

**C,N-CYKLOMETALOWANE KOMPLEKSY
IRYDU(III) – WYDAJNE EMITERY
FOSFORESCENCYJNE DLA ORGANICZNYCH
DIOD ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH (OLED)
(CZĘŚĆ I i II)**

**C,N-CYCLOMETALATED IRIDIUM(III) COMPLEXES
– EFFICIENT PHOSPHORESCENT EMITTERS FOR
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DIODES
(OLED) (PART I and II)**

Bartosz Orwat^{a,b}, Ireneusz Kownacki*^{a,b}

^a Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu poznańskiego 8, 61-614 Poznań
^b Centrum Zaawansowanych Technologii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu poznańskiego 10, 61-614 Poznań
*e-mail: Ireneusz.Kownacki@amu.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. 1. Heteroleptyczne C,N-cyklometalowane kompleksy irydu(III)
 - 1.1. Związki o budowie jonowej typu $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+\text{A}^-$
 - 1.2. Neutralne kompleksy Ir(III) typu $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$, stabilizowane N,O-donorowymi ligandami pomocniczymi
 - 1.2.1. Emitery zawierające fluorofunkcyjne ligandy β -ketoiminianowe
 - 1.2.2. Emitery stabilizowane N-arylopodstawionymi ligandami β -ketoiminianowymi
 - 1.3. Związki koordynacyjne irydu(III) z 5-podstawioną benzo[h]chinoliną
 - 1.3.1. Synteza prekursorów ligandów opartych na rdzeniu bzq
 - 1.3.2. Synteza C,N-cyklometalowanych dwurdzeniowych kompleksów μ -chlorkowych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Dr Bartosz Orwat – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie w 2014 zrealizował pracę magisterską pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. W 2020 roku z wyróżnieniem obronił pracę doktorską dotyczącą syntezy i charakterystyki *C,N*-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) jako emiterów dla organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), pod kierownictwem prof. UAM dr hab. Ireneusza Kownackiego. Obecnie kontynuuje badania skoncentrowane na otrzymywaniu nowych materiałów do zastosowań optoelektronicznych i fotowoltaicznych, które realizuje w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM. Laureat grantu Preludium, nagrody Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę magisterską w 2014 roku, stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla studentów oraz medalu dla najlepszych absolwentów UAM.



<https://orcid.org/0000-0003-1210-0095>



Dr hab. Ireneusz Kownacki, Profesor UAM - ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu uzyskując kolejno: tytuł zawodowy magistra w 1997 r., stopień doktora nauk chemicznych w 2002 r., stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych w 2015 r. Od roku 1997 jest zawodowo związany z Wydziałem Chemii UAM, gdzie obecnie pracuje na stanowisku profesora uczelni, a od 2017 roku również w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM. Jego obecne zainteresowania badawcze dotyczą zagadnień z obszaru chemii metaloorganicznej, koordynacyjnej, zwłaszcza w kontekście syntezy oraz zastosowania związków metali przejściowych w katalizie, szczególnie w przemianach związków krzemu, których efektem są nowe molekularne

oraz makromolekularne materiały przeznaczone do zastosowań jako substancje powłokotwórcze lub dodatki do mieszanek gumowych służących do wytwarzania opon samochodowych. W tym ostatnim obszarze współpracuje z firmą Synthos, europejskim liderem w produkcji polimerów butadienowych oraz styrenowych. Prowadzi także badania, których celem jest projektowanie oraz synteza nowych materiałów do zastosowań optoelektronicznych, w szczególności diod OLED oraz organicznych ogniw słonecznych. Prof. Ireneusz Kownacki brał udział w realizacji licznych grantów finansowanych ze środków KBN, MNiSW, GE Silicones, Momentive Performance Materials, Dow Corning Corporation, NCN, NCBiR, a także był kierownikiem/koordynatorem projektów FNP, NCN, NCBiR. W latach 2006-2007 przebywał na podoktorskim stażu na Uniwersytecie Technicznym w Dortmundzie (Niemcy), w ramach programu stypendialnego Kolumb, finansowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej. W latach 2011-2013 odbył kilka krótkoterminowych staży w centrach badawczych Dow Corning (Midland, USA; Seneffe, Belgia). Laureat stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla studentów w 1996. W 2002 roku za najlepszą rozprawę doktorską uzyskał wyróżnienie Dziekana Wydziału Chemii UAM, a w 2003 roku nagrodę Premiera za wspomnianą dysertację.



<https://orcid.org/0000-0002-5445-760X>

ABSTRACT

Organic electroluminescent panels have been widely available on the commercial market for several years, in the form of screens used in mobile phones, tablets, and TV sets. The display panels are produced in RGB technology, in which iridium(III) coordination compounds act as phosphorescent emitters of red and green light. Because of their high emission quantum efficiency and stability, the emitters containing 2-phenylpyridinato ligands and their derivatives have proved to be particularly useful. An interesting issue was the contrast between an extensive state of knowledge on the abovementioned compounds and a poor state of knowledge on analogous iridium(III) complexes equipped with benzo[*h*]quinolinato ligands. Application of the latter seemed interesting because of the similar size of benzo[*h*]quinoline and 2-phenylpyridine coordination pockets, but much more rigid structure and a greater degree of conjugation of the former, which could have a significant impact on the properties of complexes equipped with this type of ligand. Regarding to the above, this dissertation concerns the subject of the design and synthesis of new iridium(III) coordination compounds equipped with a benzo[*h*]quinoline motif, as well as the analysis of the structural changes impact on the photophysical, electroluminescent, thermal, electrochemical and spectroscopic properties of selected classes of compounds targeted for the application in OLED technology. Accordingly, the article presents the results of studies on two classes of heteroleptic of *C,N*-cyclometalated iridium(III) complexes, namely, of the salt type with the general formula $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+ \text{A}^-$, stabilized by structurally different *N,N*-donating ligands, as well as neutral coordination compounds of the type $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$, bearing N,O-donating β -ketoiminato ligands in the structure equipped with aryl moieties of various structure. The work included research on the determination of the correlation between the structure of ancillary ligand introduced into the coordination sphere of the metal and the above-mentioned properties.

Additionally, based on the results of quantum-chemical calculations, work was undertaken to develop synthetic pathways enabling the incorporation to the *C,N*-cyclometalating benzo[*h*]quinoline ligand of substituents characterized by different stereo-electronic properties, enabling the modification of the emission parameters of the target complexes. In the next phase of research, the functionalized precursors of the bzq ligand were successfully used in the synthesis of binuclear complexes, key reagents in the preparation of corresponding mononuclear iridium coordination derivatives with electroluminescent properties.

Keywords: phosphorescent emitters, light-emitting diodes, iridium(III) complexes

Słowa kluczowe: emitery fosforescencyjne, diody elektroluminescencyjne, kompleksy irydu(III)

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

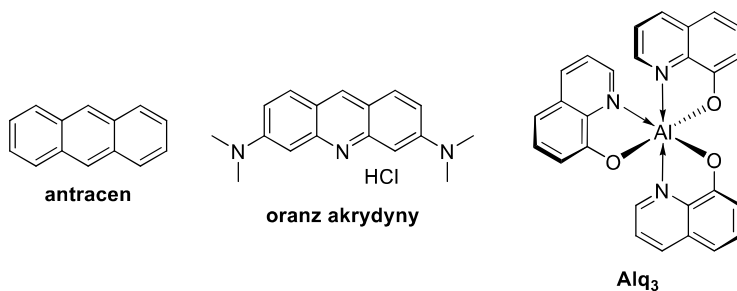
[Pd]	– związek koordynacyjny palladu
acac	– acetyloacetoniano
ACN	– acetonitryl
Ar	– aryl
BINAP	– 2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-binaftyl
bpy	– 2,2'-bipirydyna
bzq/bzqH	– ligand powstały w skutek usunięcia protonu z pozycji 10 benzo[<i>h</i>]chinoliny / benzo[<i>h</i>]chinolina
CD ₂ Cl ₂	– dichlorometan deuterowany
CDCl ₃	– chloroform deuterowany
CID	– kolizyjnie indukowana dysocjacja (ang. <i>collision-induced dissociation</i>)
COD	– <i>cis,cis</i> -1,5-cyklooktadien
dba	– dibenzylidenoaceton (1,5-difenylo-1,4-pentadien-3-on)
DCE	– 1,2-dichloroetan
Dimer	– skrótowe określenie dwurdzeniowych μ -chlorokowych związków kompleksowych irydu(III) o strukturze [Ir(C [^] N) ₂ (μ -Cl)] ₂
DMF	– <i>N,N</i> -dimetyloformamid
DMSO/DMSO-d ₆	– dimetylosulfotlenek/dimetylosulfotlenek deuterowany
DP	– potencjał deklasteryzacyjny (ang. <i>declustering potential</i>)
dtbbpy	– 4,4'-di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dipyridyl
EA	– powinowactwo elektronowe (ang. <i>electron affinity</i>)
E _g	– przerwa energetyczna HOMO-LUMO (ang. <i>energy gap</i>)
eq	– ekwiwalent
ESI-MS	– spektrometria mas sprzężona z jonizacją typu electrospray
<i>fac</i>	– izomer facjalny
HCl	– kwas chlorowodorowy
IP	– potencjał jonizacji (ang. <i>ionization potential</i>)
ITO	– mieszany tlenek indu i cyny
IQE	– wewnętrzna wydajność kwantowa (ang. <i>internal quantum efficiency</i>)
LC	– przejście elektronowe w obrębie liganda (ang. <i>ligand-centered</i>)
LEEC	– elektroluminescencyjne ogniwo chemiczne (ang. <i>Light-Emitting Electrochemical Cell</i>)
LLCT	– przejście ligand-ligand z przeniesieniem ładunku (ang. <i>ligand-to-ligand charge transfer</i>)
<i>mer</i>	– izomer meridionalny
MLCT	– przejście metal-ligand z przeniesieniem ładunku (ang. <i>metal-to-ligand charge transfer</i>)
MW	– promieniowanie mikrofalowe (ang. <i>microwaves</i>)
NaOtBu	– <i>tert</i> -butanolan sodu
NBS	– <i>N</i> -bromosukcynoimid
NMP	– <i>N</i> -metylopirolidon
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)

OB	– łaźnia olejowa (ang. <i>oil bath</i>)
OLED	– dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
One-pot	– określenie stosowane do opisu procesu, na który składa się więcej niż jedna reakcja chemiczna, zachodzące jednocześnie w tym samym naczyniu reakcyjnym
PBD	– 2- <i>tert</i> -butylofenylo-5-bifenyl-1,3,4-oksadiazol
PEDOT:PSS	– mieszanina poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) oraz sulfonowanego polistyrenu
Ph	– fenyl
phen	– 1,10-fenantrolina
POSS	– oligomeryczny poliedryczny silsekwioxan (ang. <i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i>)
PVK	– poli(winylokarbazol)
ppm	– części na milion
ppy/ppyH	– ligand powstały w skutek usunięcia protonu z pozycji 1'2-fenylopirydyny / 2-fenylopirydyna
t	– temperatura
TADF	– termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (ang. <i>thermally activated delayed fluorescence</i>)
THF	– tetrahydrofuran
TsO	– grupa 4-toluenosulfonylowa
TfO	– grupa trifluorometanosulfonylowa
QY	– wydajność kwantowa (ang. <i>quantum yield</i>)
UV-Vis	– spektroskopia absorpcyjna w zakresie widzialnym i ultrafioletowym
XRD	– dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-Ray Diffraction</i>)

WPROWADZENIE

Pomimo, że wyświetlacze OLED na dobre zagościły na rynku konsumenckim jako elementy urządzeń mobilnych oraz odbiorników telewizyjnych, tematyka diod organicznych nadal cieszy się bardzo dużym zainteresowaniem środowiska naukowego, jako alternatywa mogąca w przyszłości całkowicie zastąpić pozostałe technologie oświetleniowe oraz wyświetlania obrazu. W porównaniu do powszechnie stosowanych paneli LCD, ekrany OLED cechują się lepszym poziomem czerni, większym kontrastem, szerszym kątem widzenia, bogatszą paletą wyświetlanych barw oraz lepszym ich odwzorowaniem, większą jednorodnością obrazu, mniejszą grubością paneli, a także porównywalnym lub nawet niższym zużyciem energii. Wymienione cechy w połączeniu z możliwością produkcji paneli tanimi technikami drukarskimi są asumptem do szczególnie intensywnego rozwoju tej dziedziny.

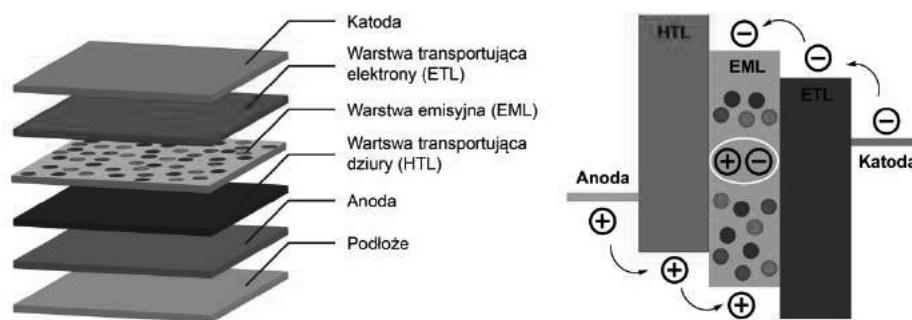
Początki technologii OLED sięgają połowy XX wieku i obejmują dwa istotne wydarzenia, mianowicie odkrycie przez Bernanose'a zjawiska elektroluminescencji oranżu akrydyny w postaci cienkiego filmu lub rozproszonego w celulozie [1-3], a także zaobserwowanie przez Pope'a elektroluminescencji kryształów związków organicznych, np. antracenu (Rys. 1) [4, 5]. Jednakże, przełom w rozwoju tej technologii nastąpił w 1987 roku, kiedy to Tang i VanSlyke skonstruowali pierwszą diodę fluorescencyjną na bazie hydroksychinolinianu glinu(III), emitującą światło barwy zielonej (Rys. 1) [6]. Odkrycie to stało się impulsem do intensywnego rozwoju tej technologii, szczególnie w kontekście poszukiwania nowych materiałów charakteryzujących się emisją w szerokim zakresie pasma widzialnego. Dogodnymi do tego celu substancjami okazały się różnorodne poliaromatyczne związki, takie jak perylen, rubren, chinakrydon oraz ich pochodne [7] lub polimery organiczne, takie jak poli(winylokarbazol) [8], poli(flouren) [9], poli(*para*-fenylen) [10], a także pochodne poli(*para*-fenyleno-winylen) [11, 12].



