co ważne, HAFE może podlegać samokompensacji, gdy jego elementy są rozmieszczone symetrycznie (Rysunek 18). Możliwe, że dla osiągnięcia największego przyspieszenia rISC orientacja HAFE i kierunek momentu przejścia S_1-S_0 powinny być odpowiednio dobrane, co będzie przedmiotem kolejnych badań Wnioskodawcy.



Rysunek 18. Ilustracyjne przedstawienie HAFE w **2Br** i **3Br**

Podsumowanie osiągnięć Wnioskodawcy w ramach drugiego tematu.

1) Opracowano i przetestowano na 3 typach emiterów (14 związkach) **dwupoziomowy model TADF**; wyjaśnia on, dlaczego i w jaki sposób emitery organiczne łamią spinową zasadę wyboru.

2) Udowodniono, że poprzednio pomijany kanał rISC poprzez **przejście ^{3}CT→^{1}CT może być bardzo wydajnym**; udowodniono, że **energia reorganizacji ma kluczowe znaczenie w mechanizmie TADF**.

Obserwacje te znacząco zmieniają nasze założenia dotyczące projektowania molekularnego emiterów TADF typu DA. Strategie badawcze w kierunku szybkich i wydajnych TADF emiterów powinny skupiać się na sposobach wzmocnienia przejścia ^{3}CT→^{1}CT, ale nie opierać się na wiodącej roli stanów zlokalizowanych.

3) W hybrydowych emiterach TADF **zaobserwowano i wyjaśniono efekt pola ciężkiego atomu (HAFE)**, opisano przypadki jego samokompensacji i wzmocnienia.

4) W ramach opublikowanych danych zaprojektowano, otrzymano (częściowo przez Wnioskodawcę) i scharakteryzowano (częściowo przez Wnioskodawcę) ponad 22 niebieskie i czerwone emitery.

4.2.5 Temat 3. Materiały organiczne do akumulatorów litowo-jonowych

Akumulatory litowo-jonowe pozostają najbardziej skutecznym rozwiązaniem problemu magazynowania energii elektrycznej, a dalszy postęp wielu gałęzi przemysłu uzależniony jest właśnie od rozwoju tej technologii. Wraz z postępującą rewolucją elektryczną w przemyśle samochodowym, szybko rozwijającą się fotowoltaiką i licznymi innymi obszarami, gdzie wymagane są mobilne źródła energii, zaspokajanie zapotrzebowania na akumulatory elektryczne staje się poważnym problemem. Aby go rozwiązać, potrzeba coraz więcej litu, kobaltu, niklu i innych składników akumulatorów litowo-jonowych. Największym problemem jest konieczność kilkukrotnego zwiększenia produkcji Co i Ni. Ich ograniczona dostępność, na co w ostatnim czasie ma szczególny wpływ geopolityka powoduje wzrost cen tych kluczowych materiałów redoks-aktywnych (*z ang.* RAM). Ponadto wysoka zawartość metali przejściowych sprawia, że zużyte akumulatory stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Z tego

powodu przejście na dostępne, nietoksyczne i łatwe w użyciu analogi tych materiałów przy produkcji akumulatorów jest kluczowe, zarówno ze względów ekonomicznych, jak i ekologicznych. To sprawia, że organiczne materiały redoks-aktywne (*z ang*. RAOM) przyciągają ostatnio ogromną uwagę. Skale syntezy RAOM zazwyczaj jest łatwo zwiększyć, podczas gdy ich cena raczej jest mało zależna od zewnętrznych czynników rynkowych. Przez ostatnią dekadę liczba prób zastosowania RAOM w bateriach rośnie gwałtownie,[22] a zapotrzebowanie na ogólne zasady projektowania molekularnego tych materiałów jest bardzo wysokie. Istnieje kilka wymagań dotyczących RAOM dla baterii, najważniejsze z nich to:

- *Wysoka pojemność*. RAOM mogą konkurować z nieorganicznymi analogami, tylko gdy tworzą skoniugowane, policykliczne układy o stosunkowo dużej masie cząsteczkowej. Jest to poważna granica, ponieważ kobalt lub kompozyty Ni-Co-Mn o średniej masie cząsteczkowej poniżej 100 g/mol ustawiły poprzeczkę dla teoretycznej pojemności C_{theor} na wysokości powyżej 270 mAh/g. Problemem jest też ogólny fakt, że RAOM o niskiej masie molowej i wysokiej C_{theor} są dobrze rozpuszczalne w elektrolitach, co drastycznie obniża żywotność baterii;

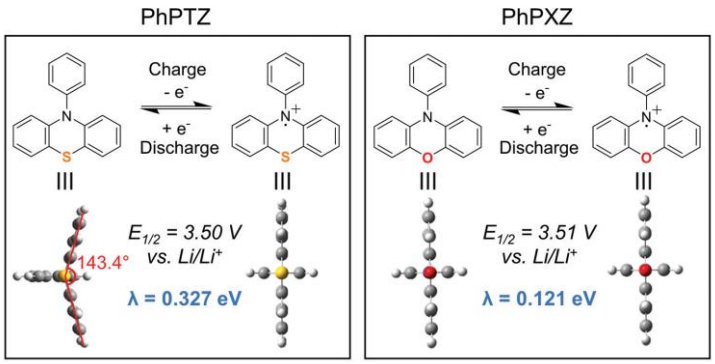
- *Wysokie napięcie*, co generalnie oznacza wysoką wartość potencjału redoks. Reakcje redoks powinny być również w pełni odwracalne, aby zapewnić wysoką stabilność elektrochemiczną RAOM.

- *Wysoka przewodność elektronowa RAOM*. Aby osiągnąć energię właściwą (pojemność właściwą pomnożoną przez redoks potencjał materiału) zbliżoną do elektrod z Co lub Ni większość analogów organicznych musi być użyta z dużą ilością (50-70% zawartości masowej) dodatku redoks-pasywnego o wysokiej przewodności elektronowej.[23] Jest to dodatkowy czynnik zmniejszający pojemność baterii.

- *Niska rozpuszczalność w elektrolicie* zapewniająca wysoką stabilność cykliczną akumulatora.

Poszukując materiałów, które mogłyby spełnić te wymagania, opracowaliśmy wysokonapięciowy (3,7-3,8 V), szybko ładujący się RAOM typu *p*, który może potencjalnie zostać użyty do zastąpienia kobaltu w akumulatorach litowo-jonowych. We

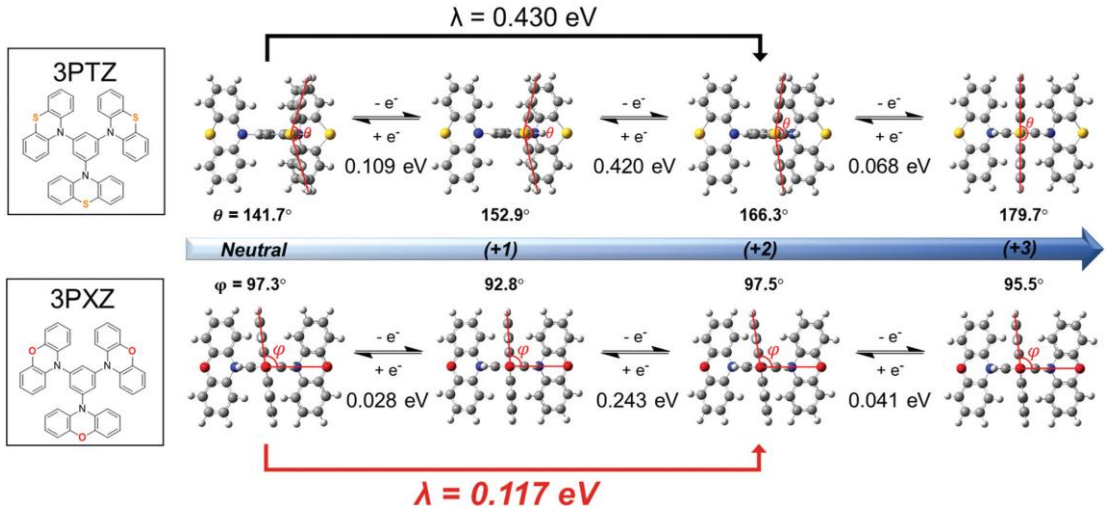
współpracy z grupą prof. Soo Young Parka (SNU) została opracowana następująca strategia projektowania molekularnego. Jako wyjściowy RAOM wybrano fenoksazynę (PXZ). Jej silne elektronodonorowe właściwości umożliwiły wysokie napięcie redoks potencjału. W porównaniu z fenotiazyną (PTZ) często używaną do projektowania RAOM, PXZ zawiera atom O zamiast S, dzięki czemu ma sztywniejszą strukturę i nieco niższą masę molową (Rysunek 19). Aby obniżyć rozpuszczalność RAOM i umożliwić wieloelektronowe reakcje redoks w jednej cząsteczce dla większej pojemności, trzy nieskoniugowane fragmenty PXZ zostały przyłączone do pierścienia benzoesowego w pozycjach 1, 3 i 5. W taki sposób został zaprojektowany materiał **3PXZ**, natomiast jego analog z siarką **3PTZ** został użyty do porównania.