Rysunek 1. Struktury chemiczne pierwszych związków o właściwościach elektroluminescencyjnych
Figure 1. The chemical structures of the compounds of the first electroluminescent properties

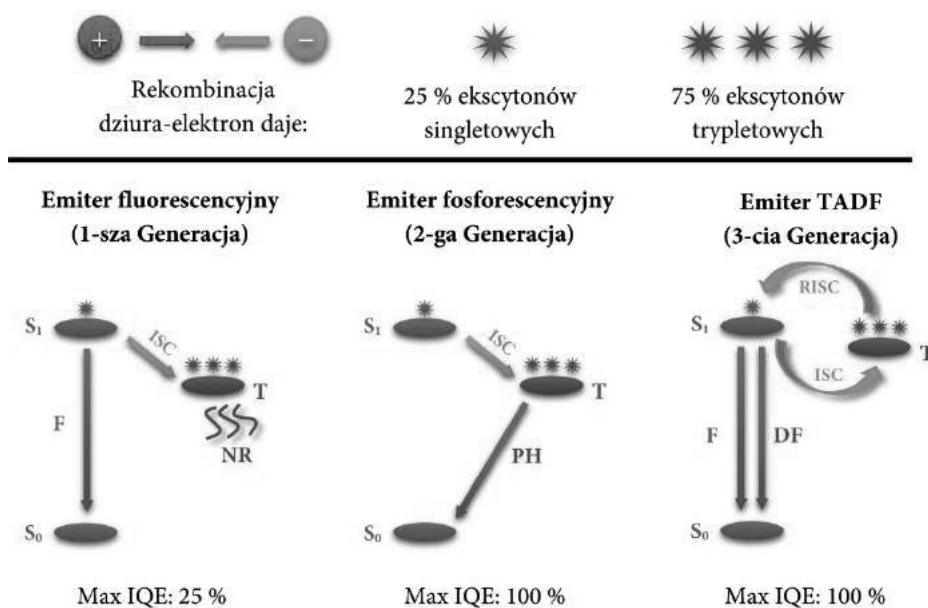
W przypadku wymienionych wyżej substancji podczas emisji możliwe jest wykorzystanie jedynie stanów singletowych, które stanowią zaledwie 25 % populacji wszystkich stanów wzbudzonych. Z kolei diody oparte na emiterach fosforescencyjnych

lub TADF są zdolne do osiągnięcia 100 % wewnętrznej wydajności kwantowej. Z tego względu, w komercyjnie dostępnych panelach fluorescencyjne emitery barwy czerwonej oraz zielonej zostały wyparte przez te działające w oparciu o zjawisko fosforescencji. Niestety, w przypadku emitatorów niebieskich obecnie nie jest to jeszcze możliwe. Problemem jest ich krótka żywotność spowodowana relatywnie długim czasem życia trypletowych stanów wzbudzonych oraz ich wysoka energia, prowadząca do degradacji urządzeń w następstwie zachodzących w warstwie emisyjnej procesów relaksacji bezpromienistej. Ten impas jest przyczyną, dla której liczne grupy badawcze są zaangażowane w prowadzenie badań nad poszukiwaniem nowych organicznych lub metaloorganicznych połączeń o właściwościach elektroluminescencyjnych, których efektem ma być poprawa właściwości użytkowych OLEDów [13, 14].



Rysunek 2. Ogólny schemat urządzenia OLED oraz ilustracja zasady działania
Figure 2. General scheme of the OLED device and illustration of the operation principle

Diody OLED są urządzeniami o konstrukcji warstwowej oraz grubości rzędu kilkuset nanometrów, emitującymi promieniowanie świetlne w skutek przepływu prądu elektrycznego [15]. W uproszczeniu, tego typu diody muszą się składać przynajmniej z anody i katody oraz umieszczonej pomiędzy nimi warstwy emisyjnej, aczkolwiek mogą zawierać także dodatkowe warstwy (Rys. 2). Każda warstwa pełni ściśle określoną funkcję. Mianowicie, katoda służy do wstrzykiwania elektronów, z kolei na anodzie generowane są dziury elektronowe. Wygenerowane nośniki ładunków są przenoszone przez warstwy wspomagające ich transport i trafiają do warstwy emisyjnej. W niej dziury elektronowe i elektrony spotykają się tworząc pary związane oddziaływaniem elektrostatycznym, nazywane ekscytonami. Rekombinacja promienista ekscytonów z udziałem emitera znajdującego się w warstwie emisyjnej powoduje emisję promieniowania o charakterystycznej długości fali. Struktura chemiczna determinuje nie tylko barwę emitowanego światła, ale także znacząco wpływa na efektywność pracy całego urządzenia.

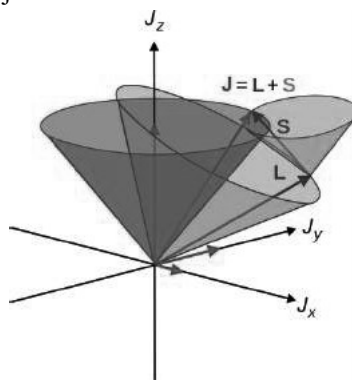


Rysunek 3. Porównanie mechanizmów emisji promieniowania w trzech klasach emiterów (S – stan singletowy, T – stan trypletowy, NR – bezpromieniste rozproszenie energii, F – fluorescencja, PH – fosforescencja, DF – opóźniona fluorescencja, ISC – przejście międzysystemowe, RISC – odwrócone przejście międzysystemowe)

Figure 3. Comparison of the radiation emission mechanisms in three classes of emitters (S – singlet state, T – triplet state, NR – non-radiative energy dissipation, F – fluorescence, PH – phosphorescence, DF – delayed fluorescence, ISC – intersystem crossing, RISC – reversed intersystem crossing)

W zależności od mechanizmu emisji promieniowania, można wyróżnić trzy główne klasy emiterów stosowanych w organicznych diodach (Rys. 3). Historycznie pierwszą poznaną klasą były emitery fluorescencyjne, będące najczęściej czysto organicznymi związkami, efektywnie wykorzystującymi jedynie stany singletowe. Zgodnie z regułami statystyki spinowej, w skutek rekombinacji elektronów i dziur elektronowych powstaje 25 % ekscytonów singletowych oraz 75 % ekscytonów trypletowych [16]. Emitery fluorescencyjne teoretycznie są w stanie wykorzystać podczas emisji jedynie stany singletowe, gdyż przejścia ze stanów trypletowych są dla nich wzbronione i ulegają one dezaktywacji w sposób bezpromienisty. Z kolei ich zaletą jest bardzo krótki czas życia stanów wzbudzonych (rzędu nanosekund), odpowiadający za spożytkowanie dostarczonej energii na oczekiwaną emisję promieniowania, a nie na przykład degradację wiązań chemicznych emitera i jego otoczenia. Drugą generację stanowią emitery fosforescencyjne, w których emisja zachodzi ze stanów trypletowych [17]. Są to najczęściej związki koordynacyjne metali ciężkich, które wykazują zdolność do promienistej rekombinacji stanów trypletowych dzięki sprzężeniu spinowo-orbitalnemu, którego występowanie jest charakterystyczne dla pierwiastków o dużej

liczbie atomowej. Dzięki temu są one w stanie osiągać teoretyczną wydajność kwantową na poziomie 100 % [18]. Do wad tej klasy emiterów należy zaliczyć dłuższe czasy życia stanów wzbudzonych względem emiterów fluorescencyjnych (rzędu mikrosekund) oraz przede wszystkim, wysokie koszty wytwarzania tego typu emiterów wynikające z cen ciężkich metali w nich zawartych. Najnowszą, trzecią generację stanowią emitory TADF, bazujące na zjawisku termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji. Jest to rodzina emiterów czysto organicznych lub kompleksów metali przejściowych, w których emisja zachodzi wyłącznie ze stanów singletowych, a stany trypletowe pełnią rolę rezerwuaru energii nagromadzonej w cząsteczce [19]. Efekt taki osiąga się poprzez specjalnie zaprojektowaną strukturę chemiczną, mającą na celu zminimalizowanie nakładania poziomów HOMO i LUMO. W rezultacie takiego zabiegu uzyskuje się niewielką różnicę energii pomiędzy stanami singletowym i trypletowym, wówczas możliwe jest odwrócone przejście międzysystemowe aktywowane energią termiczną (RISC). Ważną zaletą emiterów TADF jest możliwość osiągnięcia wewnętrznej wydajności kwantowej na poziomie 100 % oraz wyeliminowanie kosztownych metali szlachetnych w przypadku struktur czysto organicznych, aczkolwiek w ostatnich latach na popularności zyskały m.in. emitory TADF na bazie złota [20-22]. Funkcja stanu trypletowego jako magazynu energii stanowi jednocześnie największy mankament tego typu emiterów, gdyż skutkuje to bardzo długimi czasami życia stanów wzbudzonych (rzędu kilku do nawet kilkuset mikrosekund), co w konsekwencji może prowadzić do szybko postępującej degradacji cząsteczek emitera. Nadzieje pokładane w emiterach TADF na przełamanie impasu w konstrukcji jednocześnie wydajnych oraz stabilnych niebieskich diod jak dotąd nie zostały zrealizowane, właśnie ze względu na niestabilność tych emiterów spowodowaną relatywnie długimi czasami życia ich stanów wzbudzonych [23]. Bilans powyższych wad i zalet poszczególnych klas emiterów powoduje, że wszystkie z nich są nadal intensywnie badane i rozwijane.



Rysunek 4. Ilustracja sprzężenia spinowo-orbitalnego (J – całkowity moment pędu, L – orbitalny moment pędu, S – spinowy moment pędu) [24]

Figure 4. Illustration of the spin-orbital coupling (J - total angular momentum, L - orbital angular momentum, S - spin angular momentum) [24]

Jak wspomniano wcześniej, jako emiterzy fosforescencyjne najczęściej służą związki zawierające metale ciężkie, między innymi pallad, ruten, iryd, platynę, osm [25]. Jest to podyktowane występowaniem silnego sprzężenia spinowo-orbitalnego umożliwiającego promieniste wykorzystanie zarówno stanów singletowych, jak i trypletowych (Rys. 4) [26]. Wśród znanych emiterów fosforescencyjnych na szczególną uwagę zasługują cyklometalowane związki koordynacyjne irydu(III), ponieważ charakteryzują się one szeregiem cech, które uczyniły je najczęściej badanymi materiałami pod kątem zastosowań optoelektronicznych wśród kompleksów wszystkich ciężkich metali przejściowych [27]. Do ich zalet można zaliczyć: bardzo dużą różnorodność w projektowaniu ich struktur, przestrajalność barwy emisji w szerokim zakresie, wysokie wydajności kwantowe emisji, możliwość wpływania na czas życia stanów trypletowych, odporność na foto-, termo- oraz chemodegradację. Większość tych cech jest determinowana jedną z najwyższych liczb atomowych irydu wśród stabilnych pierwiastków, która odpowiada za relatywnie krótkie czasy życia stanów wzbudzonych oraz wysokie wydajności kwantowe poprzez silne sprzężenie spinowo-orbitalne. Ponadto, typowa liczba koordynacyjna wynosząca 6 na trzecim stopniu utlenienia stwarza możliwość przyłączania wielu różnych ligandów, które pozwalają modyfikować barwę emitowanego światła (Rys. 5) [27].

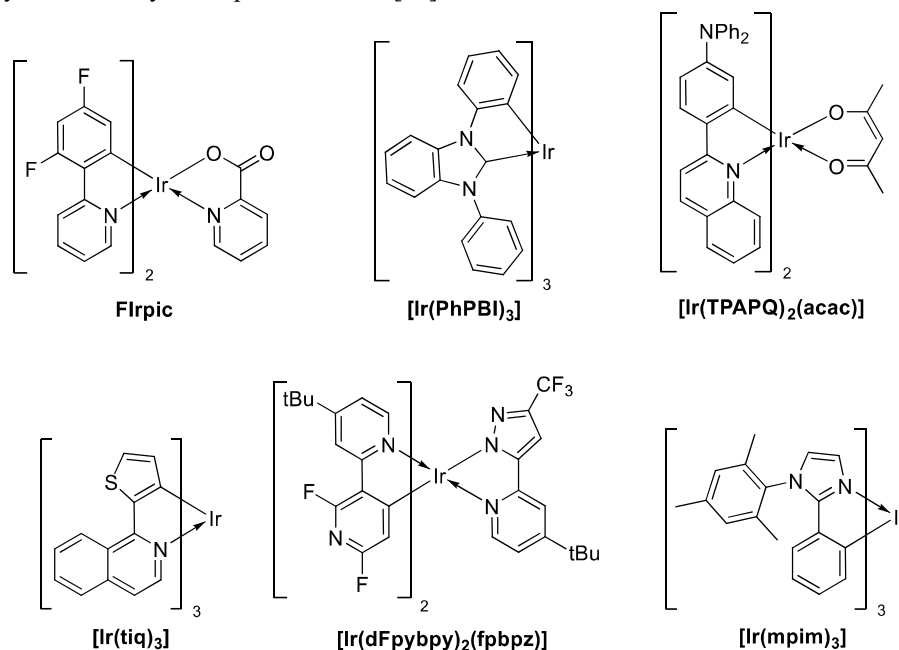


Rysunek 5. Ilustracja możliwości przestrajania emisji kompleksów irydu(III) w zależności od ich budowy [28] (Licencja na reprint nr 1090375-1)

Figure 5. Illustration of the possibility to tune the emission of iridium(III) complexes depending on their structure [28] (License for reprint No. 1090375-1)

Jednym z pierwszych kompleksów irydu(III), który zainicjował tak duże zainteresowanie związkami tego metalu w kontekście emiterów fosforescencyjnych, był *fac*-[Ir(ppy)₃] [29]. Wynikało to właśnie z bardzo dużej wydajności kwantowej emisji, sięgającej aż 97 %, w powiązaniu z relatywnie krótkim czasem życia stanu

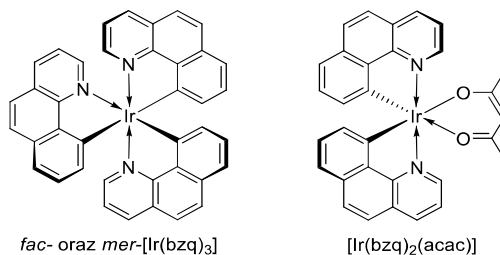
wzbudzonego [30]. Od tego czasu otrzymanych i przebadanych zostało wiele kompleksów wyposażonych w ligandy ppy oraz jego pochodne, z uwzględnieniem kompleksów homoleptycznych oraz heteroleptycznych, zarówno neutralnych jak i jonowych [31]. Oprócz tego, opracowano także wiele innych ligandów cyklometalujących, między innymi pochodnych fenylopirydyny, 2-tiofen-2-ylopirydyny, 1-fenylizochinoliny, regioizomerów fenylotriazoli, *N*-fenyloimidazolu, *N*-fenylobenzimidazolu i wiele, wiele innych [32-36]. Badania układów koordynacyjnych w nie wyposażonych udowodniły bardzo szeroką przestrzajalność właściwości emiterów w zależności od struktury chemicznej liganda. Struktury przykładowych irydowych emiterów przedstawiono na Rys. 6, a zainteresowanemu czytelnikowi należy polecić książkę zatytułowaną *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications* pod redakcją E. Zysmana-Colmana, która stanowi niezwykle obszerne i wyczerpujące kompendium wiedzy na temat związków koordynacyjnych irydu stosowanych w optoelektronice [27].



Rysunek 6. Przykłady znanych kompleksów irydu(III) o właściwościach elektroluminescencyjnych
Figure 6. Examples of known iridium (III) complexes with electroluminescent properties

Analizując zebraną literaturę dostrzeżono pewną lukę, którą był bardzo ubogi stan wiedzy (na dzień rozpoczęcia badań) na temat kompleksów irydu(III) wyposażonych w analogiczne do 2-fenylopirydynianowych, ligandy benzo[*h*]chinolinianowe. Było to tym bardziej zastanawiające, że kompleksy irydu(III) zawierające skoordynowany ligand bżq były jednymi z pierwszych dwurzeniowych otrzymanych przez Nonoyamę już w 1974 roku [37]. Natomiast, w przypadku kompleksów monordzeniowych znane

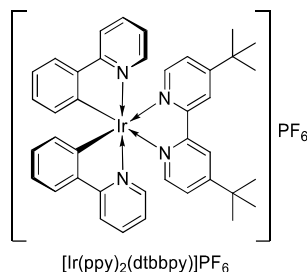
były wyłącznie $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{acac})]$ oraz $[\text{Ir}(\text{bzq})_3]$ (Rys. 7) [38, 39]. W związku z powyższym, temat ten wydawał się interesujący z powodu podobnego rozmiaru kieszeni koordynacyjnej benzo[*h*]chinoliny i 2-fenylpirydyny, ale także znacznie sztywniejszej struktury i większego stopnia koniugacji tej pierwszej, co mogło mieć istotny wpływ na właściwości kompleksów wyposażonych w tego typu ligand.