Rysunek 19. Porównanie podstawowych właściwości prototypowych związków PXZ i PTZ jako RAOM

Zbadany **3PXZ** wykazał świetne właściwości RAOM. Ze względu na sztywną i płaską strukturę fragmentów fenoksazynowych zarówno w formie obojętnej, jak i formach naładowanych, **3PXZ** wykazuje niską energię reorganizacji λ reakcji redoks (Rysunek 20). Stwierdzono, że niska λ jest przyczyną wąskich pików utlenienia i redukcji, a także wąskiego zakresu napięcia roboczego przy zastosowaniu **3PXZ** w roli materiału katodowego. Ponadto, zgodnie z obliczeniami DFT, dwuelektronowa reakcja redoks pomiędzy formą obojętną a dikationowo-birodnikiem **PXZ** jest bardziej uprzywilejowana niż dwie stopniowe jednoelektonowe reakcje ze względu na ponad dwukrotnie niższą λ.

Z drugiej strony podczas ładowania/rozładowania **3PTZ** zachodzą znaczne zmiany strukturalne. W stanie obojętnym optymalna geometria fragmentu PTZ jest wygięta, natomiast w stanach kationorodnikowych jest bardziej płaska. Jest to przyczyną wysokich wartości λ, wolniejszych reakcji redoks, a tym samym niższych szybkości ładowania/rozładowania. Badania, które doprowadziły do tych wniosków, stanowią jeden z głównych wkładów Wnioskodawcy.



Rysunek 20. Zoptymalizowane struktury obojętnych i naładowanych form **3PTZ** i **3PXZ** z obliczonymi energiami reorganizacji dla reakcji redoks

W akumulatorach litowo-jonowych katoda zawierająca **3PXZ** wyróżnia się szybkim i odwracalnym ładowaniem/rozładowaniem oraz stosunkowo dużą pojemnością właściwą do 112 mAh g^{-1} (87% pojemności C_{theor}). Co więcej, badane akumulatory zachowały 65% pierwotnej pojemności nawet po 100 cyklach ładowania/rozładowania, podczas gdy organiczne elektrody małocząsteczkowe zazwyczaj wykazują znacznie szybszy spadek pojemności ze względu na wysoką rozpuszczalność. Baterie zawierające materiał **3PTZ** osiągnęły znacznie niższą pojemność właściwą 31 mAh g^{-1}, co stanowi zaledwie 26% pojemności teoretycznej. Szczegóły tych badań opisano w **P3**. W naszych dalszych badaniach skupiamy się na poprawie retencji pojemności akumulatorów Li-jonowych zawierających **3PXZ**.

4.2.6 Temat 4. Fotokatalityczna produkcja „zielonego” paliwa wodorowego z wody

W pełni organiczny układ fotokatalityczny. Wodór jest najbardziej pojemnym, wydajnym, ekologicznie czystym, dostępnym, odnawialnym i lekkim źródłem energii co sprawia, że wodór niewątpliwie jest paliwem przyszłości.[24] Korea, Japonia i w mniejszym stopniu Niemcy to kraje, które swoim przykładem udowadniają, że pojazdy na H_2 są już przystępną rzeczywistością. Pojazdy napędzane H_2 są już w stanie przejechać na jednym tankowaniu do 1300 km[25] i przewozić duże ładunki.[26] Będąc najlżejszym paliwem, H_2 ma największą gęstość energetyczną spośród innych paliw chemicznych, co już zainspirowało nowoczesne projekty transportowe, takie jak latające taksówki z ogniwami paliwowymi H_2.[27]

Oczywiście H_2 ma swoje wady, ale podstawowym problemem pozostaje jego „zielona” produkcja. Stosowane obecnie metody gazyfikacji węgla, reformingu parowego węglowodorów oraz elektrolizy a priori eliminują zalety wodoru jako paliwa ekologicznie czystego, odnawialnego i dostępnego, powodują jego wysoką cenę oraz uzależniają ją od dostępności i ceny paliw kopalnych lub energii elektrycznej. Idealnym rozwiązaniem tych problemów byłaby bezpośrednia konwersja energii słonecznej w wodór przy użyciu wody jako źródła. Dlatego istnieje potrzeba opracowania technologii opartej na napędzanej światłem słonecznym tzw. reakcji katalitycznej produkcji wodoru (*z ang.* photoHER).

Podstawy fotoHER. Najczęściej badane układy fotokatalityczne do produkcji woodru z wody mają strukturę heterogeniczną,[28,29] która umożliwia rozdzielenie kluczowych etapów fotoHER w przestrzeni. W skrócie, kaskadę reakcji inicjuje absorpcja światła wytwarzając cząsteczki w stanie wzbudzonym. One reagują ze zużywalnym donorem elektronów (SED) tworząc anionrodniki, z których dalej zachodzi transfer elektronu do katalizatora lub do centrum katalitycznego, gdzie ostatecznie są redukowane protony: $H^+ + e^- \rightarrow ½H_2$. Co ważne, ostatni etap jest najwolniejszy i zachodzi w zakresie czasowym 10μs-10ms. Zastosowanie donorów SED umożliwia separację HER od reakcji wytwarzania O_2, co znacznie obniża ryzyko eksplozji pod czas produkcji na większą skalę i ułatwia badania podstawowe takich układów.[30] Zastosowanie SED

pomaga również w rozwiązaniu problemu separacji ładunków, rekombinacji i dezaktywacji promienistej stanów wzbudzonych, co jest szczególnie ważne dla materiałów organicznych. Kluczowymi parametrami układu fotoHER jest ilość wytwarzanego H_2 na ilość katalizatora (liczba obrotów, *z ang.* TON), TON na jednostkę czasu (częstotliwość obrotów, *z ang.* TOF), wydajność kwantowa i efektywność pochłaniania światła słonecznego.

Najlepsze systemy fotoHER bazują na katalizatorach zawierających metale ciężkie, zwłaszcza platynę.[31,32,33] Biorąc jednak pod uwagę potencjalnie ogromne zapotrzebowanie na paliwo H_2 dla „zielonej" transformacji przemysłu, katalizatory na bazie drogiej, mało dostępnej i toksycznej platyny nie mogą być rozwiązaniem długotrwałym. Obiecującą alternatywą są pochodne grafenu i rozpuszczalne w wodzie grafenowe kropki kwantowe (GQD).[34,35]

Ze względu na znikomą absorpcję w zakresie światła widzialnego ani Pt, ani GQD nie mogą służyć jako fotokatalizatory. Aby wykorzystać energię światła słonecznego docierającego do powierzchni ziemi, konieczna jest wysoka zdolność absorpcji w zakresie widzialnym i/lub podczerwieni. Skutecznym rozwiązaniem tego problemu są organiczne fotosensybilizatory.[36] Dzięki wysokiemu współczynnikowi absorpcji (ε), szerokich pasm absorpcji w zakresie UV-vis i NIR pokrywających się ze znacznym zakresem światła słonecznego, barwniki organiczne są w stanie skutecznie absorbować światło słoneczne i w określonych warunkach przenosić je do katalizatora, który następnie wytwarza H_2.

Podstawowym problemem organicznych układów „fotosensybilizator-katalizator" dla fotoHER jest niska wydajność i niska stabilność. Obecnie istnieje szczególne zapotrzebowanie na nowe strategie projektowania molekularnego zapewniające wydajne i stabilne materiały do fotoHER w celu poszerzenia naszej wiedzy na temat tak złożonych układów.

Kryteria wyboru fotosensybilizatora. Przede wszystkim należy zoptymalizować właściwości fotosensybilizatora. Idealny materiał do takich celów powinien mieć:

- silną absorpcję w zakresie widzialnym i/lub NIR;

- możliwość rozdzielenia ładunków i ich wystarczającą ruchliwość;

- czas życia stanu wzbudzonego wystarczający dla dostarczenia energii wzbudzenia do katalizatora i nie krótszy niż czas trwania redukcji wody (10μs-10ms);

- znikome straty energii w wyniku radiacyjnych lub bezpromienistych procesów dezaktywacji.