Rysunek 7. Struktury kompleksów irydu(III) z ligandem bzq znanych na dzień rozpoczęcia badań
Figure 7. Structures of iridium (III) complexes with bzq ligand known on the day of starting the research

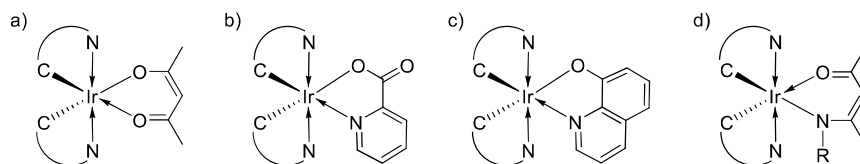
Pierwotnie w roli emiterów OLED badane były głównie związki neutralne, jednak z czasem obiektem zainteresowań naukowców zaczęły się stawać także kompleksy jonowe wyposażone w ligandy *C,N*-cyklometalujące oraz *N,N*-donorowe ligandy pomocnicze. Badania te w dużej mierze obejmowały związki osmu [40, 41], rutenu [38, 42-47] oraz renu [48, 49]. Przy czym, jeśli chodzi o związki irydu(III), to były one głównie badane w kontekście ich aplikacji w roli markerów fluorescencyjnych [50-54] oraz emiterów w urządzeniach LEEC [55-57]. Jednym z pierwszych kompleksów irydu przebadanym w roli emitera OLED był $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$, przedstawiony na Rys. 8 [58].

Rozwój tematyki miękkich soli irydu(III) był sukcesywnie kontynuowany przez innych badaczy, prowadząc do poszerzenia wiedzy na ich temat oraz zwiększenia liczby doniesień na temat urządzeń OLED o coraz lepszych parametrach [59-61]. W tym miejscu należy podkreślić, że postęp w tej dziedzinie nie obejmował związków zawierających skoordynowany ligand bzq.



Rysunek 8. Jeden z pierwszych cyklometalowanych kationowych irydowych emiterów OLED
Figure 8. One of the first cyclometallized cationic iridium OLED emitters

Także neutralne kompleksy heteroleptyczne wyposażone w różnorodne ligandy pomocnicze, przykładowo *O,O*- oraz *N,O*-donorowe (Rys. 9), stanowią ciekawą grupę związków koordynacyjnych, zwłaszcza w kontekście ich wykorzystania jako emiterów fosforescencyjnych. Szczególnie intensywnie eksploatowana była tematyka kompleksów acetyloacetonianowych, z uwagi na łatwość ich syntezy względem kompleksów homoleptycznych [38, 62-64]. Na szczególną uwagę zasługują także kompleksy wyposażone w ligand 8-hydroksychinolinianowy [6, 65, 66] oraz pikolinianowy, obecny na przykład w strukturze najbardziej popularnego jasnyniebieskiego emitera, czyli FIrpic [67]. Ewolucję ligandów acetyloacetonianowych w kierunku układów *N,O*-chelatowych mogły stanowić β -ketoiminiany (Rys. 9d). Wykorzystanie *N,O*-donorowego liganda β -ketoiminianowego ma jeszcze jedną zaletę, którą jest możliwość wpływania na gęstość elektronową bezpośrednio na atomie *N*-donorowym poprzez syntetycznie łatwą zmianę podstawnika R. Z chwilą rozpoczęcia badań, kompleksy irydu(III) zawierające tego typu ligandy nie były w ogóle znane, a prace Teetsa dotyczące tego zagadnienia pojawiły się kilka lat później [68, 69], potwierdzając słuszność obranego przez nas kierunku badań, gdyż w opublikowanych artykułach szczegółowo omówiono szereg bardzo ciekawych zależności pomiędzy strukturą liganda pomocniczego a właściwościami badanych kompleksów. Jednakże, w literaturze nie były dostępne żadne doniesienia na temat β -ketoiminianowych kompleksów irydu(III) zawierających w swojej strukturze ligand bżq.

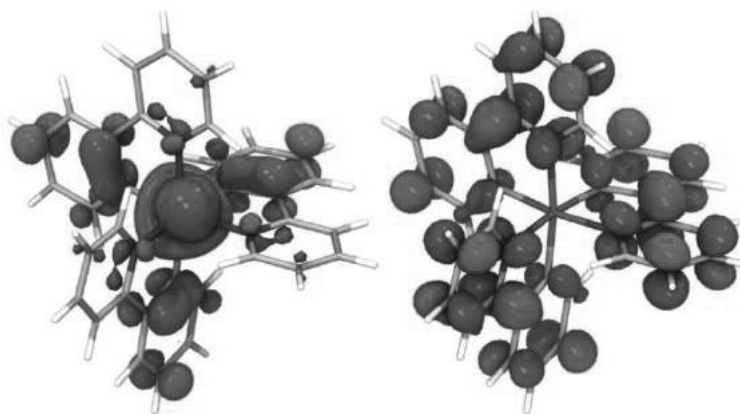


Rysunek 9. Schematyczne przedstawienie związków koordynacyjnych irydu(III) wyposażonych w acetyloacetonianowy (a), pikolinianowy (b), 8-hydroksychinolinianowy (c) oraz β -ketoiminianowy ligand pomocniczy (d)

Figure 9. Schematic representation of iridium(III) coordination compounds equipped with acetylacetonato (a), picolinato (b), 8-hydroxyquinolinato (c), and β -ketoiminato ancillary ligand (d)

Na uwagę zasługuje także aspekt chemicznej modyfikacji cyklometalującego liganda, mający na celu przestrajanie emisji poprzez zmianę poziomów energetycznych HOMO i LUMO. Fundamentem do tych rozważań jest nierównomierne rozmieszczenie orbitali HOMO i LUMO w cząsteczce emitera irydowego, ukazane na przykładzie kompleksu *fac*-[Ir(ppy)₃] na Rys. 10. W przypadku *C,N*-cyklometalowanych emiterów irydowych poziomy HOMO zwyczajowo są zlokalizowane głównie na atomie centralnym oraz ligandzie cyklometalującym (z przesuniętym środkiem ciężkości w kierunku części *C*-donorowej), z kolei poziomy LUMO są zlokalizowane na ligandzie cyklometalującym lub ligandzie pomocniczym. Dzięki takiemu ich rozmieszczeniu, istnieje możliwość selektywnego wpływania na poziomy energetyczne granicznych

orbitali poprzez umieszczanie podstawników o różnych właściwościach elektronowych w odpowiednich pozycjach szkieletu liganda. Za najlepszy przykład może tu posłużyć zdecydowanie najdokładniej przebadany jasnoniebieski emiter FIrpic, zawierający dwa *C,N*-cyklometalujące ligandy 2-(4,6-difluorofenylo)pirydynianowe oraz jeden pikolinianowy ligand pomocniczy [70,71]. Przyczyną jasnoniebieskiej emisji tego kompleksu jest właśnie obecność atomów fluoru usytuowanych przy pierścieniach fenylowych, która powoduje stabilizację zlokalizowanego w ich regionie poziomu HOMO, przy znacznie mniejszym wpływie na poziom LUMO. W efekcie, przerwa energetyczna HOMO-LUMO ulega zwiększeniu względem kompleksu pozbawionego atomów fluoru.

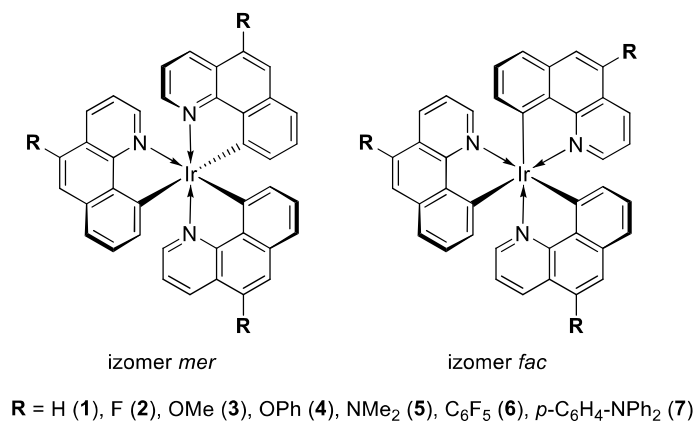


Rysunek 10. Wizualizacje poziomów HOMO (lewo) oraz LUMO (prawo) dla kompleksu $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ [72] (Licencja na reprint nr 1090374-1)

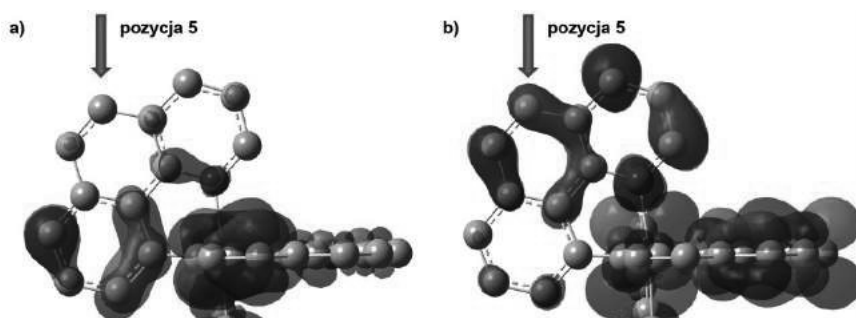
Figure 10. Visualizations of HOMO (left) and LUMO (right) levels for complex $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ [72] (License for reprint No. 1090374-1)

Wpływ ten został wyjaśniony efektami elektronowymi wywieranymi przez podstawniki przy pierścieniu aromatycznym, który można mierzyć przy pomocy parametrów Hammetta [72]. Na bazie tej koncepcji został opracowany model pozwalający przewidywać przesunięcie emisji kompleksów w zależności od typu i miejsca przyłączenia do liganda różnych podstawników. Intrygujące byłoby przeprowadzenie podobnych rozważań dla kompleksów wyposażonych w ligand *bzq*.

Próby przewidywania wpływu modyfikacji chemicznej liganda *bzq* skoordynowanego do atomu irydu, przy pomocy obliczeń kwantowo-chemicznych, zostały już przeprowadzone i opublikowane [73]. Przedmiotem tych rozważań były rezultaty badań teoretycznych nad izomerami *mer* oraz *fac* homoleptycznych kompleksów irydu(III), w których ligand cyklometalujący wyposażono w podstawniki o charakterze elektronodonorowym (metoksy, fenoksy, dimetyloamino), elektronoakceptorowym (fluoro, pentafluorofenylo) oraz wspomagających transport dziur elektronowych (4-(*N*-difenyloamino)fenylo)), zaprezentowanych na Rys. 11.

Rysunek 11. Struktury chemiczne badanych kompleksów bazujących na rdzeniu [Ir(bzq)₃]Figure 11. Chemical structures of the studied complexes based on the [Ir(bzq)₃] core

Najbardziej istotnym parametrem poruszonym w omawianej publikacji z perspektywy zastosowań optoelektronicznych tego typu materiałów było rozmieszczenie HOMO i LUMO oraz położenie ich poziomów energetycznych. Parametry te determinują wartość przerwy energetycznej i są bardzo pomocne przy formułowaniu strategii mającej na celu jej zmianę poprzez modyfikację struktury chemicznej liganda, a tym samym również docelowego kompleksu. Najprostszym modelem do zilustrowania tego przykładu był niemodyfikowany kompleks [Ir(bzq)₃] (1), a konkretnie jego izomer facjalny, w którym wszystkie ligandy są równoważne chemicznie. Rzut na płaszczyznę jednego z ligandów w takim kompleksie z nałożonymi wizualizacjami orbitali granicznych przedstawiono na Rys. 12. Przyglądając się temu rysunkowi zauważyć można, że rozmieszczenie HOMO i LUMO jest nierównomierne. HOMO w głównej mierze jest zlokalizowany na pierścieniu C-donorowym liganda oraz atomie centralnym, z kolei LUMO głównie obejmuje fragment N-donorowy liganda oraz środkowy pierścień łączący. Takie rozmieszczenie orbitali w obrębie cząsteczki stwarza możliwość relatywnie selektywnego oddziaływania na nie poprzez dokonywanie chemicznej modyfikacji liganda w określonych pozycjach. Biorąc pod uwagę aspekt syntetyczny, czyli możliwość funkcjonalizacji benzo[*h*]chinoliny w pozycji 5, do dalszych rozważań teoretycznych wybrano właśnie pochodne funkcjonalizowane w tej pozycji. Było to jak najbardziej uzasadnione w oparciu o przedstawiony na Rys. 12 model, który wskazywał na możliwość silniejszego oddziaływania podstawników wprowadzonych w tej pozycji na wartość energii LUMO, aniżeli HOMO.



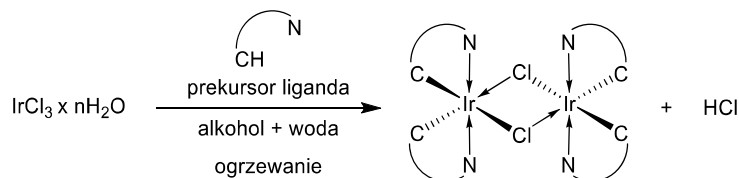
Rysunek 12. Rzut na płaszczyznę jednego z ligandów w $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{bzq})_3]$ z nałożoną wizualizacją HOMO (a) i LUMO (b). Strzałką oznaczono lokalizację pozycji 5 liganda

Figure 12. Projection onto the plane of one of the ligands facing $[\text{Ir}(\text{bzq})_3]$ with HOMO (a) and LUMO (b) visualizations superimposed. The arrow indicates the location of position 5 of the ligand

Analizując otrzymane dane stwierdzono, że obliczone poziomy energetyczne są zależne od struktury chemicznej liganda. Oczywiście, wyników tych obliczeń nie należy interpretować w sposób bezwzględny, lecz w sposób porównawczy, najlepiej w odniesieniu do związku modelowego dla całej serii (**1**). Przyłączenie grup zawierających atomy fluoru (kompleksy **2** oraz **6**) powodowało zauważalne obniżenie poziomów energetycznych HOMO i LUMO. Był to efekt jak najbardziej spodziewany, gdyż podstawniki elektronowyciągające powinny przesuwac gęstość elektronową w swoim kierunku, prowadząc do stabilizacji pobliskiego orbitalu. Stabilizacja ta była bardziej widoczna w przypadku LUMO niż HOMO, co potwierdza zróżnicowany wpływ podstawników elektronowyciągających w pozycji 5 na poziomy energetyczne obydwu typów orbitali granicznych badanych kompleksów. W przypadku podstawników elektronodonorowych (kompleksy **3**, **4**, **5** oraz **7**) stwierdzono odwrotny efekt. Mianowicie, powodowały one podwyższenie poziomów energetycznych względem referencyjnego kompleksu **1**. Jest to zgodne z oczekiwaniami, gdyż tego typu podstawniki powinny przesuwac gęstość elektronową w kierunku liganda, skutkując destabilizacją orbitali zlokalizowanych w jego obrębie. Obliczenia teoretyczne wykazały także, że każda proponowana zmiana struktury chemicznej liganda, niezależnie od charakteru elektronowego przyłączonego podstawnika, powinna przynajmniej w minimalnym stopniu obniżyć przerwę energetyczną, tym samym powodując batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji i emisji kompleksów wyposażonych w proponowane podstawniki. Najprawdopodobniej jest to związane ze zwiększeniem koniugacji, co w przypadku związków organicznych zwykle prowadzi do obniżenia wartości przerwy HOMO-LUMO. Ponadto, stwierdzono ogólną zależność polegającą na wyróżnianiu się izomerów *fac* większą wartością przerwy energetycznej od ich odpowiedników *mer*, co jest zgodne z danymi literaturowymi dla kompleksów z zawierających pochodne ppy [63]. Konkluzją pracy było stwierdzenie zasadności funkcjonalizacji liganda benzo[*h*]chinolinianowego, gdyż strategia ta mogłaby się

okazać przydatna w otrzymywaniu kompleksów irydu(III) o ciekawych właściwościach fosforescencyjnych.