„Przechowywanie" stanów wzbudzonych przez okres czasu powyżej mikro- i milisekund jest szczególnym wyzwaniem dla materiałów organicznych. Aby znaleźć rozwiązanie, Wnioskodawca zasugerował wykorzystanie materiały TADF jako fotosensybilizatorów, ponieważ ich stany trypletowe mogą magazynować energię przez wymagany okres czasu. Projektowanie molekularne opierało się na częściowo skoniugowanych fragmentach silnie elektronodonorowych i elektronoakceptorowych, umożliwiających tworzenie stanów CT podczas wzbudzenia, zapewniając:

- wymaganą separację ładunku w przestrzeni po absorpcji światła;

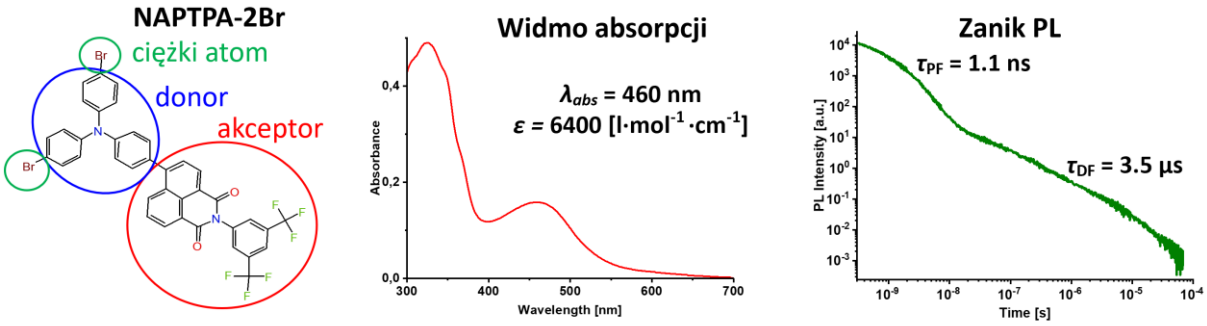
- wymaganą zwiększoną stabilność stanów trypletowych, a tym samym ich długi czas życia;

- niską siłę oscylatora $f_{1CT\text{-}S0}$ zapewniająca wymaganą niską stałą dezaktywacji promienistej k_r. Skutkowało to jednak również niekorzystnym zmniejszeniem współczynnika ekstynkcji absorpcji, dlatego ostatecznie wybrano układy częściowo skonjugowane.

Dodatkowo fotosensybilizator został zmodyfikowany poprzez wprowadzenie ciężkich atomów w celu zwiększenia szybkości i wydajności ISC, maksymalizując w ten sposób zdolność magazynowania energii przez stany trypletowe. Zaobserwowaliśmy również, że ze względu na swój duży rozmiar ciężkie atomy przeszkadzają niektórym odziaływaniom międzycząsteczkowym, co spowalnia niekorzystne procesy dezaktywacji bezpromienistej.

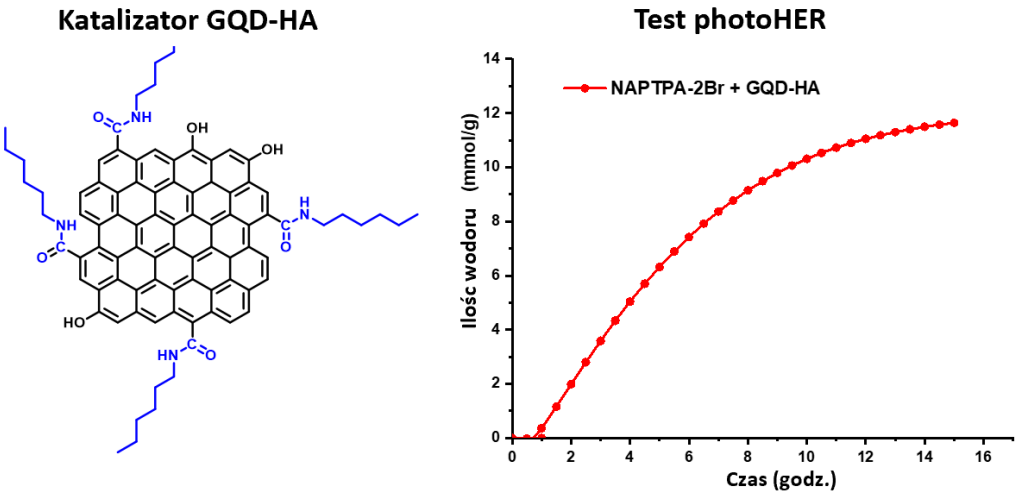
Na podstawie ekstensywnych doświadczalnych badań skriningowych został wyłoniony najlepszy kandydat, fotosensybilizator **NAPTPA-2Br** zawierający pochodną naftalimidu jako akceptor i trifenyloaminowy donor z atomami bromu w pozycjach *para*

pierścieni fenylowych (Rysunek 21). W micelach wodnych **NAPTPA-2Br** wykazał zadowalającą absorpcję poniżej 550 nm, przy maksymalnym współczynniku ekstynkcji 6400 [l·mol^{-1}·cm^{-1}]. Zgodnie z pomiarami fluorescencji czasoworozdzielczej, fluorescencja PF miała krótki czas życia 1,1 ns, spowodowany szybką ISC wzmocnioną przez HA: k_{ISC} = 1,4·10^{8} s^{-1}. Związek wykazał opóźnioną fluorescencję o czasie życia 3,5 µs.



Rysunek 21. Struktura **NAPTPA-2Br**, jego widmo absorpcyjne i zanik PL

We współpracy z prof. S.Y. Grupa Parka, **NAPTPA-2Br** został połączony z katalizatorem typu GQD i przetestowany pod kątem aktywności fotoHER, jak opisano szczegółowo w **P4**. GQD zmodyfikowano stosując heksyloaminę i otrzymując katalizator GQD-HA (Rysunek 22). GQD-HA działa nie tylko jako katalizator fotoHER, ale także jako środek powierzchniowo czynny dla fotosensybilizatora, poprawiając jego rozpuszczalność. Co ważne, zwiększyło to również interakcję między katalizatorem a fotosensybilizatorem, więc system fotoHER można było otrzymać poprzez proste zmieszanie **NAPTPA-2Br** i GQD-HA w roztworze wodnym bez konieczności kowalencyjnego przyłączania fotosensybilizatora do katalizatora. Taka mieszanina wytwarzała do 12 mmol·g^{-1} H_2 po 14 godzinach naświetlania światłem widzialnym i wykazała wydajność kwantową na poziomie 48,5 % (Rysunek 22). Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą, artykuł **P4** jest pierwszym przykładem opisującym zastosowanie emitera TADF jako wydajnego fotosensybilizatora do fotokatalitycznej reakcji wytwarzania wodoru.



Rysunek 22. Sugerowana struktura GQD-HA i jej działanie na fotoHER w obecności **NAPTPA-2Br** przy naświetlaniu światłem słonecznym

Zainspirowani tymi wynikami Wnioskodawca i jego grupa kontynuują badania nad fotosensybilizatorami i katalizatorami dla fotoHER w ramach projektu NCBR „LIDER XI".

4.2.7 Wnioski. Analiza wybranych wspólnych zagadnień projektowania molekularnego i podsumowanie osiągnięć Wnioskodawcy

W podsumowaniu części merytorycznej, poniżej opisano niektóre wspólne cechy strategii projektowania molekularnego organicznych emiterów TADF i światła białego (WL) na bazie ESIPT, materiałów redoks-aktywnych (RAOM) do akumulatorów oraz fotosensybilizatorów (PS) reakcji HER.

1) Obecność fragmentów o charakterze silnie elektonodonowowym i/lub elektonoakceptorowym jest korzystna dla wszystkich ww. materiałów. W emiterach TADF ustabilizowane stany CT umożliwiają szybki rISC, podczas gdy struktura D-A zapewnia ruchliwość elektronów, która jest ważna dla dobrej wydajności OLED. Stabilizacja stanów CT jest jednym ze sposobów wywołania quasi-równowagi ESIPT i tym samym umożliwienia emisji WL. Fragmenty elektronodonorowe o niskiej energii HOMO są obiecującymi RAOM do zastosowań w akumulatorach litowo-jonowych ze względu na ich wysokie napięcie robocze. Natomiast PS oparte na strukturze D-A wykazują dobrą separację ładunków i niskie straty energii w wyniku dezaktywacji promienistej.

2) Minimalizacja wewnętrznej energii reorganizacji kluczowych procesów jest niezwykle ważna dla osiągnięcia wysokich wydajności. Zarówno w materiałach TADF, jak i WL ESIPT, niskie λ są korzystne dla wysokiej szybkości rISC i ESIPT. Zazwyczaj znikome zmiany strukturalne podczas ESIPT są jednym z powodów, dla których przeniesienie protonu jest reakcją ultraszybką. Musimy wziąć pod uwagę, że w emiterach TADF niska λ przejścia ze zmianą spinu jest jedną z kluczowych zasad projektowania molekularnego, jak sugeruje model dwupoziomowy. Ze względu na strukturalną elastyczność materiałów organicznych, energia reorganizacji procesu przeniesienia elektronu określa szybkość ładowania/rozładowania organicznego materiału elektrody. Zdaniem Wnioskodawcy to samo powinno dotyczyć kluczowych reakcji przeniesienia elektronu między PS a katalizatorem. Badania sposobów minimalizacji λ w tak złożonych niejednorodnych układach dla reakcji photoHER wydają się być szczególnym wyzwaniem, natomiast są bardzo aktualne.