Monordzeniowe kompleksy irydu(III) są często obiektem badań pod względem możliwości ich zastosowań jako biosensory, fotokatalizatory oraz emitory fosforescencyjne [27, 74, 75]. Wśród ostatnich najciekawszych doniesień na ten temat można wyróżnić artykuły opisujące panele OLED zbudowane z oligomerycznych łańcuchów zawierających kompleksy irydu(III) w roli emiterów oraz mediatorów polimeryzacji [76]; kompleksy irydu(III) o właściwościach mechanochromowych, mogących służyć jako mechaniczne lub chemiczne sensory [77, 78]; oraz nietoksycznych związków służących do barwienia komórek rakowych szyjki macicy [79]. Zdecydowanie najpopularniejszą drogą syntezy tego typu materiałów jest rozszczepienie μ -chlorkowych dwurdzeniowych cyklometalowanych kompleksów irydu(III) o ogólnym wzorze $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ z użyciem prekursora dodatkowego liganda w obecności odpowiedniej zasady. Podczas analizy dostępnej literatury na ten temat zauważono, jak nieproporcjonalnie mało uwagi jest poświęcane tym ważnym związkom pośrednim, biorąc pod uwagę ich kluczową rolę w wielu szlakach syntetycznych. Fakt ten wynika głównie z małego zainteresowania kompleksami dwurdzeniowymi samymi w sobie, a traktowaniem ich jako produkty pośrednie w syntezie bardziej złożonych układów koordynacyjnych. W wielu przypadkach było to przyczyną pomijania wydajności syntez dimerów, a nawet brakiem ich charakterystyki spektroskopowej, co z czasem stało się dość powszechną praktyką [38, 63, 80-82]. Bez wątplenia utrudnia to ocenę skuteczności metod ich otrzymywania, a także rzutuje na wydajności końcowych produktów dłuższych szlaków syntetycznych, co ma niebagatelne znaczenie z powodu ceny irydu i jego związków. Syntezy tego typu dwurdzeniowych połączeń zwyczajowo prowadzi się ogrzewając chlorek irydu oraz prekursor liganda w mieszaninie alkoholu z wodą (Rys. 13). Wadą wielu opisanych preparatów jest umiarkowana wydajność otrzymywanych produktów, długi czas reakcji (do 48 godzin), relatywnie duże ilości stosowanych rozpuszczalników, a w nielicznych przypadkach konieczność oczyszczania produktu przy pomocy chromatografii flash [83-90]. Wszystko to sprawia, że opracowanie uniwersalnej i skutecznej metody syntezy tego typu związków jest nadal pożądane.



Rysunek 13. Ogólny schemat najpopularniejszej reakcji tworzenia μ -chlorkowych dwurdzeniowych kompleksów irydu(III)

Figure 13. General scheme of the most popular reaction for the formation of iridium(III) μ -chloride binuclear complexes

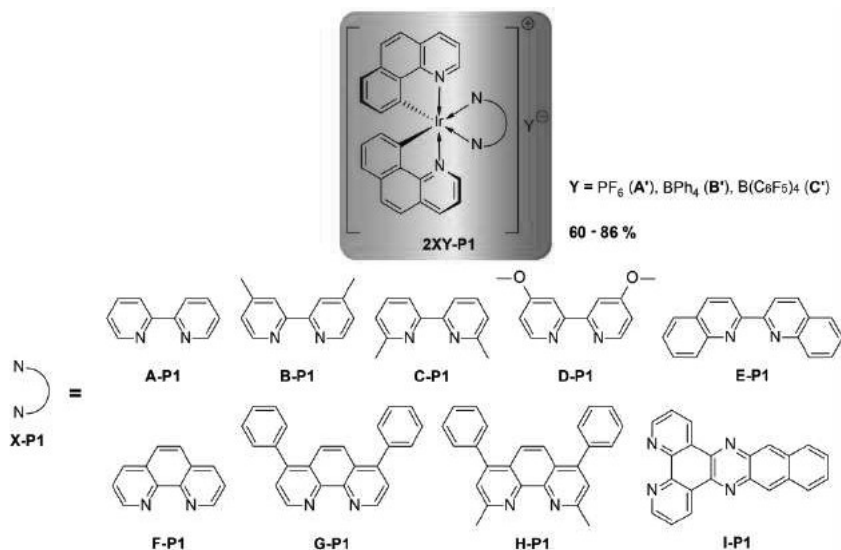
Możliwość zniwelowania wyżej wymienionych mankamentów oferuje wykorzystanie korzystnego wpływu promieniowania mikrofalowego na przebieg reakcji cyklometalacji, co zostało potwierdzone we wcześniejszych doniesieniach literaturowych na ten temat [91-93]. Niestety, opisane w nich warunki reakcji nie tworzą spójnego obrazu i brak w nich wyraźnego porównania wpływu mikrofal na przebieg reakcji względem innych klasycznych źródeł ciepła. Ponadto, jak dotąd nie został wyjaśniony wpływ wody na przebieg reakcji cyklometalacji, a jedynie odnotowano konieczność jej stosowania w praktycznie każdej opisanej metodologii [94]. Mając powyższe na uwadze, szczególnie interesujące byłoby zgłębienie problematyki syntezy dimerów w warunkach wspomagania promieniowaniem mikrofalowym, opracowanie efektywnej metodologii otrzymywania μ -chlorkowych dimerów, określenie wpływu dodatku wody na przebieg reakcji oraz przy okazji otrzymanie nowych związków wyposażonych w ligandy zawierające różne grupy funkcyjne, które stanowiłyby atrakcyjne prekursory do dalszych przekształceń.

1. HETEROLEPTYCZNE *C,N*-CYKLOMETALOWANE KOMPLEKSY IRYDU(III)

1.1. ZWIĄZKI O BUDOWIE JONOWEJ TYPU $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+\text{A}^-$

Badania kompleksów irydu(III) o budowie jonowej, stabilizowanych dwoma ligandami *bzq* oraz jednym ligandem *N,N*-donorowym ukierunkowane były na próbie korelacji ich właściwości fotofizycznych, elektrochemicznych oraz elektroluminescencyjnych ze strukturą oraz właściwościami elektronowymi liganda pomocniczego [95]. Związki zawierające komercyjnie dostępne pochodne 2,2'-bipirydyny oraz 1,10-fenantroliny zostały otrzymane w układzie *one-pot* z wykorzystaniem wspomagającego wpływu promieniowania mikrofalowego (Rys. 14).

Związki koordynacyjne irydu(III) o podobnej budowie były jak dotąd badane głównie pod kątem zastosowania jako markery fluorescencyjne w układach biologicznych [50,51,53, 54,96] oraz jako emitery w urządzeniach typu LEEC [55,56]. Potencjał aplikacyjny w wymienionych dziedzinach opierał się na jonowym charakterze tych związków, co czyniło je rozpuszczalnymi w polarnych rozpuszczalnikach (takich jak woda) oraz zdolnymi do przewodzenia prądu elektrycznego ich roztworów w skutek dysocjacji. Niemniej jednak, w literaturze można napotkać także nieliczne doniesienia opisujące zastosowanie tego typu jonowych układów fosforescencyjnych w konstrukcji OLEDów, jak miało to miejsce w przypadku $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ [58].



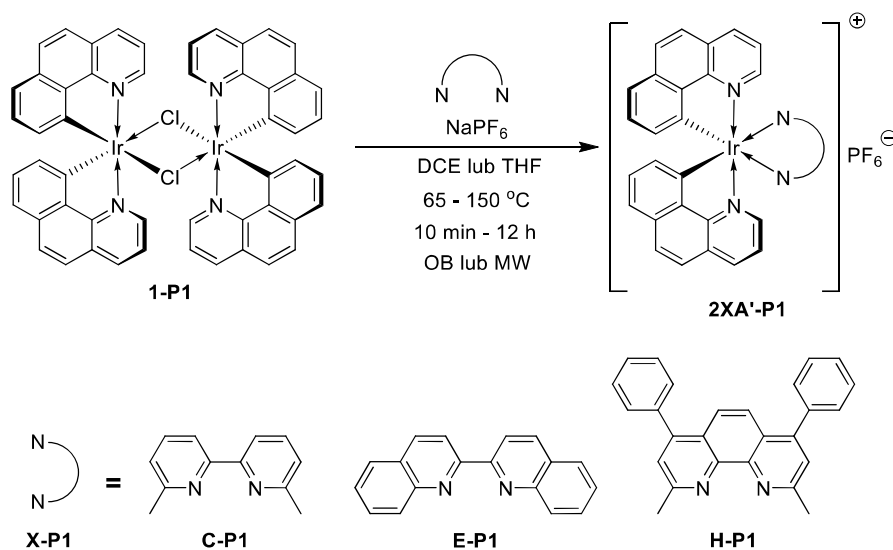
Rysunek 14. C,N-cyklometalowane kompleksy o budowie jonowej, stabilizowane N,N-donorowymi ligandami

Figure 14. C,N-cyclometalated complexes with ionic structure, stabilized with N,N-donating ligands

Większość związków irydu(III) o właściwościach elektroluminescencyjnych opisanych w przytoczonych powyżej źródłach stabilizowana była ppy lub jej pochodnymi jako ligandami C,N-cyklometalującymi, podczas gdy w przypadku markerów biologicznych, przebadano szersze spektrum ligandów obejmujące także bżq. W związku z powyższym, podjęto prace mające na celu syntezę oraz szczegółowe badania kompleksów irydu(III) stabilizowanych dwoma ligandami bżq oraz jednym N,N-donorowym ligandem pomocniczym, ukierunkowując działania na ich zastosowanie w konstrukcji OLEDów. Skorelowano przy tym wpływ budowy chemicznej emiterów na ich właściwości fotofizyczne, elektrochemiczne, termiczne oraz elektroluminescencyjne.

Badania rozpoczęto od przeprowadzenia syntez docelowych związków koordynacyjnych. W początkowej fazie prac eksperymentalnych odwołano się do literaturowych metod, zgodnie z którymi kompleksy o podobnej strukturze były zazwyczaj otrzymywane dwuetapowo [51, 97-107]. Pierwszy z nich obejmował reakcję dwurdzeniowego μ -chlorkowego kompleksu irydu(III) o strukturze $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ z ligandem N,N-donorowym, dając kompleks o strukturze $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]\text{Cl}$. Natomiast, drugim etapem była wymiana anionu chlorkowego z zewnętrznej sfery koordynacyjnej na inny docelowy anion. Zasadniczą wadą tego szlaku syntetycznego była jego czaso- i pracochłonność, wynikająca z konieczności izolacji oraz oczyszczania produktu pośredniego. Ponadto, wydajności otrzymywanych w ten sposób związków użyciem zatłoczonych sterycznie

ligandów pomocniczych bywały relatywnie niskie. Zatem, w celu zwiększenia efektywności procesu syntezy tego typu jonowych połączeń reakcje prowadzono zgodnie z ideą *one-pot*, polegającą na skondensowaniu dwóch reakcji chemicznych do jednej operacji, poprzez umieszczenie wszystkich wymaganych komponentów w tym samym naczyniu reakcyjnym, w tym samym czasie (Rys. 15).



Rysunek 15. Schemat procesu one-pot prowadzącego do otrzymania docelowych kompleksów irydu(III)
 Figure 15. Diagram of the one-pot process leading to the afford of target iridium(III) complexes

Do testów wyselekcjonowano dwa rozpuszczalniki (DCE i THF) oraz ligandy o relatywnie dużej zawadzie sterycznej, czyli 6,6-dimetylo-2,2'-bipirydynę (**C-P1**), 2,2'-bischolinolę (**E-P1**) i 2,9-dimetylo-4,7-difenylo-1,10-fenantrolinę (**H-P1**). Wstępne rezultaty nie były obiecujące, gdyż uzyskano jedynie zanieczyszczone produkty (stwierdzone przy pomocy analizy ^1H NMR), w dodatku z niewielkimi wydajnościami (Tabela 1). Niska efektywność procesu skłoniła nas do przeprowadzenia reakcji modelowych w reaktorze mikrofalowym, w oparciu o potwierdzone pozytywne efekty zastosowania promieniowania mikrofalowego w syntezie organicznej [108-115]. Reakcje przeprowadzono w temperaturze 150 °C wyłącznie w THF, gdyż jest to rozpuszczalnik lepiej absorbujący mikrofałe aniżeli DCE oraz cechujący się właściwościami koordynującymi, co mogło mieć pozytywny efekt na aktywację prekursora **1-P1**. W rezultacie uzyskano znaczącą poprawę efektywności otrzymywania związku **2CA'-P1** w stosunku do reakcji prowadzonej w łaźni olejowej (Tabela 1). Ponadto, udało się obniżyć molowy nadmiar stosowanego liganda pomocniczego oraz NaPF_6 do wartości wynoszącej zaledwie 2,5 %. Opracowane warunki okazały się także dogodne w syntezie

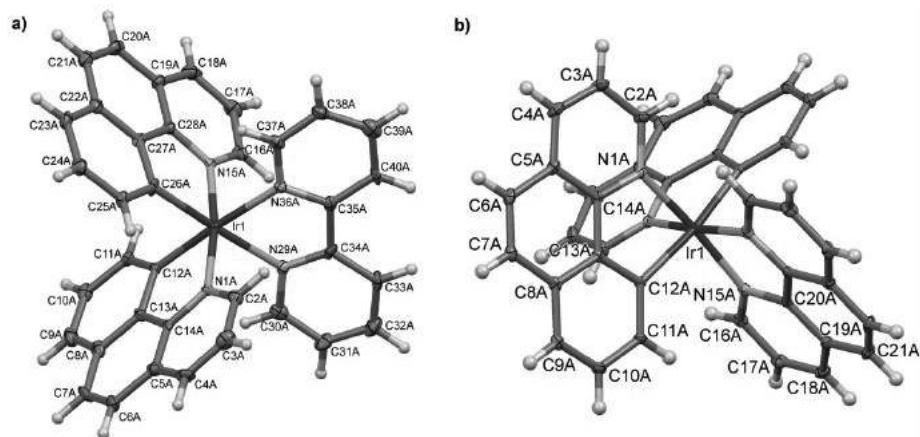
kompleksów **2EA'-P1** oraz **2HA'-P1** względem wcześniejszych prób przeprowadzonych w łaźni olejowej.