3) Efekt ciężkiego atomu zdecydowanie nie jest panaceum na większość problemów technologii wykorzystujących materiały organiczne lub hybrydowe. Przy wprowadzaniu ciężkich atomów należy wziąć pod uwagę wiele czynników, takich jak miejsce wprowadzenia HA w cząsteczce, wpływ HA na energię niższych stanów wzbudzonych, drgania molekularne, w które będzie zaangażowany HA, izomeria strukturalna, (foto)chemiczna reaktywność HA itp. Ze względu na złożony układ stanów wzbudzonych o różnej naturze w PS i emiterach TADF, HA może wzmacniać albo ISC albo rISC lub oba procesy jednocześnie. Z doświadczenia Wnioskodawcy wynika, że z punktu widzenia projektowania materiałów emitujących światło, wprowadzenie HA jest najbardziej obiecujące dla zakresu czerwonego lub NIR. W zakresie niebieskim o największym obecnie zapotrzebowaniu wpływ HA na stany wzbudzone o lokalnej naturze powoduje spadek PLQY i/lub stabilności fotochemicznej. Efekt ciężkiego atomu może być potencjalnie wykorzystany dla projektowania RAOM. Natomiast należy go traktować ze szczególną ostrożnością w przypadku fluoroforów ESIPT, które mają unikać wysokich szybkości ISC.

Najważniejsze osiągnięcia Wnioskodawcy zostały posumowane poniżej.

1) Opracowano następującą liczbę strategii projektowania molekularnego:

– trzy dla WL fluoroforów w tym ogólne zasady ich projektowania;

– trzy dla niebieskich TADF emiterów używających zmniejszenie koniugacji lub osłabienie elektronowoakceptorowej zdolności fragmentu A, albo efekt HA;

– jedną dla fotosensybilizatorów na bazie emiterów TADF i efektu HA do fotowytwarzania wodoru z wody;

– jedną dla RAOM typu *p* (częściowo z udziałem Wnioskodawcy) do zastosowania w akumulatorach litowo-jonowych.

2) Zaobserwowano, wytłumaczono mechanizm i zaproponowano metodologię analityczno-badawczą dla:

– zjawiska quasi-równowagi ESIPT w tym dla emisji WL w organicznych fluoroforach na bazie jednego chromoforu;

– przejść ze zmianą spinu pomiędzy stanami o bardzo bliskiej naturze (^{3}CT↔^{1}CT) w tym TADF w emiterach o ortogonalnej D-A strukturze;

– efektu HA w emiterach organicznych, w tym dla efektu pola ciężkiego atomu (HAFE)

3) Udowodniono, że energia reorganizacji ma kluczowe znaczenie dla mechanizmu TADF, wydajności emiterów do OLED i RAOM do magazynowania energii. Szczególną uwagę Wnioskodawca przydziela upowszechnieniu wiedzy o minimalizacji energii reorganizacji dla dalszego rozwoju materiałów organicznych.

4) Na podstawie analizy doświadczalnych danych i wyników obliczeń dla trzech różnych grup emiterów opracowano dwupoziomowy model tłumaczący mechanizm TADF. Model ten opisuje właściwości fotofizyczne w tym ISC, rISC i szybkość dezaktywacji promienistej emiterów w pełni organicznych o strukturze D-A i ich pochodnych zawierających HA w roztworach ciekłych i filmach amorficznych uwzględniając rotacje i wibracje molekularne. Zastosowanie modelu dwupoziomowego znacząco zmienia założenia co do projektowania molekularnego emiterów TADF typu DA, mianowicie wskazując na wiodącą rolę przejścia ^{3}CT→^{1}CT.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.

W ciągu swojej kariery naukowej Wnioskodawca prowadził badania na pięciu uczelniach w Ukrainie, Polsce, Korei Południowej i Wielkiej Brytanii. Pod czas studiów licencjackich, magisterskich i doktoranckich uczestniczył on w badaniach różnych pochodnych flawonoidów. Najpierw w Charkowskim Narodowym Uniwersytecie im. W. N. Karazina (Ukraina) w grupie prof. dr hab. Alexandra Roshala i na stażu w Narodowym Uniwersytecie Farmaceutycznym, a następnie na Uniwersytecie Gdańskim (Polska) w grupie prof. dr hab. inż. Jerzego Błażejowskiego Wnioskodawca zajmował się badaniami zjawiska przeniesienia protonu w stanie elektronowo wzbudzonym (excited-state proton-transfer, ESPT). Zjawisko to powoduje powstawanie jednopasmowej fluorescencji o anomalnie wysokim przesunięciem Stokesa (różnica pomiędzy maksimum absorpcji a emisji). Dzięki temu oraz wysokiej czułości procesów transferu protonu na zdolność środowiska do tworzenia wiązań wodorowych, fluorofory ESPT stanowią jedną z najbardziej perspektywicznych grup biomedycznych sond i indykatorów fluorescencyjnych. Do zalet fluoroforów ESPT należą: 1) odporność na efekt samoreabsorbcji oraz liniowa zależność intensywności w.w. jednopasmowej fluorescencji w szerokim zakresie stężeń; 2) czułość na pH, stopień hydratacji i, w niektórych przypadkach, polarność środowiska; 3) wielosygnałowa odpowiedź fluorescencji na zmiany wyżej wymienionych właściwości środowiska, która może być rejestrowana jak za pomocą odnośnie taniego stacjonarnego fluorymetru, tak i bardziej złożonej czasowo-rozdzielczej aparatury. Wśród najważniejszych dokonań Wnioskodawcy **przed uzyskaniem stopnia doktora** należy wspomnieć:

(*i*) *Badania procesów wewnątrz- i międzycząsteczkowego przeniesienia protonu oraz innych właściwości fizykochemicznych 3-hydroksyflawonu, 7-hydroksyflawonu i ich pochodnych* [O12, O14, O16, O17, O19, O22, O23]. Hydroksyflawony i ich naturalne pochodne (fisetin, robinetyna i td.) są używane jako naturalne sondy lub znaczniki fluorescencyjne o niskiej cytotoksyczności do badan biomedycznych. W ramach dokonanych badań flawonów zawierających grupy hydroksylowe w pozycjach 3 i/lub 7 oraz ich pochodnych zawierających podstawniki w pozycji 4' określono

właściwości kwasowo-zasadowe, spektralne, dynamikę dezaktywacji stanu wzbudzonego, dokonano porównania tych właściwości ze związkami modelowymi oraz zinterpretowano otrzymane wyniki za pomocą obliczeń DFT, opisano mechanizmy procesów zachodzących w stanach S_0 i S_1 tych związków przy różnych pH/H_0.

Najbardziej złożone transformacje zachodzą w 3,7-dihydroksyflawonie, we wzbudzonym stanie którego współistnieją siedem form (kationowa, trzy obojętne, dwie monoanionowe i dianionowa), co powoduje skomplikowaną zależność fluorescencji tego związku of pH/H_0. Związek ten wykazuje unikalne połączenie trzech kaskadowych reakcji przeniesienia protonu w środowisku lekko kwaśnym i neutralnym: ESIPT, fotodysocjacja i kolejny ESIPT. W środowisku zasadowym przekształcenie dwóch monoanionowych form tautomerycznych zachodzi poprzez niezwykle wolny i odwracalny ESIPT, co jest przyczyną dwupasmowej fluorescencji 3,7-dihydroksyflawonu. Dzięki temu związek wykazuje jedną z najbardziej intensywnych fluorescencji jak dotąd zarejestrowanych dla fluoroforów ESPT w środowisku wodnym. Z tych powodów, 3,7-dihydroksyflawon może być stosowany jako ratiometryczny fluorescencyjny indykator pH i związków o niskiej zdolności do deprotonacji.

Wśród zbadanych 7-hydroksyflawonów, intensywną wielopasmową fluorescencję wykazuje pochodna 4'-metoksy, jaka może znaleźć potencjalne zastosowanie jako wieloparametrowy fluorescencyjny indykator pH i poziomu organizacji środowiska.

(*ii*) *Zaprojektowanie, otrzymanie i zbadanie właściwości fizykochemicznych pochodnych flawonoidów z dwoma lub więcej miejscami przeniesienia protonu.* Po raz pierwszy zaobserwowano podwójny ESIPT w pochodnych chromonu [O15], natomiast stwierdzono brak możliwości zachodzenia podwójnego ESIPT w diflawonolach (3,7-dihydroksy-2,8-difenyl-4h,6h-pyrano[3,2-g]chromen-4,6-dionach). Zbadano również właściwości 2,4,6-triacetylofloroglucynolu, posiadającego trzy miejsca potencjalnego przeniesienia protonu [O21].