Tabela 1. Parametry reakcji testowych i wydajności uzyskanych produktów
Table 1. Parameters of the test reactions and yields of obtained products

Kompleks	Rozpuszczalnik	Stosunek molowy reagentów 1-P1 : Ligand : NaPF ₆	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wydajność [%]
2CA'-P1	DCE	1 : 2.2 : 2.2	65	12	26
	THF	1 : 2.2 : 2.2	65	12	36
		1 : 2.05 : 2.05	150	0.167	12
		1 : 2.05 : 2.05	150	0.167	64*
2EA'-P1	DCE	1 : 2.2 : 2.2	65	12	19
	THF	1 : 2.2 : 2.2	65	12	28
		1 : 2.05 : 2.05	150	0.167	78*
2HA'-P1	DCE	1 : 2.2 : 2.2	65	12	24
	THF	1 : 2.2 : 2.2	65	12	33
		1 : 2.05 : 2.05	150	0.167	77*

* oznacza reakcję przeprowadzoną w reaktorze mikrofalowym

Syntezy pozostałych kompleksów przedstawionych na Rys. 14 przeprowadzono według zoptymalizowanej metodologii, uzyskując oczekiwane kompleksy z wydajnościami w zakresie 60 – 86 %. Identyfikacji oraz potwierdzenia czystości wszystkich związków dokonano przy użyciu techniki ¹H NMR, a struktury dwóch z nich dodatkowo potwierdzono analizą rentgenostrukturalną (Rys. 16).



Rysunek 16. Struktury krystaliczne związków **2AA'-P1** (a) oraz **2FA'-P1** (b)
Figure 16. Crystal structures of compounds **2AA'-P1** (a) and **2FA'-P1** (b)

W kolejnej fazie prac otrzymane materiały poddano analizie termicznej przy użyciu technik TGA oraz DSC. Najważniejszym wnioskiem płynącym z analizy termogravimetrycznej było stwierdzenie stabilności badanych związków kwalifikującej je do zastosowania jako emitery dla diod OLED, gdyż temperatura ubytku 5 % masy dla wszystkich związków wynosiła powyżej 120 °C, czyli wartości raczej nie możliwej do osiągnięcia w efekcie przepływu ładunków elektrycznych w pracującej diodzie. Natomiast, badania woltamperometryczne otrzymanych kompleksów, umożliwiły wyznaczenie potencjałów utleniania i redukcji, czyli wartości IP oraz EA, które powinny odpowiadać poziomom energetycznym HOMO i LUMO. Z badań wykluczono kompleksy **2IA'-P1** oraz wszystkie zawierające anion [BPh₄], z uwagi na niestabilność związku wyposażonego w ligand **I-P1** oraz obserwację utleniania przeciwjonu [BPh₄], która uniemożliwiała określenie potencjałów utleniania irydowych jonów koordynacyjnych z tym anionem. Wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki charakterystyki elektrochemicznej związków kompleksowych
Table 2. The results of the electrochemical characteristics of complexes

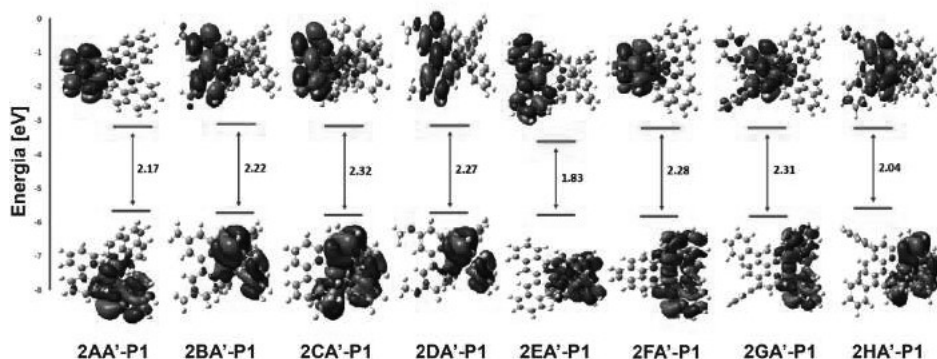
Związek	E _{ox onset} [V]	E _{red onset} [V]	E _g [eV]	IP [eV]	EA [eV]
2AA'-P1	0,69	-1,71	2,40	5,8	3,4
2BA'-P1	0,47	-1,74	2,21	5,6	3,4
2CA'-P1	0,47	-1,73	2,20	5,6	3,4
2DA'-P1	0,49	-1,75	2,24	5,6	3,4
2EA'-P1	0,47	-1,26	1,73	5,6	3,8
2FA'-P1	0,73	-1,67	2,40	5,8	3,4
2GA'-P1	0,51	-1,66	2,17	5,6	3,4
2HA'-P1	0,41	-1,68	2,09	5,5	3,4

Wyniki badań elektrochemicznych wykazały, że kompleksy wyposażone w 2,2'-bipirydynę (**2AA'-P1**) oraz 1,10-fenantrolinę (**2FA'-P1**) powinny cechować się największą, a kompleks **2EA'-P1** zawierający 2,2'-bischinolinę najmniejszą elektrochemiczną przerwą energetyczną (E_g). Z kolei kompleksy wyposażone w pozostałe ligandy wykazywały wartości pośrednie, oscylujące wokół 2,2 eV. Był to dość niespodziewany wynik, gdyż oczekiwano większego zróżnicowania wpływu zmiany liganda pomocniczego na przerwę energetyczną. Z literatury wynikało, że zmiana *N,N*-donorowego liganda powinna głównie modyfikować energię poziomu LUMO kompleksu, gdyż to właśnie w obrębie liganda pomocniczego powinien być zlokalizowany ten orbital. W przeciwieństwie do oczekiwań, prawie wszystkie związki charakteryzowały się tym samym EA na poziomie 3,4 eV. Sugerowało to, że w obserwowany proces redukcji najprawdopodobniej nie jest zaangażowany orbital LUMO odpowiedzialny za przejście elektronowe w trakcie emisji promieniowania, a zachodzi inny proces elektrochemiczny, wspólny dla większości struktur. Jedynym wyraźnie wyróżniającym się związkiem był **2EA'-P1**, co można powiązać z największym

stopniem koniugacji liganda *N,N*-donorowego, która powodowała znaczne obniżenie energii poziomu LUMO tego kompleksu. Natomiast, w przypadku wartości energii poziomu HOMO, to ulegała ona zmianie w zakresie około 0,3 eV, co wynika ze zmiany gęstości elektronowej na atomie centralnym w zależności od charakteru donorowego liganda pomocniczego.

Rezultaty badań teoretycznych, umożliwiły określenie rozmieszczenia orbitali granicznych oraz przewidywania przerw energetycznych badanych związków koordynacyjnych. Opracowane wyniki zamieszczono na Rys. 17. Niemniej jednak, wyników tych nie należy traktować dosłownie, lecz interpretować w sposób porównawczy, bardziej celem określenia trendu wpływu modyfikacji struktury niż ustalenia bezwzględnej wartości parametrów. Zgodnie z oczekiwaniami, poziomy HOMO były zlokalizowane na atomie centralnym oraz ligandzie *C,N*-donorowym, z kolei poziomy LUMO na *N,N*-donorowym ligandzie pomocniczym. Ponadto, obliczenia wykonane dla kompleksów będących pochodnymi bpy wskazywały, że obecność podstawników elektronodonorowych (metylo, metoksylo; **2BA'-P1**, **2CA'-P1**, **2DA'-P1**) powinna powodować zwiększenie przerwy energetycznej względem **2AA'-P1**. Z kolei kompleks **2EA'-P1** zawierający ligand pomocniczy o największym stopniu koniugacji, cechował się najmniejszą przerwą energetyczną, co sugerowało wyraźne batochromowe przesunięcie jego maksimum emisji względem **2AA'-P1**. W przypadku kompleksów będących pochodnymi phen otrzymano dość niespójne wyniki, gdyż wprowadzenie podstawników fenylowych powinno powodować zwiększenie koniugacji i obniżenie przerwy energetycznej. W opozycji do tego, kompleks **2GA'-P1** wykazywał się większą przerwą w odniesieniu do związku **2FA'-P1**, z kolei kompleks wyposażony w dodatkowe elektronodonorowe podstawniki metylowe na ligandzie pomocniczym (**2HA'-P1**) wykazywał się najmniejszą przerwą energetyczną z całej serii pochodnych phen. Przy współczynniku korelacji równym 0,79 należy interpretować wyniki obliczeń z dużą ostrożnością.

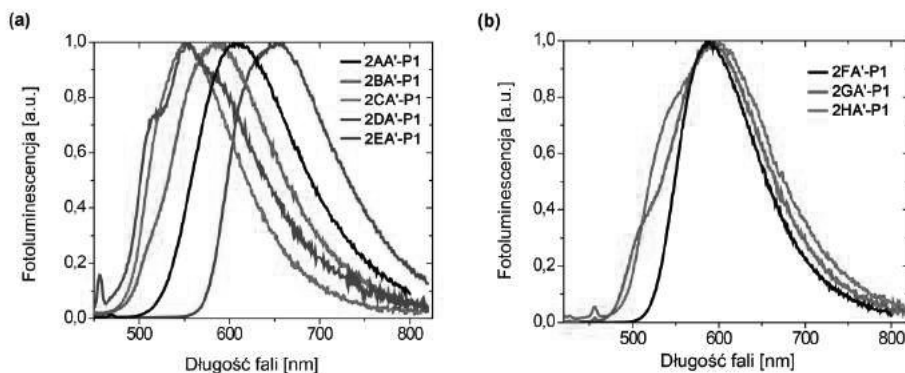
Kolejnym aspektem analizy badanych związków były ich właściwości fotofizyczne, poczynając od pomiarów widm absorpcji i fotoluminescencji w roztworze chlorobenzenowym. Wszystkie związki cechowała obecność pasma absorpcji typu MLCT w okolicach 420 nm, które były relatywnie słabe z uwagi na ich spinowo wzbroniony charakter. Oprócz tego, obserwowano znacznie bardziej intensywne pasma poniżej 400 nm, które przypisano dozwolonym przejściom typu LC. Dopiero badania fotoluminescencji objawiły wyraźny, oczekiwany wpływ zmiany liganda *N,N*-donorowego (Rys. 18). Kompleks zawierający ppy (**2AA'-P1**) wykazywał maksimum emisji przy 610 nm, a te wyposażone w podstawniki elektronodonorowe (**2BA'-P1**, **2CA'-P1** oraz **2DA'-P1**) wykazywały przesunięcie hipsochromowe o wartości maksymalnej 58 nm.



Rysunek 17. Wizualizacje obliczonych HOMO (dolny rząd) i LUMO (górny rząd) oraz przerwy energetyczne kompleksów **P1**

Figure 17. Visualizations of the calculated HOMO (bottom row) and LUMO (top row) and energy gaps of **P1** complexes

Z kolei kompleks **2EA'-P1** zawierający ligand o zwiększonym stopniu aromatyczności wykazał przesunięcie batochromowe o wartości 45 nm. W przypadku serii kompleksów z ligandami na bazie rdzenia 1,10-fenantrolinowego również zaobserwowano przesunięcie batochromowe związane z wprowadzeniem podstawników fenylowych (zwiększających koniugację), jednak efekt ten był zdecydowanie mniej wyraźny. W ten sposób potwierdzono oczekiwany trend zmian przerwy energetycznej.



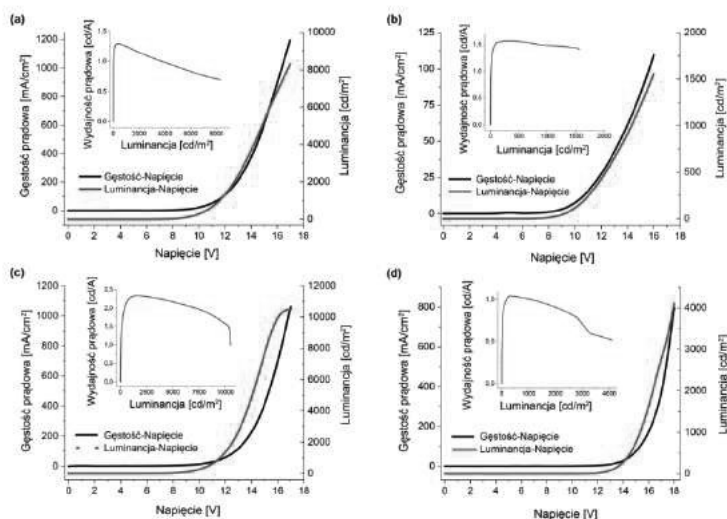
Rysunek 18. Znormalizowane widma emisji kompleksów 2(A-F)A'-P1 (a) oraz 2(F-H)A'-P1 (b) w roztworze

Figure 18. Normalized emission spectra of 2(A-F) A'-P1 (a) and 2(F-H) A'-P1 (b) complexes in solution

Zmierzona została także wydajność kwantowa fotoluminescencji, która osiągała 9 % w przypadku kompleksu **2EA'-P1** w atmosferze powietrza. Wydajności te były zauważalnie większe podczas pomiarów w odtlenionych

roztworach, co dodatkowo potwierdza fosforescencyjny charakter emiterów, gdyż tlen jest znanym wygaszaczem wzbudzonych stanów trypletowych. W tego typu pomiarach, najwyższe wartości zostały zarejestrowane dla kompleksów fenantrolinowych. Na uwagę zasługuje największa różnica wydajności kwantowej pomiędzy roztworem odtlenionym i nieodtlenionym w przypadku kompleksu **2FA'-P1**.

Ostatnim aspektem badań była analiza parametrów pracy prostych diod, wykonanych w konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD + kompleks/Ca/Ag. Do wykonania testowych urządzeń OLED zostały wyselekcjonowane **2AA'-P1**, **2EA'-P1**, **2FA'-P1** oraz **2GA'-P1**, związki cechujące się najwyższymi wydajnościami kwantowymi emisji w roztworze. Przede wszystkim zaobserwowano, że podczas badań elektroluminescencji zanika pasmo od matrycy, co sugeruje znacznie bardziej efektywny transfer energii z matrycy do emitera, niż w przypadku fotoluminescencji w warstwie. Dla wszystkich czterech kompleksów zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie emisji względem fotoluminescencji w warstwie, co zostało powiązane ze zwiększeniem sztywności ośrodka, powodującą przyjmowanie odmiennych konformacji molekuł emiterów. Najwyższą luminancją oraz wydajnością prądową cechowała się dioda uzyskana w oparciu o emiter **2FA'-P1**, co korelowało z zarejestrowaniem najwyższej wydajności kwantowej fotoluminescencji tego kompleksu wśród wszystkich badanych związków (Rys. 19).



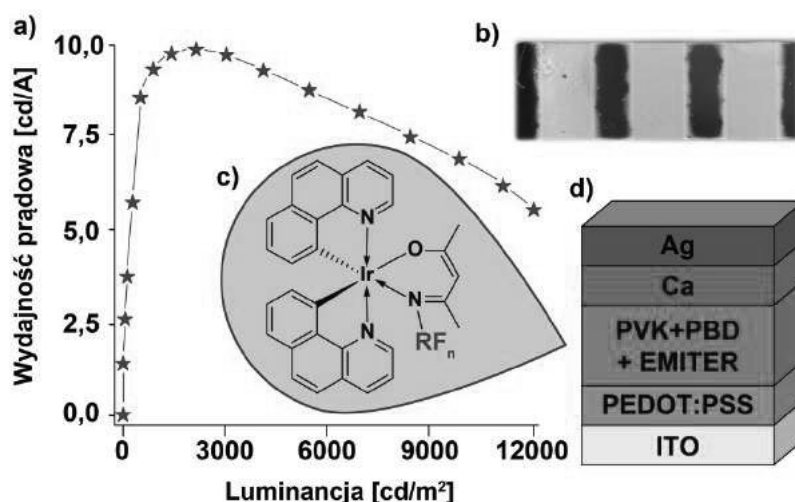
Rysunek 19. Charakterystyka prądowo-napięciowa diod wykonanych z użyciem emiterów **2AA'-P1** (a), **2EA'-P1** (b), **2FA'-P1** (c) oraz **2GA'-P1** (d)

Figure 19. Current-voltage characteristic of diodes made with the use of emitters **2AA'-P1** (a), **2EA'-P1** (b), **2FA'-P1** (c) and **2GA'-P1** (d)

1.2. NEUTRALNE KOMPLEKSY IR(III) TYPU $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$, STABILIZOWANE N,O -DONOROWYMI LIGANDAMI POMOCNICZYMI

1.2.1. Emitery zawierające fluorofunkcyjne ligandy β -ketoiminianowe

Kolejną grupą przebadanych heteroleptycznych kompleksów irydu(III) były neutralne związki o ogólnym wzorze $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$ [116], stabilizowane N,O -donorowymi ligandami β -ketoiminianowymi wyposażonymi w fluorowane ugrupowania aromatyczne. W ramach badań zaprojektowano oraz zsyntezowano serię monordzeniowych kompleksów wyposażonych w fluoropodstawione β -ketoiminianowe ligandy oraz podjęto próbę skorelowania właściwości fotofizycznych, termicznych, elektrochemicznych i teoretycznych tego typu związków, w odniesieniu do stopnia oraz miejsca podstawienia atomami fluoru liganda pomocniczego. Zwieńczeniem pracy była dyskusja parametrów OLEDów wykonanych techniką roztworową z użyciem nowych kompleksów w roli emiterów fosforescencyjnych (Rys. 20).

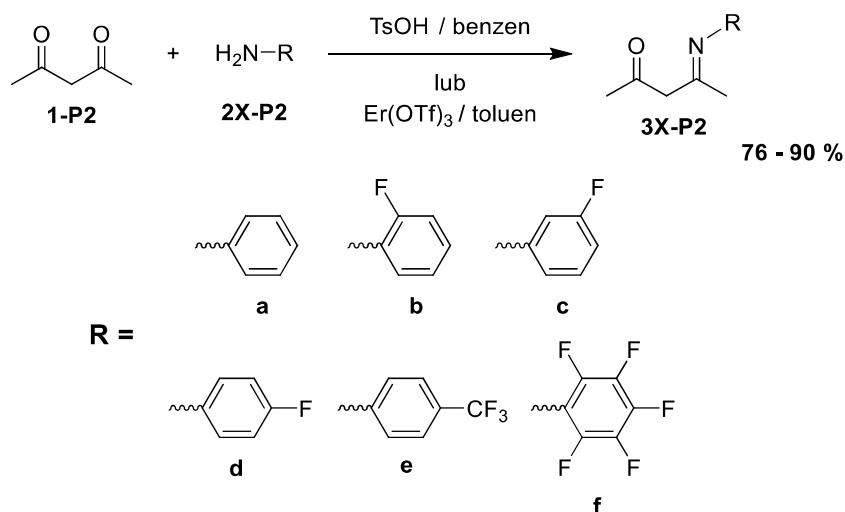


Rysunek 20. Graficzne przedstawienie zakresu badań fluoro-podstawionych emiterów Ir(III); a) wykres wydajności prądowej w funkcji luminancji dla najefektywniejszej diody; b) fotografia pracującej diody; c) ogólny wzór badanych emiterów; d) schemat konfiguracji diody

Figure 20. Graphical representation of the research scope of fluoro-substituted Ir(III) emitters; a) graph of current efficiency as a function of luminance for the most effective diode; b) photo of a working diode; c) general formula of the studied emitters; d) diode configuration scheme

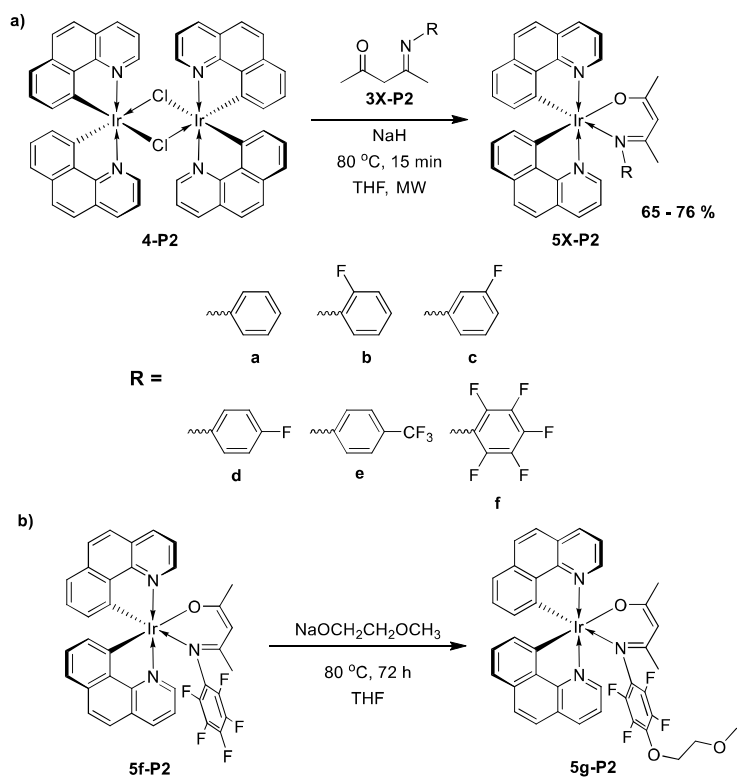
Do badań wyselekcjonowano kompleksy irydu(III) wyposażone w dwa ligandy bzq oraz jeden pomocniczy ligand β -ketoiminianowy o zmiennym stopniu podstawienia atomami fluoru podstawnika N -arylowego. Punktem wyjściowym do

realizacji tych badań była synteza prekursorów ligandów zawierających w swojej strukturze pierścienie fenyłowy podstawiony atomami fluoru w pozycjach *orto*, *meta* i *para*, grupą trifluorometylową w pozycji *para* oraz perfluorowany pierścień fenyłowy.



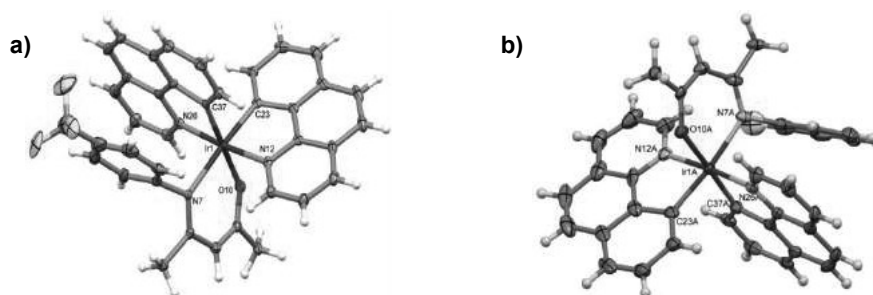
Rysunek 21. Schemat otrzymywania β -ketoiminy
Figure 21. Scheme of β -ketimines preparation

Związki zostały otrzymane w reakcji kondensacji pomiędzy acetyloacetone i odpowiednimi pochodnymi aniliny, z wykorzystaniem kwasu *para*-toluenosulfonowego lub soli erbu(III) w roli katalizatorów (Rys. 21) [117, 118]. Otrzymane β -ketoiminy posłużyły do syntezy docelowych związków kompleksowych na drodze rozszczepienia μ -chlorkowego kompleksu **4-P2** w środowisku zasadowym (Rys. 22a), wspomagając proces promieniowaniem mikrofalowym. Zastosowanie niekonwencjonalnego źródła ciepła umożliwiło otrzymanie oczekiwanych produktów w czasie jedynie 10 minut. Natomiast, związek **5g-P2** został otrzymany przypadkowo podczas syntezy związku **5f-P2**, gdy w układzie znalazła się niewielka ilość 2-metoksyetanolu (musiała to być pozostałość po otrzymaniu prekursora irydowego **4-P2**), wówczas doszło do substytucji atomu fluoru w pozycji *para*. Postanowiono ten kompleks także włączyć do badań, a jego synteza została powtórzona intencjonalnie z użyciem ściśle określonej ilości 2-metoksyetanolanu sodu (Rys. 22b).



Rysunek 22. Schemat otrzymywania kompleksów β -ketoiminianowych
 Figure 22. Scheme for the preparation of β -ketoiminato complexes

Struktury otrzymanych kompleksów potwierdzono analizą ^1H NMR oraz dyfrakcją promieniowania rentgenowskiego na wyhodowanych monokryształach. Analiza XRD wykazała, że geometria wielościanu koordynacyjnego utworzonego przez atomy donorowe zbliżona jest do regularnego oktaedru (Rys. 23).



Rysunek 23. Struktury krystaliczne związków **5b-P2** (a) oraz **5e-P2** (b)
 Figure 23. Crystal structure of compounds **5b-P2** (a) and **5e-P2** (b)

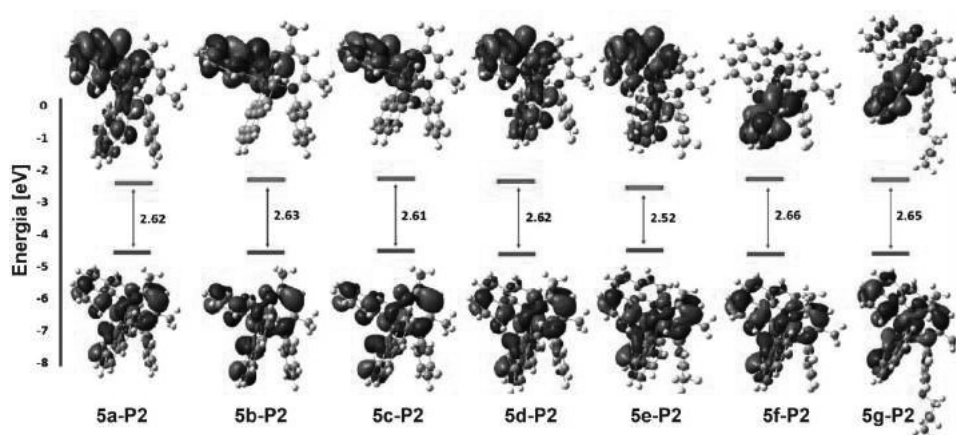
Analiza termogravimetryczna (TGA) otrzymanych kompleksów wykazała ich zaskakująco dużą stabilność termiczną, gdyż 5-procentowy ubytek masy każdej próbki przypadał dopiero w okolicach 270 °C. Tym samym potwierdzono wystarczającą stabilność termiczną otrzymanych związków do zastosowania w roli emiterów OLED.

Woltamperometria cykliczna potwierdziła niewielki wpływ zmian struktury chemicznej na potencjał jonizacji badanych związków, pozostając bez wpływu na wartość powinowactwa elektronowego (Tabela 3). Poczynione obserwacje wyraźnie sugerowały, że na ligandzie ketoiminianowym powinien być zlokalizowany przede wszystkim poziom HOMO, a w znacznie mniejszym stopniu LUMO. Stopień oddziaływania na IP był zależny od ilości podstawników fluorowych przyłączonych do pierścienia fenyłowego i osiągał szczyt w przypadku związków **5f-P2** oraz **5g-P2**, co wskazuje na stabilizację poziomu HOMO poprzez elektronoakceptorowy charakter atomów fluoru. Jednakże, wpływ ten nie był tak zauważalny jak w przypadku modyfikacji szkieletu ketoiminianu [69].

Tabela 3. Wyniki pomiarów woltamperometrycznych badanych kompleksów
Table 3. Results of voltammetric measurements of the studied complexes

Związek	$E_{ox\ onset}$ [V]	$E_{red\ onset}$ [V]	E_g [eV]	IP [eV]	EA [eV]
5a-P2	0,14	-2,44	2,58	5,2	2,7
5b-P2	0,21	-2,42	2,63	5,3	2,7
5c-P2	0,18	-2,39	2,57	5,3	2,7
5d-P2	0,18	-2,43	2,62	5,3	2,7
5e-P2	0,12	-2,36	2,48	5,2	2,7
5f-P2	0,32	-2,41	2,73	5,4	2,7
5g-P2	0,30	-2,39	2,69	5,4	2,7

Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych, potwierdziły przyjmowanie geometrii lekko zniekształconego oktaedru przez badane związki. Jednakże, najbardziej istotne z punktu widzenia analizy ich właściwości było rozmieszczenie orbitali granicznych oraz wartości przewidywanych przerw energetycznych, które zostały przedstawione na Rys. 24. Jak można zauważyć, we wszystkich przypadkach poziomy HOMO są zlokalizowane na atomie centralnym, ligandach C,N-cyklometalujących oraz ligandzie pomocniczym, ale jedynie w niewielkim stopniu na podstawniku N-fenyłowym. Prawdopodobnie to jest przyczyną niewielkiego wpływu stopnia fluorowania na IP badanych związków. Z kolei poziomy LUMO znajdowały się głównie na ligandach C,N-cyklometalujących, co odpowiada za brak efektu zmiany struktury chemicznej, na obserwowaną wartość EA.



Rysunek 24. Wymodelowane orbitale HOMO (dolny rząd) oraz LUMO (górnny rząd) wraz wartościami przerw energetycznych kompleksów

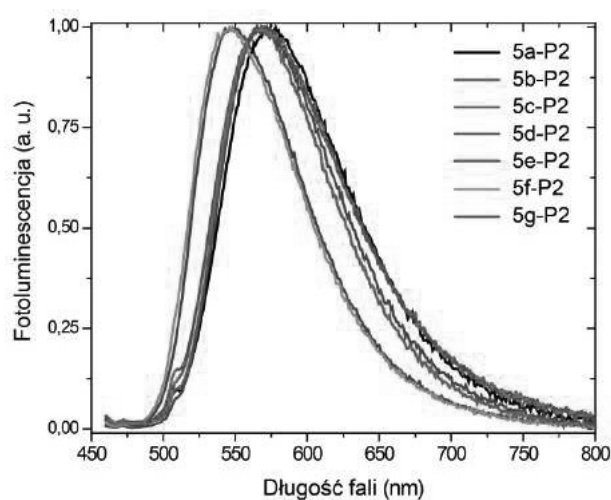
Figure 24. Modeled HOMO (lower row) and LUMO (upper row) orbitals together with the values of energy gaps of the complexes

Przewidywane przerwy energetyczne zawierały się w bardzo wąskich granicach, z największymi wartościami dla kompleksów zawierających największą ilość atomów fluoru przyłączonych bezpośrednio do pierścienia fenyłowego (**5f-P2** i **5g-P2**) oraz najmniejszą wartością dla kompleksu **5e-P2**, zawierającego trzy atomy fluoru przyłączone do pierścienia poprzez dodatkowy atom węgla, w postaci grupy trifluorometylowej. Rezultaty te pokrywały się z wynikami badań elektrochemicznych, jednakże należy podkreślić, że obie gałęzie badań sugerowały niewielkie przestrajanie położenia pasma emisji (zmianę E_g).