Dzięki uczestnictwu łącznie w 44 konferencjach naukowych udało się nawiązać liczne kontakty z jednostkami badawczymi w Polsce i za granicą. **Po uzyskaniu stopnia doktora** Wnioskodawca skupił swoją uwagę na potencjalnych kierunkach zastosowań

materiałów organicznych. Z tego punktu widzenia, najbardziej udanymi okazały się kontakty i współprace z:

– prof. Soo Young Parkiem i jego grupą z Seoul National University (Republika Korei) w zakresie nowych materiałów do OLED, baterii organicznych i fotowytwarzania wodoru. W latach 2018-2019 Wnioskodawca odbył 18-miesięczny staż w grupie prof. S. Y. Parka, w wyniku którego zostały opublikowane prace **O1**, **P1.3**, **P2.1** i **P3**. Dzięki dalszej współpracy ukazały się prace **P2.2, P2.3, P2.4**, **P2.6** i **P4**;

– prof. T.-L. Choi i jego grupą z Seoul National University (Republika Korei) w zakresie materiałów ESIPT emitujących białe światło. Dzięki tej współpracy ukazała się publikacja **P1.4**;

– prof. Andrew Monkmanem i dr Fernando Diasem z Durham University (Wielka Brytania) w zakresie TADF materiałów i ich badań fotofizycznych. W roku 2017 Wnioskodawca odbył 2-miesięczny staż w grupie prof. Monkmana. Pomimo braku wspólnych publikacji w tej chwili, dzięki kontynuowanej i poszerzanej współpracy dwa członki zespołu Wnioskodawcy również odbyli staże w Durham University, a konsultacje w zakresie mechanizmu TADF okazały się ważnym krokiem ku opracowaniu dwupoziomowego modelu opisanego powyżej;

– prof. Ignacy Gryczyńskim z Center of Fluorescence Technologies and Nanomedicine University of North Texas (USA) w zakresie opracowania wskaźników fluorescencyjnych do wykrywania enzymów. Wynikiem tej współpracy są publikacje **O7-O9**.

Osiągnięcia po uzyskaniu stopnia doktora poza cyklem prac **P1.1-P4** opisanym powyżej zostały przedstawione w 11 artykułach badawczych. Można je podzielić tematycznie na 3 główne grupy: (*i*) badania właściwości materiałów organicznych w fazie krystalicznej do potencjalnych zastosowań w optoelektronice [O1-O4], (*ii*) organiczne materiały luminescencyjne do zastosowań w analizie biochemicznej [O5-O10] oraz (*iii*) badania radiosensybilizatorów [O11]. Poniżej opisano najważniejsze z tych osiągnięć.

Badania właściwości materiałów organicznych w fazie krystalicznej do

potencjalnych zastosowań w optoelektronice. Jednym z fundamentalnych problemów optoelektroniki organicznej jest precyzyjne projektowanie struktury krystalicznej wraz z właściwościami optycznymi warstw luminescencyjnych. We współpracy z grupą prof. S.Y. Parka zostały zbadane unikalne właściwości fotofizyczne kompleksów donor-akceptor w fazie krystalicznej [O1]. Opisano strategię projektowania izometrycznych cząsteczek wykazujących niezwykle wydajną emisję w kryształach w przewidywalny i powtarzalny sposób. Nowa strategia otwiera możliwości stworzenia urządzeń nie tylko typu OLED ale też tranzystorów luminescencyjnych i td.

Wyniki podstawowych badań właściwości spektralnych, dynamiki stanów wzbudzonych i fotostabilności materiałów w fazie krystalicznej w porównaniu do roztworów ciekłych opisano na przykładzie pochodnych 2'-hydroksychalkonu [O2,O4] i organicznych kompleksów miedzi(I) [O3]. Ostatnia praca ukazała się dzięki współpracy z prof. dr hab. inż. Tadeuszem Połońskim i dr hab. inż. Teresą Olszewską z Politechniki Gdańskiej (Polska).

Organiczne materiały luminescencyjne do zastosowań w analizie biochemicznej. Dużą popularnością cieszą się metody fluorescencyjne dla diagnostyki medycznej. Metody te oferują duża czułość, powtarzalność, niską cenę i czasami możliwość niedestrukcyjnej diagnozy. Wiadomo, że w przypadku diagnozy chorób genetycznych i nabytych związanych z nieprawidłowym działaniem enzymów niezbędne są metody kontroli ich aktywności. Żeby opracować taką selektywną i czułą metodę razem z prof. dr hab. A. D. Roshalem i prof. dr hab. Beatą Liberek zaprojektowaliśmy ESIPT indykator na β-glikozydazę [O13]. Po działaniu enzymu uwalniany jest flawonol, który wykazuje ESIPT fluorescencję, która umożliwia dokładne rozdzielenie sygnału przed i po działaniu enzymu i skutkuję wysoką czułością metody. W dalszych etapach badań został przyspieszony czas metody [O5], a z wykorzystaniem wzmocnienia fluorescencji na powierzchni srebra czułość metody sięgnęła skali nano [O6, O9].

We współpracy z University of North Texas opracowano metodę wyznaczania aktywności metaloproteinazy MMP-9 o szeregu życiowo ważnych funkcji w organizmie człowieka [O7,O8].

W ramach poszukiwań dotyczących zwiększenia czułości znaczników chemiluminescencyjnych dla udoskonalenia testów diagnostycznych ELISA na bazie chemiluminescencji zaprojektowano, we współpracy z dr hab. Krzymińskim z Uniwersytetu Gdańskiego otrzymano i zbadano kilka grup znaczników z pochodnych akrydyn i akrydonów o różnych mechanizmach oddziaływań z białkami. Wyniki opisane w pracy w [O10], a rozpoczęto je przed uzyskaniem stopnia doktora [O25].

Wnioskodawca był kierownikiem łącznie czterech projektów badawczych lub badawczo-rozwojowych, a w roli wykonawcy występował w siedmiu projektach finansowanych przez instytucje Polskie, Koreańskie i Ukraińskie. Obecnie jest on kierownikiem dwóch projektów NCBR (LIDER) i NCN (SONATA), promotorem pomocniczym 4 doktorantów, jednej pracy magisterskiej i licencjackiej.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1 Osiągnięcia dydaktyczne na stanowisku adiunkta na Uniwersytecie Gdańskim

Opieka nad doktorantami i studentami:

Promotor pomocniczy 5 doktorantów, promotor 1 pracy magisterskiej i 3 prac licencjackich.

Nauczanie akademickie:

1. Ćwiczenia audytoryjne *Fizyka I* (3 grupy po 30 godzin, rok akademicki 2016/2017, semestr zimowy, dla studentów I roku na kierunku Chemia I st.)
2. Ćwiczenia laboratoryjne *Fizyka promieniowania jonizującego* (45 godzin, rok akademicki 2016/2017, semestr zimowy, dla studentów III roku na kierunku Fizyka medyczna I st.)

3. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia fizyczna specjalistyczna* (15 godzin, rok akademicki 2016/2017, semestr zimowy, dla studentów I roku na kierunku Fizyka medyczna II st.)
4. Ćwiczenia laboratoryjne *Fizyka II* (15 godzin, rok akademicki 2016/2017, semestr letni, dla studentów I roku kierunku Biznes chemiczny I st.)
5. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia fizyczna 1 - mechanika z termodynamiką* (30 godzin, rok akademicki 2016/2017, semestr letni, dla studentów I roku na kierunku Fizyka medyczna I st.)
6. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia zastosowań medycznych fizyki* (60 godzin, rok akademicki 2016/2017, semestr letni, dla studentów I roku na kierunku Fizyka medyczna II st.)
7. Ćwiczenia audytoryjne *Fizyka I* (4 grupy po 30 godzin, rok akademicki 2017/2018, semestr zimowy, dla studentów I roku na kierunku Chemia I st.)
8. Ćwiczenia laboratoryjne *Laboratorium fizyki jądrowej* (30 godzin, rok akademicki 2017/2018, semestr zimowy, dla studentów I roku na kierunku Fizyka II st.)
9. Ćwiczenia audytoryjne *Elementy fizyki współczesnej* (15 godzin, rok akademicki 2019/2020, semestr letni, dla studentów II roku na kierunku Fizyka I st.)
10. Ćwiczenia laboratoryjne *Fizyka II* (30 godzin, rok akademicki 2019/2020, semestr letni, dla studentów I roku na kierunku Biznes Chemiczny I st.)
11. Ćwiczenia audytoryjne *Podstawy fizyki współczesnej - fizyka kwantowa* (30 godzin, rok akademicki 2019/2020, semestr letni, dla studentów II roku na kierunku Fizyka Medyczna I st.)
12. Ćwiczenia audytoryjne *Podstawy fizyki współczesnej - fizyka kwantowa* (30 godzin, rok akademicki 2019/2020, semestr letni, dla studentów II roku na kierunku Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna I st.)
13. Ćwiczenia audytoryjne do wykładu fakultatywnego *Spektroskopia układów biologicznych* (15 godzin, rok akademicki 2019/2020, semestr letni, dla studentów III roku na kierunku Fizyka Medyczna I st.)
14. Ćwiczenia audytoryjne do wykładu monograficznego *Od spektroskopii optycznej do bionanomateriałów* (15 godzin, rok akademicki 2019/2020, semestr letni, dla studentów I roku na kierunku Fizyka II st.)

15. Ćwiczenia laboratoryjne *Zaawansowana pracownia jądrowa* (25 godzin, rok akademicki 2019/2020, semestr letni, dla studentów III roku na kierunku Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna I st.)
16. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia fizyczna - elektromagnetyzm i fizyka kwantowa* (15 godzin, rok akademicki 2020/2021, semestr zimowy, dla studentów II roku na kierunku Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna I st.)
17. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia fizyczna 1 Termodynamika* (45 godzin, rok akademicki 2020/2021, semestr zimowy, dla studentów II roku na kierunku Fizyka I st.)
18. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia fizyczna specjalistyczna* (15 godzin, rok akademicki 2020/2021, semestr zimowy, dla studentów I roku na kierunku Fizyka Medyczna II st.)
19. Ćwiczenia audytoryjne *Podstawy fizyki współczesnej - fizyka kwantowa* (30 godzin, rok akademicki 2020/2021, semestr letni, dla studentów II roku na kierunku Fizyka Medyczna II st.)
20. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia zastosowań medycznych fizyki* (45 godzin, rok akademicki 2020/2021, semestr letni, dla studentów I i II roku na kierunku Fizyka Medyczna II st.)
21. Ćwiczenia laboratoryjne *Fizyka promieniowania jonizującego* (45 godzin, rok akademicki 2021/2022, semestr zimowy, dla studentów III roku na kierunku Fizyka Medyczna I st.)
22. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia fizyczna specjalistyczna* (15 godzin, rok akademicki 2021/2022, semestr zimowy, dla studentów I roku na kierunku Fizyka Medyczna II st.)
23. Ćwiczenia laboratoryjne *Zaawansowana pracownia jądrowa* (30 godzin, rok akademicki 2021/2022, semestr letni, dla studentów III roku na kierunku Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna I st.)
24. Ćwiczenia audytoryjne do wykładu fakultatywnego *Zastosowanie fizyki współczesnej w medycynie* (15 godzin, rok akademicki 2022/2023, semestr zimowy, dla studentów I i II roku na kierunku Fizyka Medyczna II st.)

25. Ćwiczenia laboratoryjne *Laboratorium fizyki jądrowej / Pracownia zastosowań medycznych fizyki* (45 godzin, rok akademicki 2022/2023, semestr letni, dla studentów I i II roku na kierunku Fizyka Medyczna II st. oraz II roku na kierunku Fizyka II st.)
26. Ćwiczenia laboratoryjne *Pracownia magisterska* (15 godzin, rok akademicki 2022/2023, semestr letni, dla studentów II roku na kierunku Fizyka II st.)

6.2 Osiągnięcia organizacyjne

10-15.07.2022. Współudział w organizacji konferencji: 7th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), Gdańsk. Członek Komitetu Organizacyjnego.

6.3 Osiągnięcia w popularyzowaniu nauki

1. Włodzimierz Raszkiewicz, wywiad dla Radio Gdańsk "*Co mają wspólnego ekrany smartfonów z wodorem? Łączy je projekt badawczy za 1,5 miliona złotych*". 14.10.2020. https://radiogdansk.pl/wiadomosci/2020/10/14/co-maja-wspolnego-ekrany-smartfonow-z-wodorem-laczy-je-projekt-badawczy-za-1-5-miliona-zlotych/

2. Bartłomiej Rosenkiewicz, wywiad dla czasopisma PROGRESS " *OLEDy i wodór: Rozmowa z Illią Serdiukem* ". 02.11.2020. https://progress.ug.edu.pl/oled-y-i-wodor-rozmowa-z-illia-serdiukem/

3. Seminarium na zaproszenie zespołu Fotofizyki i spektroskopii układów fotoaktywnych, Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk. *"Excited-state electron and/or proton transfer in organic materials: selected investigations for potential applications"* 15.12.2021. *https://ichf.edu.pl/en/seminars*

4. Seminarium Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego "*Selected parameters of molecular design of functional organic materials*". 22.02.2023.

7 Inne osiągnięcia naukowe

7.1 Dane naukometryczne

Indeks Hirscha: 12 (Web of Science), 13 (Google Scholar)

Łączna **liczba punktów** Ministerstwa Edukacji i Nauki publikacji z cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie Wnioskodawcy: 1480

Inne wskaźniki naukometryczne wymieniono w tabeli poniżej.

Wskaźnik	Przed uzyskaniem stopnia doktora		Po uzyskaniu stopnia doktora		Wchodzące do składu osiągnięcia		Łącznie	
	2010-2016 r.		2017-2023 r.		2017-2023 r.		2010-2023 r.	
Sumaryczny wskaźnik oddziaływania	20,833		124,256		102,336		145,089	
	Web of Science	Google Scholar	Web of Science	Google Scholar	Web of Science	Google Scholar	Web of Science	Google Scholar
Liczba publikacji	15	15	23	23	12	12	38	38
Liczba cytowań	38	45	360	441	179	221	398	486
Liczba cytowań bez autocytowań	23	30	323	416	159	200	346	446

7.2 Nagrody i stypendia

w Polsce

2022 – 2025	Stypendium Ministra dla wybitnych młodych naukowców, Polska
2021	Nagroda "*Naukowiec przyszłości*", Forum Inteligentnego Rozwoju
2021	Indywidualna nagroda III stopnia Rektora Uniwersytetu Gdańskiego
2018 – 2019	Stypendium "START 2018", Fundacja na rzecz Nauki Polskiej
2014 – 2015,	Dwa roczne stypendia Biura Uznawalności Wykształcenia i Wymiany
2013 – 2014	Międzynarodowej

w Ukrainie

2012 – 2013	Stypendium prof. Tarapowa
2010 – 2011	Stypendium Funduszu Sapronowa za osiągnięcia naukowe
2009 – 2010	Stypendium Wierchownej Rady Ukrainy

REFERENCJE:

Publikacje Wnioskodawcy zawarte w serii habilitacyjnej podzielone tematycznie

(*autor korespondencyjny)

Temat 1. Materiały organiczne do oświetlania

P1.1 I. E. Serdiuk, A. D. Roshal.* Exploring Double Proton Transfer: a Review on Photochemical Features of Compounds with Two Proton-Transfer Sites. *Dyes and Pigments* **2017**, 138, 223–244. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.11.028. Impact Factor 3.879 (40 p. MEiN, list A)

P1.2 I. E. Serdiuk.* White Light from a Single Fluorophore: a Strategy Utilizing Excited State Intramolecular Proton Transfer Phenomenon and Its Verification. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 5277-5286. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00137. Impact Factor 4.484 (40 p. MEiN, list A)

P1.3 I. E. Serdiuk.* Design and Emissive Features of Ionic White-Light Fluorophore. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 18615–18620. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05727. Impact Factor 4.309 (140 p. MEiN).

P1.4 S.-H. Hwang, H. Kim, H. Ryu, I. E. Serdiuk, D. Lee, T.-L. Choi.* Powerful Direct C–H Amidation Polymerization Affords Single-Fluorophore-Based White-Light-Emitting Polysulfonamides by Fine-Tuning Hydrogen Bonds. *Journal of American Chemical Society* **2022**, 144, 4, 1778–1785. DOI: 10.1021/jacs.1c11100. Impact Factor 15.419 (200 p. MEiN).

Temat 2. Emitery organiczne wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF) dla technologii OLED

P2.1 I. E. Serdiuk,* C. H. Ryoo, K. Kozakiewicz, M. Mońka, B. Liberek, S. Y. Park. Twisted Acceptors in the Design of Deep-Blue TADF Emitters: Crucial Role of the Excited-State Relaxation on the Photophysics of Methyl Substituted *s*-Triphenyltriazine

Derivatives. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, 8, 6052-6062. DOI: 10.1039/C9TC07102D. Impact factor 7.059 (140 p. MEiN).

P2.2 I. E. Serdiuk,* S. Jung, M. Mońka, C. H. Ryoo, S. Y. Park.* Contradictory Role of Locally-Excited Triplet States in Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence of *s*-Triazine-Based Emitters. *Journal of Physical Chemistry C* **2023**, 127, 1, 358–367. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06445. IF 4.177 (140 p. MEiN)

P2.3 I. E. Serdiuk,* M. Mońka, K. Kozakiewicz, B. Liberek, P. Bojarski, S. Y. Park. Vibrationally Assisted Direct Intersystem Crossing between the Same Charge-Transfer States for Thermally Activated Delayed Fluorescence: Analysis by Marcus–Hush Theory Including Reorganization Energy. *Journal of Physical Chemistry B* **2021**, 125, 10, 2696–2706. DOI: 10.1021/acs.jpcb.0c10605. Impact Factor 2.857 (140 p. MEiN)

P2.4 C. H. Ryoo, J. Han, J.-H. Yang, K. Yang, I. Cho, S. Jung, S. Kim, H. Jeong, C. Lee, J. E. Kwon, I. E. Serdiuk,* S. Y. Park*. Systematic Substituent Control in Blue Thermally-Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters: Unraveling the Role of Direct Intersystem Crossing between the Same Charge-Transfer States. *Adv. Opt. Mater.* **2022***,* 2201622. DOI: 10.1002/adom.202201622. IF 10.05 (140 p. MEiN).