Postawioną tezę mogła zweryfikować jedynie analiza właściwości fotofizycznych badanych związków koordynacyjnych. Wszystkie związki cechowały się bardzo podobnymi widmami absorpcji, na których można było zaobserwować szerokie pasma w zakresie 420–550 nm, które przypisano przejściom MLCT. Wzbudzenie w tym zakresie pozwoliło zarejestrować widma fotoluminescencji, przedstawione na Rys. 25.

Zarejestrowano bardzo szerokie pasma, typowe dla przejść ze stanów trypletowych. Co ciekawe, z całej grupy zauważalnie wyróżniały się kompleksy **5f-P2** oraz **5g-P2**, których maksima emisji były przesunięte hipschromowo. Tak jak przypuszczano, zaobserwowano niewielki wpływ podstawienia fluorem na położenie maksimum emisji. Związki zawierające przynajmniej 4 atomy fluoru (**5f-P2** oraz **5g-P2**) emitowały przy 546–547 nm, związki zawierające jeden atom fluoru (**5b-P2**, **5c-P2** oraz **5d-P2**) w zakresie 567–568 nm, a związek referencyjny **5a-P2** nie zawierający żadnego atomu fluoru emitował przy 577 nm. Trend ten potwierdza indukcyjny efekt podstawienia pierścienia *N*-fenyłowego na stabilizację

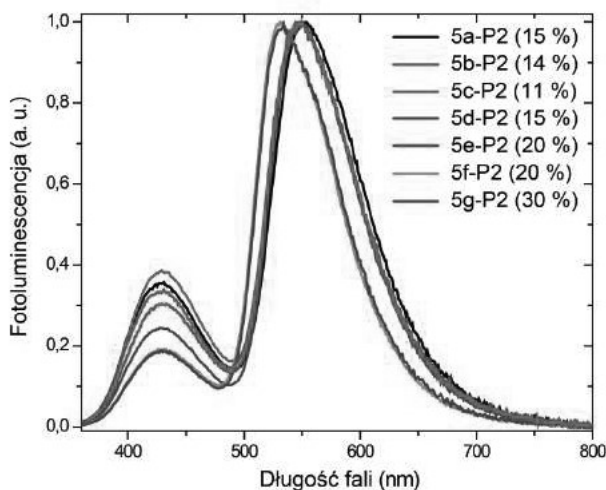
poziomu HOMO i zwiększanie przerwy energetycznej (zmniejszanie λ_{\max}). Jedynym wyjątkiem był związek **5e-P2** zawierający trzy atomy fluoru ($\lambda_{\max} = 569$ nm), których efekt był wyraźnie osłabiony z uwagi na niebezpośrednie przyłączenie do pierścienia fenylowego. Intrygujące było jednak to, że nie stwierdzono wpływu regiopodstawienia na przestrajanie w serii **5b-P2**, **5c-P2** oraz **5d-P2**. Zmierzone wydajności kwantowe fotoluminescencji były bardzo niskie w atmosferze powietrza i wyraźnie rosły w odtlenionych roztworach, aż do wartości 44 % dla kompleksu **5d-P2**, potwierdzając fosforescencyjny charakter emisji.



Rysunek 25. Znormalizowane widma fotoluminescencji fluoro-podstawionych kompleksów w chlorobenzenu

Figure 25. Normalized photoluminescence spectra of the fluoro-substituted complexes in chlorobenzene

Bardzo podobne widma emisji zaobserwowano w przypadku pomiaru fotoluminescencji 1% emitera w filmie PVK/PBD, z wyjątkiem przesunięcia hipsochromowego wszystkich pasm, związanego z efektem usztywnienia matrycy. Na widmach zauważalne było także pasmo pochodzące od ekscypleksów pomiędzy komponentami matrycy [119], świadczące o niecałkowitym transferze energii do emitera. Najbardziej efektywne w tym aspekcie okazały się kompleksy zawierające przynajmniej cztery atomy fluoru, gdyż pasmo ekscypleksowe było w ich przypadku najmniej intensywne, a wydajności kwantowe fotoluminescencji w filmie największe (Rys. 26).



Rysunek 26. Znormalizowane widma fotoluminescencji badanych kompleksów w warstwie PVK/PBD. W nawiasach podano wydajności kwantowe fotoluminescencji

Figure 26. The normalized photoluminescence spectra of the examined complexes in the PVK / PBD layer. Quantum yields of photoluminescence are given in parentheses

Kolejnym analizowanym aspektem były parametry pracy prostych diod przygotowanych w oparciu o badane związki koordynacyjne. Jak się okazało, wcześniej opisane trendy dotyczące wpływu ilości atomów fluoru na przesunięcie maksimum emisji zostały zachowane, gdyż najkrótsze długości fali emitowały diody oparte o **5f-P2** oraz **5g-P2**, a najdłuższą emitowała dioda oparta o **5a-P2**. Jednakże należy podkreślić, że różnice były na niewielkim poziomie, gdyż maksima emitowanych pasm dla wszystkich kompleksów zawierały się w przedziale 17 nm. Jeśli chodzi o wydajność pracy, to zaobserwowano zupełnie odwrotny trend względem fotoluminescencji w warstwie, w której najwyższe wydajności kwantowe uzyskały kompleksy **5(e-g)-P2**. W przypadku elektroluminescencji, diody zawierające te emitery uzyskiwały najgorsze parametry w serii (Tabela 4). Najlepszymi parametrami pracy cechowały się diody zawierające emitery **5a-P2**, **5b-P2** oraz **5d-P2**, przy czym dominowały te wyposażone w jeden atom fluoru w pozycji *orto* oraz *para* pierścienia *N*-fenylowego. W ten sposób został potwierdzony pozytywny efekt wprowadzenia atomów fluoru do pierścienia benzenowego względem referencyjnej struktury **5a-P2**, na właściwości elektroluminescencyjne badanych związków.

Tabela 4. Parametry pracy urządzeń wytworzonych w oparciu o fluoro-podstawione emitory

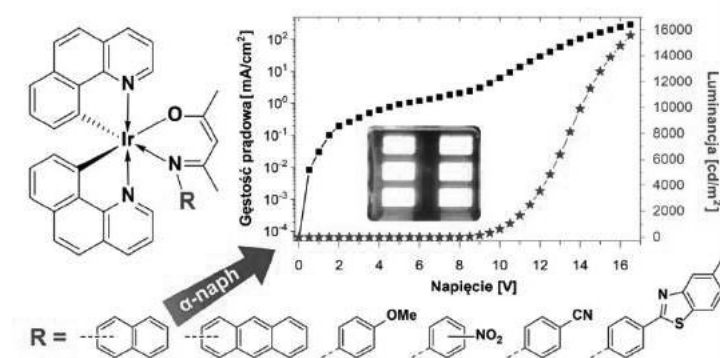
Tabela 4. Operation parameters of devices based on fluoro-substituted emitters

Związek	Maksymalna luminancja [cd/m ²]	Maksymalna wydajność prądowa [cd/A]	Zewnętrzna wydajność kwantowa [%]	Maksimum elektroluminescencji [nm]
5a-P2	9 500	9,1	2,71	560
5b-P2	10 000	9,7	2,75	553
5c-P2	6 200	7,0	1,80	556
5d-P2	13 000	9,8	2,68	554
5e-P2	4 800	6,7	1,99	559
5f-P2	5 000	4,1	1,13	543
5g-P2	5 000	5,8	1,65	550

Najbardziej efektywne diody cechowały się bardzo dobrymi parametrami pracy (maksymalna luminancja na poziomie 13 000 cd/m², maksymalna wydajność prądowa rzędu 10 cd/A), biorąc pod uwagę wykonanie ich technikami roztworowymi oraz brak optymalizacji struktury urządzeń.

1.2.2. Emitery stabilizowane *N*-arylopodstawionymi ligandami β -ketoiminianowych

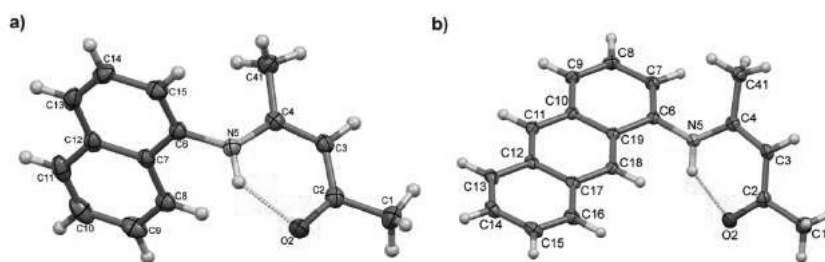
Kontynuując tematykę heteroleptycznych, β -ketoiminianowych związków koordynacyjnych irydu(III) o ogólnym wzorze [Ir(bzq)₂(N[^]O)], do struktury pomocniczego, *N,O*-donorowego liganda β -ketoiminianowego wprowadzono różnorodne ugrupowania aromatyczne oparte na rdzeniach benzenu, naftalenu oraz antracenu [120]. Podobnie jak w przypadku fluoropodstawionych ligandów pomocniczych, badania obejmowały syntezę odpowiednich kompleksów oraz analizę ich właściwości w relacji do struktury chemicznej ugrupowania aryłowego połączonego z ketoiminianowym atomem azotu, co ilustruje Rys. 27.



Rysunek 27. Przedstawienie struktur badanych związków wraz z parametrami pracy najwydajniejszego emitera

Figure 27. Presentation of the structures of the investigated compounds along with the operating parameters of the most efficient emitter

Badania nad β -ketoiminianowymi kompleksami, przedstawione we wcześniejszym artykule [116], potwierdziły wpływ struktury podstawnika przyłączonego do atomu azotu liganda pomocniczego na właściwości emisyjne. Wykazano, że najlepszymi parametrami pracy cechowała się dioda skonstruowana z użyciem emitera wyposażony w podstawnik *N*-(*para*-fluorofenyłowy), co skłoniło nas do bardziej szczegółowego zbadania efektów związanych z zmianą podstawnika znajdującego się w pozycji *para* pierścienia *N*-fenyłowego. Dodatkowo, kompleksy zawierające grupę nitrową w pozycji *meta* oraz *orto* zostały otrzymane w celu zgłębienia fenomenu odmiennych właściwości elektrochemicznych tej klasy związków. Ponadto, prace miały na celu zbadanie efektu obecności oraz regiopodstawienia grup poliaromatycznych, takich jak naftyl oraz antracenył, gdyż dotychczasowe prace w tym zakresie były ograniczone jedynie do kompleksów *N*-fenyłowych [68, 69, 121].

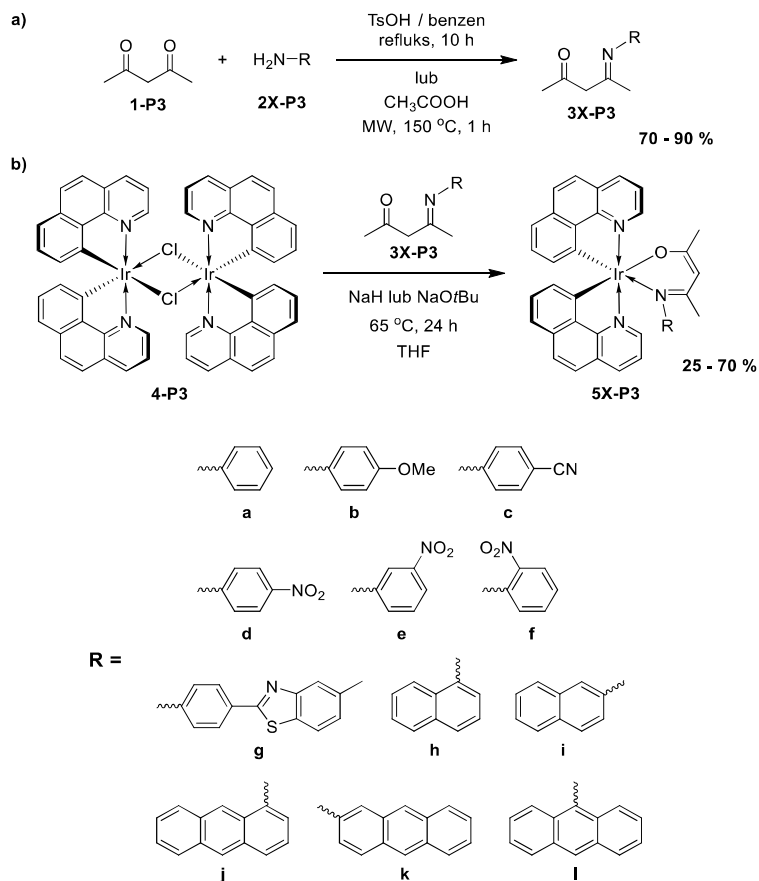


Rysunek 28. Przykładowe struktury krystaliczne ketoimin **3h-P3** (a) oraz **3j-P3** (b)
Figure 28. Exemplary crystal structures of ketimines **3h-P3** (a) and **3j-P3** (b)

W tym celu otrzymano grupę odpowiednich β -ketoimin zgodnie z procedurami opisanymi w wcześniejszej pracy [116]. Jedynie β -ketoimin zawierających podstawniki *N*-antracenyłowe (**3(j-k)-P3**) nie udało się uzyskać według tej metodologii. W związku z powyższym, dla tej grupy pochodnych opracowano alternatywne warunki ich syntezy z użyciem reaktora mikrofalowego. Wszystkie potrzebne prekursorzy ligandów zostały uzyskane z wydajnościami sięgającymi 90 % (Rys. 29a). Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła otrzymanie zakładanych związków, które występowały w fazie krystalicznej w formie enolowej, stabilizowanej wiązaniem wodorowym N–H \cdots O (Rys. 28).

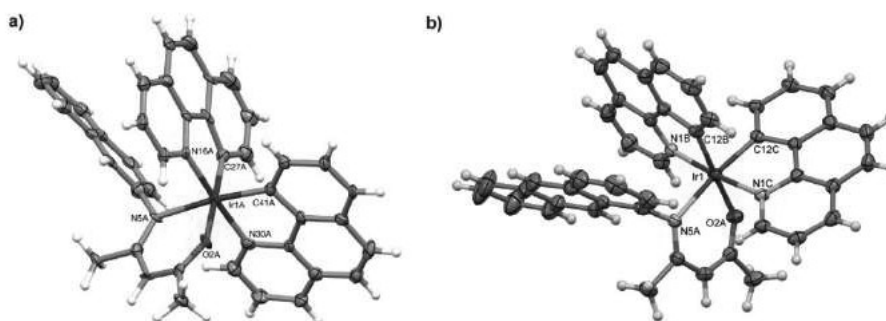
Następnie, syntezowano docelowe związki koordynacyjne Ir(III) z wykorzystaniem uprzednio otrzymanych prekursorów ligandów β -ketoiminianowych poprzez rozszczepienie dwurdzeniowego kompleksu **4-P3** w warunkach zasadowych (Rys. 29b). W przypadku tych związków reakcje przeprowadzono z użyciem łaźni olejowej zamiast reaktora mikrofalowego. W trakcie analizy ^1H NMR zaobserwowano, że niektóre z otrzymanych związków

(**5(c,f,i,k,l)-P3**) stanowiły mieszaniny izomerów, których rozdzielenie na kolumnie chromatograficznej okazało się niemożliwe.