P2.5 M. Mońka, I.E. Serdiuk,* K. Kozakiewicz, E. Hoffman, J. Szumilas, A. Kubicki, S.Y. Park, P. Bojarski. Understanding the internal heavy-atom effect on thermally activated delayed fluorescence: application of Arrhenius and Marcus theories for spin–orbit coupling analysis, *Journal of Materials Chemistry* **2022**, 10, 7925-7934. DOI: 10.1039/D2TC00476C. IF 8.067 (140 p. MEiN).

P2.6 M. Mońka, D. Grzywacz, E. Hoffman, V. Ievtukhov, K. Kozakiewicz, R. Rogowski, A. Kubicki, B. Liberek, P. Bojarski, I. E. Serdiuk.* Decisive role of heavy-atom orientation for efficient enhancement of spin–orbit coupling in organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, 10, 11719-11729. DOI: 10.1039/D2TC01729F. IF 8.067 (140 p. MEiN).

Temat 3. Materiały organiczne do akumulatorów litowo-jonowych

P3. K. Lee, I. E. Serdiuk, G. Kwon, D. J. Min, K. Kang, S. Y. Park,* J. E. Kwon.* Phenoxazine as a high-voltage p-type redox center for organic battery cathode materials: small structural reorganization for faster charging and narrow operating voltage. *Energy and Environmental Sciences* **2020**, 13, 4142-4156. DOI: 10.1039/D0EE01003K. Impact Factor 30.289 (200 p. MEiN).

Temat 4. Fotokatalityczna produkcja „zielonego" paliwa wodorowego z wody

P4. H. Park, I. E. Serdiuk, S. Y. Park.* Amphiphilic Graphene Quantum Dots: Metal-Free Photocatalyst for Hydrogen Evolution via Encapsulation of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Photosensitizers. *ChemPhotoChem* **2022**, DOI: 10.1002/cptc.202200267. IF 3.679 (20 p. MEiN).

REFERENCJE:

Dodatkowe publikacje wykraczające poza cykl dorobku naukowego Wnioskodawcy z podziałem tematycznym

Badania właściwości materiałów organicznych w fazie krystalicznej do potencjalnych zastosowań w optoelektronice

O1. S. Oh, S. K. Park, B. H. Jhun, J. C. Roldao, J. H. Kim, M. W. Choi, C. H. Ryoo, S. Jung, N. Demitri, R. C. Fischer, I. E. Serdiuk, R. Resel, J. Gierschner, S. Y. Park. Unraveling the origin of high efficiency photoluminescence in mixed-stack isostructural crystals of organic charge-transfer complex: fine-tuning of isometric donor-acceptor pairs. *Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 20377−20387. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04977. Impact Factor 4.189.

O2. M. Mońka, A. Kubicki, P. Bojarski, I. E. Serdiuk. Not only AIE: Light-sensitivity of 4-dimethylamino-2′-hydroxychalcones beneficial to highly efficient photochemical synthesis of 4′-dimethylaminoflavanones. *Journal of Molecular Liquids* 2020, 313, 113526. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113526. Impact factor 5.065.

O3. J. Chojnacki, M. Mońka, I. E. Serdiuk, P. Bojarski, T. Połoński, T. Olszewska. Copper(I) halide cluster-based coordination polymers modulated by chiral ditopic

dithiodianthranilide ligands: synthesis, crystal structure and photoluminescence. *CrystEngComm* 2020, DOI: 10.1039/D0CE01589J. Impact Factor 3.117.

O4. I. E. Serdiuk, M. Wera, A. D. Roshal. Structural and Spectral Features of 4'-Substituted 2'-Hydroxychalcones in Solutions and Crystals: Spectroscopic and Theoretical Investigations.. *Journal of Physical Chemistry A* 2018, 122, 2030–2038. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10361. Impact Factor 2.674

Organiczne materiały luminescencyjne do zastosowań w analizie biochemicznej

O5. M. Reszka, I. E. Serdiuk, K. Kozakiewicz, A. Nowacki, H. Myszka, P. Bojarski, B. Liberek. Influence of the 4'-substituent on the efficiency of flavonol-based fluorescent indicators of β-glycosidase activity. *Organic & Biomolecular Chemistry* 2020, 18, 7635-7648. DOI: 10.1039/D0OB01505A. Impact Factor 3.564.

O6. I. E. Serdiuk, M. Reszka, A. Synak, B. Liberek, P. Bojarski. Determination of Low-Activity Hydrolases Using ESIPT Fluorescent Indicators on Silver Surfaces.. *Dyes and Pigments* 2018, 149, 224–228. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.09.067 Impact Factor 4.018

O7. A. Synak, I.E. Serdiuk, B. Grobelna, R. Fudala, I. Gryczynski, P. Bojarski. Spectroscopic method for estimation of MMP-9 enzyme concentration and activity. *Journal of Molecular Liquids* 2019, 286, 110936. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110936. Impact factor 5.065.

O8. A. Synak, R. Fudala, I. Gryczynski, L. Kułak, S. Shah, I.E. Serdiuk, B. Grobelna, P. Arłukowicz, A. Kubicki, P. Bojarski. AMCA to TAMRA long range resonance energy transfer on a flexible peptide.. *Dyes and Pigments* 2018, 158, 60-64 DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.019. Impact Factor 4.018

O9. I. E. Serdiuk, A. Synak, B. Grobelna, I. Gryczynski, P. Bojarski. Spectral Features and Excited-State Transformations of Hydroxy Derivatives of 4'-*N*,*N*-Dimethylaminoflavone in PVA Films and on Plasmonic Platforms. *Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121, 636–648. Impact Factor 4.484

O10. L. Holec-Gąsior, B. Ferra, J. Czechowska, I. E. Serdiuk, K. Krzymiński. A novel chemiluminescent immunoassay based on original acridinium ester labels as better solution for diagnosis of human toxoplasmosis than conventional ELISA test.

Diagnostic Microbiology And Infectious Disease 2018, *91*, 13. DOI: 10.1016/j.diagmicrobio.2017.12.022. Impact Factor 2.381

Badania radiosensybilizatorów

O11. S. Makurat, M. Zdrowowicz, L. Chomicz-Manka, W. Kozak, I.E. Serdiuk, P. Wityk, A. Kawecka, M. Sosnowska, J. Rak. 5-Selenocyanato and 5-trifluoromethanesulfonyl derivatives of 2'-deoxyuridine: synthesis, radiation and computational chemistry as well as cytotoxicity. *RSC Advances* 2018, 8, 21378-21378. DOI: 10.1039/c8ra03172j. Impact Factor 3.07

Osiągnięcia przed uzyskaniem stopnia doktora

Badania przeniesienia protonu i właściwości fizykochemicznych flawonoidów

O12. I. E. Serdiuk, A. D. Roshal, J. Błażejowski. Origin of spectral features and acid−base properties of 3,7-dihydroxyflavone and its monofunctional derivatives in the ground and excited states.. *Journal of Physical Chemistry A* 2016, 120, 4325–4337. Impact Factor 2.972

O13. I. E. Serdiuk, M. Reszka, H. Myszka, K. Krzymiński, B. Liberek, A. D. Roshal. Flavonol-based fluorescent indicator for determination of β-glucosidase activity. *RSC Advances* 2016, 6, 42532–42536. Impact factor 3.233

O14. I. E. Serdiuk, A. D. Roshal. 7-Hydroxyflavone revisited. II. Substitution effect on spectral and acid-base properties in the ground and excited states. *Journal of Physical Chemistry A* 2015, 119, 12672−12685. Impact Factor 3.088

O15. I. E. Serdiuk, A. D. Roshal. Single and double intramolecular proton transfers in the electronically excited state of flavone derivatives. *RSC Advances* 2015, 5, 102191–102203. Impact factor 3.461

O16. I. E. Serdiuk, A. S. Varenikov, A. D. Roshal. 7-Hydroxyflavone revisited: spectral, acid−base properties, and interplay of the protolytic forms in the ground and excited states. *Journal of Physical Chemistry A* 2014, 118, 3068−3080. Impact factor 2.833

O17. I. E. Serdiuk, A. D. Roshal, J. Błażejowski. Quantum-Chemical analysis of the Algar–Flynn–Oyamada reaction mechanism. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2014, 50, 396-403. Impact factor 0.672

O18. V. V. Moroz, A. G. Chalyi, I. E. Serdiuk, A. D. Roshal, B. Zadykowicz, V. G. Pivovarenko, A. Wróblewska, J. Błażejowski. Tautomerism and behavior of 3-hydroxy-2-phenyl-4h-chromen-4-ones (flavonols) and 3,7-dihydroxy-2,8-diphenyl-4h,6h-pyrano[3,2-g] chromene-4,6-diones (diflavonols) in basic media: spectroscopic and computational investigations. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117, 9156−9167. Impact factor 3.033

O19. I. E. Serdiuk, M. Wera, A. D. Roshal, J. Błażejowski. 2-(4-Hydroxyphenyl)-3-methoxy-*4H*-chromen-4-one. *Acta Crystallographica Section E* 2013, E69, o895. Impact factor 0.262

O20. A. S. Varenikov, I. E. Serdiuk, A.D. Roshal. Spectral and basic properties of flavones in the ground and excited states. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 2013, 1, 153-157.

O21. I. E. Serdiuk, M. Wera, A. D. Roshal, P. Sowiński, B. Zadykowicz, J. Błażejowski. Tautomerism, structure and properties of 1,1',1''-(2,4,6-trihydroxybenzene-1,3,5-triyl)triethanone. *Tetrahedron Letters* 2011, 52, 2737– 2740. Impact factor 3.028.

O22. M. Wera, I. E. Serdiuk, A. D. Roshal, J. Błażejowski. 3-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-*4H*-chromen-4-one. *Acta Crystallographica Section E* 2011, E67, o440. Impact factor 0.438

O23. M. Wera, I. E. Serdiuk, A. D. Roshal, J. Błażejowski. 2-(4-Fluorophenyl)-3-hydroxy-*4H*-chromen-4-one. *Acta Crystallographica Section E* 2010, E66, o3122. Impact factor 0.412

Badania pochodnych akrydyn

O24. D. Trzybiński, B. Zadykowicz, M. Wera, I. E. Serdiuk, A. Sieradzan, A. Sikorski, P. Storoniak, K. Krzymiński. Structure, formation, thermodynamics and interactions in 9-carboxy-10-methylacridinium-based molecular systems. *New Journal of Chemistry* 2016, 40, 7359–7372. Impact Factor 3.378.

O25. L. Holec-Gąsior, B. Ferra, J. Czechowska, I. E. Serdiuk, K. Krzymiński, J. Kur. A novel chemiluminescent immunoassay for detection of Toxoplasma gondii IgG in human sera.. *Diagnostic Microbiology And Infectious Disease* 2016, 85, 422–426. Impact Factor 2.686

O26. M. Wera, P. Storoniak, I. E. Serdiuk, B. Zadykowicz. Structural considerations on acridine/acridinium derivatives: synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and computational studies. *Journal of Molecular Structure* 2016, 1105, 41–53. Impact factor 3.461

POZOSTAŁE REFERENCJE

[1] L. Chen, P.-Y. Fu, H.-P. Wang, M. Pan. Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) for Optical Sensing in Solid State. *Adv. Opt. Mater.* 2021, **9**, 2001952.

[2] J. E. Kwon, S. Y. Park. Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3615–3642.

[3] Tang, K. C.; Chang, M. J.; Lin, T. Y.; Pan, H. A.; Fang, T. C.; Chen, K. Y.; Hung, W. Y.; Hsu, Y. H.; Chou, P. T. Fine Tuning the Energetics of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT): White Light Generation in a Single ESIPT System. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17738–17745.

[4] B. Li, J. Lan, D. Wu, J. You. Rhodium(III)-catalyzed ortho-heteroarylation of phenols through internal oxidative C-H activation: rapid screening of single-molecular white-light-emitting materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14008 – 14012.

[5] K. Benelhadj, W. Muzuzu, J. Massue, P. Retailleau, A. Charaf-Eddin, A. D. Laurent, D. Jacquemin, G. Ulrich, R. Ziessel. White Emitters by Tuning the Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Fluorescence Emission in 2-(2′-Hydroxybenzofuran)benzoxazole Dyes. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12843 – 12857.

[6] Y. Chen, S. Ying, Q. Sun, Y. Dai, X. Qiao, D. Yang, J. Chena, D. Ma. High efficiency hybrid white organic light-emitting diodes based on a simple and efficient exciton regulation emissive layer structure. *RSC Adv*. **2018**, *8*, 40883 – 40893.

[7] P. Wang, S. Wu. Study of the Temperature-Dependent Luminescence Behaviour of 4'-*N*,*N*-Dimethylaminoflavone Derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *76*, 27–32.

[8] Serdiuk, I. E.; Roshal, A. D. Single and Double Intramolecular Proton Transfers in the Electronically Excited State of Flavone Derivatives. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 102191–102203.

[9] J. B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*, ed. J. B. Birks, Wiley, London, 1970.

[10] H.-C. Su, C.-Y. Cheng. Recent Advances in Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 855–866.

[11] M. Mamada, K. Inada, T. Komino, W. J. Potscavage, Jr., H. Nakanotani, C. Adachi. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Excited-State Intramolecular Proton Transfer System. *ACS Cent. Sci.* **2017**, 3, 7, 769–777.

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

[13] K. Masui, H. Nakanotani, C. Adachi. Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2721.

[14] Y. Zhang, S. R. Forrest. Triplets contribute to both an increase and loss in fluorescent yield in organic light emitting diodes. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 267404.

[15] https://www.kyulux.com/kyulux-unveils-its-latest-tadf-hyperfluorescence-technology-performance-at-sid-display-week-2021/

[16] F. B. Dias, K. N. Bourdakos , V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman. Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Adv. Mater*. **2013**, *25*, 3707–3714.

[17] T. J. Penfold, F. B. Dias, A. Monkman. The Theory of Thermally Activated Delayed Fluorescence for Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Commun*. **2018**, *54*, 3926.

[18] H. Noda, X.-K. Chen, H. Nakanotani, T. Hosokai, M. Miyajima, N. Notsuka, C. Kashima, J.-L. Brédas, C. Adachi. Critical role of intermediate electronic states for spin-flip processes in charge-transfer-type organic molecules with multiple donors and acceptors. *Nature Mater*. **2019**, *18*, 1084.

[19] M. A. El-Sayed. Triplet state. Its radiative and nonradiative properties. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 8-16.

[20] A. Monkman. Why Do We Still Need a Stable Long Lifetime Deep Blue OLED Emitter? *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 20463.

[21] R. Furue, K. Matsuo, Y. Ashikari, H. Ooka, N. Amanokura, T. Yasuda. Highly Efficient Red–Orange Delayed Fluorescence Emitters Based on Strong π-Accepting

Dibenzophenazine and Dibenzoquinoxaline Cores: toward a Rational Pure-Red OLED Design. *Adv. Opt. Mater.* 2018, **6**, 1701147.

[22] J. Kim, Y. Kim, J. Yoo, G. Kwon, Y. Ko, K. Kang. Organic batteries for a greener rechargeable world. *Nat. Rev. Mater.* **2023**, *8*, 54–70.

[23] L. Fedele, F. Sauvage, F. Lepoivre, S. Gottis, C. Davoisne, M. Courty, J.-M. Tarascon, M. Becuwe. Mesoscale texturation of organic-based negative electrode material through in situ proton reduction of conjugated carboxylic acid. *Chem. Mater*. **2019**, *31*, 6224–6230.

[24] Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe. By *European Commission.* Brussels, 8.7.2020.

[25] https://www.guinnessworldrecords.com/world-records/528491-greatest-distance-driven-on-single-tank-of-hydrogen-fuel

[26]https://www.hyundai.news/eu/brand/hyundai-motor-previews-hdc-6-neptune-concept-and-trailer/

[27] https://futurism.com/the-byte/hydrogen-fuel-cell-flying-car

[28] K. Maeda. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2011, **12**, 237-268.

[29] B. Y. Alfaifi, H. Ullah, S. Alfaifi, A. A. Tahir, T. K. Mallick. Photoelectrochemical solar water splitting: From basic principles to advanced devices. *Veruscript Funct. Nanomater*. **2018**, #BDJOC3

[30] E. Sundin, M. Abrahamsson. Long-lived charge separation in dye–semiconductor assemblies: a pathway to multi-electron transfer reactions. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5289.

[31] J.N. Hansen, H. Prats, K. K. Toudahl, N. M. Secher, K. Chan, J. Kibsgaard, I. Chorkendorff. Is There Anything Better than Pt for HER? *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 1175–1180.

[32] B.E. Conway, G. Jerkiewicz. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H_2 evolution kinetics. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4075–4083.

[33] G. Li, M.F. Mark, H. Lv, D. W. McCamant, R. Eisenberg. Rhodamine-Platinum Diimine Dithiolate Complex Dyads as Efficient and Robust Photosensitizers for Light-Driven Aqueous Proton Reduction to Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **2018,** *140*, 2575-2586.

[34] Y. Jiao, S.-Z. Qiao. Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16130.

[35] D. Dinda, H. Park, H.-J. Lee, S. Oh, S. Y. Park. Graphene quantum dot with covalently linked Rhodamine dye: a high efficiency photocatalyst for hydrogen evolution. *Carbon* **2020**, 167, 760-769.

[36] J. Willkomm, K. L. Orchard, A. Reynal, E. Pastor,J. R. Durrant, E. Reisner. Dye-sensitised semiconductors modified with molecular catalysts for light-driven H2 production. *Chem. Soc. Rev*. **2016**, *45*, 9.