Rysunek 29. Schemat otrzymywania β -ketoimin oraz kompleksów
 Figure 29. Scheme for the preparation of β -ketimines and complexes

Analiza XRD wyhodowanych monokryształów wykazała, że przyczyną izomerii jest odmienna koordynacja *N,O*-donorowego liganda pomocniczego, prawdopodobnie spowodowana właściwościami stereoelektronowymi podstawników *N*-arylowych oraz ich oddziaływaniem π - π stackingowym z ligandem bżq. Przykładowe struktury kompleksów zaprezentowano na Rys. 30. W ramach badań udało się wyizolować czysty izomer związku **5j-P3** oraz porównać jego właściwości fotofizyczne i elektroluminescencyjne z tymi uzyskanymi dla nierozdzielonej mieszaniny izomerów. Charakterystyki obu próbek były praktycznie identyczne, co wpłynęło na decyzję o kontynuowaniu badań pozostałych mieszanin izomerów.



Rysunek 30. Przykładowe struktury krystaliczne kompleksów **5i-P3** (a) oraz **5j-P3** (b)
 Figure 30. Exemplary crystal structures of complexes **5i-P3** (a) and **5j-P3** (b)

Analiza termogravimetryczna kompleksów potwierdziła ich stabilność termiczną do temperatury przynajmniej 230 °C (ubytek 5% masy) tym samym możliwość wykorzystania tego typu materiałów jako emiterów w urządzeniach OLED.

Analiza rezultatów pomiarów voltamperometrii cyklicznej (Tabela 5) potwierdziła tezę, że zmiana struktury chemicznej liganda pomocniczego ma niewielki wpływ na wartości IP analizowanych związków, czego oczekiwano w świetle rezultatów badań kompleksów z fluoropodstawionymi ligandami pomocniczymi [116]. Poziom HOMO zlokalizowany w niewielkim stopniu na podstawniku *N*-arylowym powinien być destabilizowany obecnością elektronodonorowej grupy metoksyłowej (**5b-P3**) oraz stabilizowany obecnością elektronowyciągających grup nitrowej i 5-metylo-2-benzotiazylowej (**5d-P3**, **5e-P3**, **5g-P3**), czego odzwierciedleniem było odpowiednio obniżenie oraz podwyższenie wartości IP względem kompleksu referencyjnego **5a-P3**.

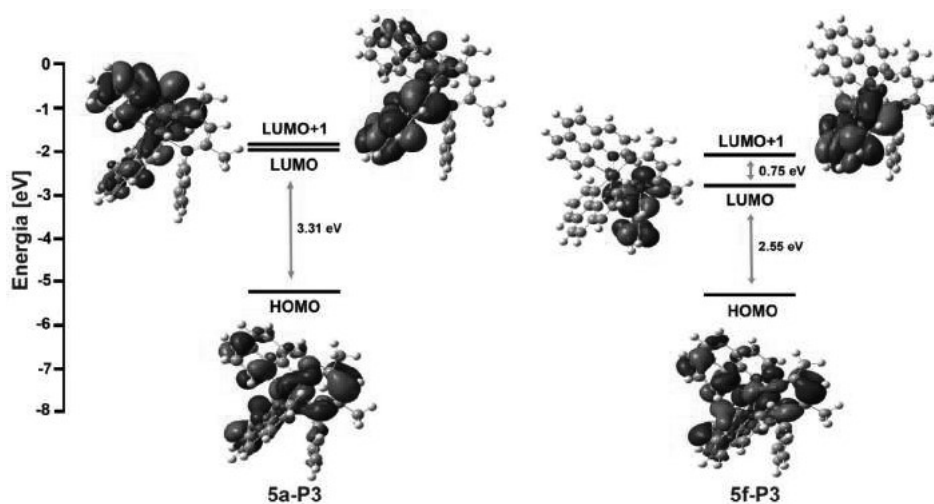
Tabela 5. Wyniki badań elektrochemicznych kompleksów stabilizowanych arylo-podstawionymi ligandami ketoiminianowymi

Table 5. Results of electrochemical studies of complexes stabilized with aryl-substituted ketimato ligands

Związek	$E_{ox\ onset}$ [V]	$E_{red\ onset}$ [V]	E_g [eV]	IP [eV]	EA [eV]
5a-P3	0,17	-2,32	2,49	5,3	2,8
5b-P3	0,12	-2,20	2,32	5,2	2,9
5c-P3	0,21	-2,15	2,36	5,3	3,0
5d-P3	0,26	-1,73	1,99	5,4	3,4
5e-P3	0,26	-1,70	1,96	5,4	3,4
5f-P3	0,17	-1,72	1,89	5,3	3,4
5g-P3	0,29	-2,35	2,64	5,4	2,8
5h-P3	0,23	-2,28	2,51	5,3	2,8
5i-P3	0,16	-2,31	2,47	5,3	2,8
5j-P3	0,20	-2,29	2,49	5,3	2,8
5k-P3	0,18	-2,26	2,44	5,3	2,8
5l-P3	0,15	-2,31	2,46	5,3	2,8

O ile należałoby oczekiwać, że zmiana struktury może mieć wpływ na wartość IP, o tyle nie zakładano jej wpływu na EA. Ku zaskoczeniu, zaobserwowano bardzo duże odchylenie od referencyjnej wartości 2,8 eV w przypadku kompleksów wyposażonych w grupę nitrową (**5(d-f)-P3**) oraz mniejsze odchylenie w przypadku grupy nitrylowej (**5c-P3**), co przekładało się na odpowiednio niższą wartość E_g dla tych kompleksów. Wyniki te wydawały się nielogiczne, gdyż co najwyżej można było oczekiwać niewielkiej stabilizacji poziomu HOMO, która powinna prowadzić do zwiększenia E_g . Z kolei wszystkie kompleksy zawierające podstawniki czysto węglowodorowe cechowały się podobnymi przerwami energetycznymi w okolicach 2,5 eV. Przyczyny tych rozbieżności postanowiono wyjaśnić przy pomocy obliczeń kwantowo-chemicznych.

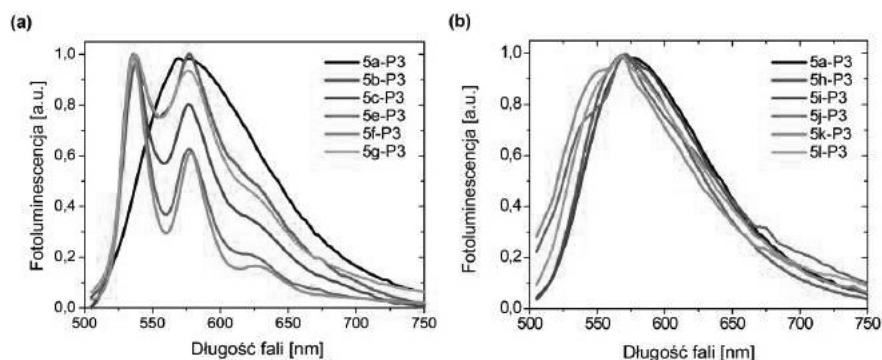
Obliczenia bardzo dobrze odzwierciedlały wyniki pomiarów elektrochemicznych, wskazując znaczące obniżenie przerwy energetycznej kompleksów zawierających grupę nitrową oraz zbliżone wartości dla pozostałych związków. Podobnie jak w poprzedniej pracy [116], obliczenia wykazały umiejscowienie HOMO głównie na atomie metalu, części C-donorowej liganda cyklometalującego oraz szkieletie ketoiminianu. Z kolei poziomy LUMO znajdowały się głównie na ligandach cyklometalujących, z wyjątkiem kompleksów wyposażonych w grupę nitrową, w przypadku których znajdował się on głównie na pierścieniu nitrofenylowym. Porównanie wizualizacji orbitali granicznych reprezentatywnych kompleksów **5a-P3** oraz **5f-P3** przedstawiono na Rys. 31.



Rysunek 31. Wizualizacje obliczonych granicznych orbitali związków **5a-P3** oraz **5f-P3**

Figure 31. Visualisation of the computed frontier molecular orbitals of compounds **5a-P3** and **5f-P3**

Jak można zauważyć, przerwa energetyczna HOMO – LUMO+1 kompleksu **5f-P3** była praktycznie identyczna z przerwą HOMO – LUMO kompleksu **5a-P3**. Podobnie wyglądał także kontur orbitalu LUMO+1 kompleksu **5f-P3** oraz orbitali LUMO i LUMO+1 kompleksu **5a-P3**. Jediną wyraźną różnicę stanowiła obecność dodatkowego nieobsadzonego poziomu związanego z obecnością grupy nitrowej, który zmieniał notację wyżej położonych poziomów. Tym samym obliczenia pozwoliły stwierdzić, że obniżenie EA dla kompleksów **5(d-f)-P3** w pomiarach elektrochemicznych było spowodowane wprowadzeniem dodatkowego nieobsadzonego orbitalu grupy nitrowej, a wyznaczony potencjał redukcji tak naprawdę odpowiadał procesowi redukcji tej grupy. Niewielki stopień pokrywania się poziomów HOMO i LUMO kompleksu **5f-P3** stanowił dowód, że oznaczona elektrochemicznie przerwa energetyczna nie musi odpowiadać przerwie optycznej, gdyż przejście elektronowe odpowiedzialne za emisję w kompleksach **5(d-f)-P3** nie będzie zachodziło pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO, ale raczej HOMO i LUMO+1. Wobec tego należało oczekiwać, że wszystkie badane kompleksy będą cechowały się zbliżonymi długościami emitowanych fal.

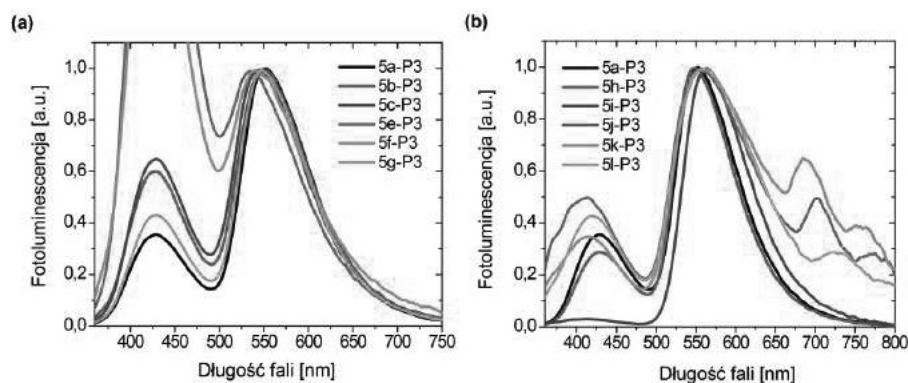


Rysunek 32. Znormalizowane widma fotoluminescencji kompleksów z funkcjonalizowanym podstawnikiem N-fenylovym (a) oraz czysto węglowodorowymi podstawnikami N-arylovymi (b) w chlorobenzenie

Figure 32. Normalized photoluminescence spectra of the complexes with a functionalized *N*-phenyl substituent (a) and purely hydrocarbon *N*-aryl substituents (b) in chlorobenzene

Pierwsze potwierdzenie powyższej tezy stanowiły pomiary widm absorpcji badanych związków w roztworze, które były bardzo zbliżone w zakresie powyżej 400 nm, w którym oczekiwano pasm MLCT. Zaobserwowano jedynie różnice w zakresie krótkofalowym, w którym należało się spodziewać odmiennych pasm od przejść $\pi-\pi^*$. Na tym etapie zaprzestano dalszych badań kompleksu **5d-P3**, gdyż okazał się on nietrwały w warunkach pomiaru. Znacznie ciekawsze rezultaty zostały uzyskane podczas badania fotoluminescencji w roztworze (Rys. 32).

Okazało się, że związki zawierające podstawnik *N*-fenylowy z grupą funkcyjną wykazywały ustrukturyzowaną emisję, a związki wyposażone w czysto węglowodorowe podstawniki *N*-arylowe cechowały się szerokim pasmem emisji charakterystycznym dla przejść MLCT. Fenomen ten nie był obserwowany podczas badań fotoluminescencji w filmie PVK/PBD, a kompleksy go wykazujące charakteryzowały się pogorszonym transferem energii, co objawiało się zmniejszonym stosunkiem intensywności pomiędzy pasmami pochodzącymi od emitera i matrycy (Rys. 33). Zamiast tego, kompleksy zawierające podstawniki antracenyłowe wykazywały dodatkowe pasma długofalowe świadczące o degradacji podstawnika *N*-arylowego, co zostało także potwierdzone w późniejszych badaniach elektroluminescencyjnych. Najwyższa wydajność kwantowa fotoluminescencji w filmie została zarejestrowana dla kompleksu **5h-P3** (18 %).



Rysunek 33. Znormalizowane widma fotoluminescencji kompleksów z funkcjonalizowanym podstawnikiem *N*-fenylowym (a) oraz czysto węglowodorowymi podstawnikami *N*-aryłowymi (b) w filmie PVK/PBD

Figure 33. Normalized photoluminescence spectra of the complexes with a functionalized *N*-phenyl substituent (a) and purely hydrocarbon *N*-aryl substituents (b) in PVK/PBD film

W oparciu o kompleksy serii **P3** zostały przygotowane proste diody elektroluminescencyjne o konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD+emiter/Ca/Ag. Parametry pracy tych diod zostały zebrane w Tabeli 6. Na widmach elektroluminescencji nie obserwowano pasm związanych z emisją matrycy widocznych w badaniach fotoluminescencji, co świadczyło o całkowitym transferze energii do cząsteczek emiterów. Zgodnie z oczekiwaniami, maksima emitowanych pasm ulegały jedynie niewielkiemu przestrajaniu pod wpływem zmian struktury ligandów pomocniczych. Zamiast tego, stwierdzono bardzo duży wpływ budowy tego liganda na wydajność foto- i elektroluminescencji. Najlepsze parametry uzyskały diody zawierające emiter **5(a,b,g,h,i)-P3**, czyli takie wyposażone

w podstawniki bogate w elektrony (metoksyłowe oraz węglowodorowe ugrupowania aromatyczne). Pochodne antracenyłowe nie wpasowywały się w ten trend z uwagi na ich niewielką stabilność w warunkach przepływu prądu. Najlepszym emiterem okazał się kompleks **5h-P3**, na bazie którego dioda wykazywała maksymalną luminancję bliską 16 000 cd/m², maksymalną wydajność prądową w okolicach 12 cd/A oraz zewnętrzną wydajnością kwantową wynoszącą 3.2 %. Były to wartości zauważalnie lepsze niż zarejestrowane dla referencyjnego związku **5a-P3** i bardzo dobre jak na tak proste urządzenia o nieoptymalizowanej konfiguracji. Dodatkowe badania termoluminescencyjne pozwoliły stwierdzić obecność głębszych stanów pułapkowych na emiterze niż na matrycy, co wspomaga zachodzenie promienistej rekombinacji w obrębie cząsteczek kompleksów irydu(III).

Tabela 6. Parametry pracy diod wytworzonych z użyciem arylo-podstawionych kompleksów
Table 6. Operation parameters of diodes manufactured with the use of aryl-substituted complexes

Związek	Maksymalna luminancja [cd/m ²]	Maksymalna wydajność prądowa [cd/A]	Zewnętrzna wydajność kwantowa [%]	Maksimum elektroluminescencji [nm]
5a-P3	9 500	9,1	2,71	559
5b-P3	1 400	2,6	0,83	565
5c-P3	600	1,5	0,48	559
5e-P3	180	0,2	0,07	567
5f-P3	580	0,3	0,10	563
5g-P3	4 200	3,8	1,13	559
5h-P3	15 700	12,3	3,20	556
5i-P3	5 500	4,2	1,45	569
5j-P3	50	0,02	0,01	587; 715
5k-P3	100	0,06	0,03	625; 697; 765
5l-P3	70	0,02	0,02	575; 740

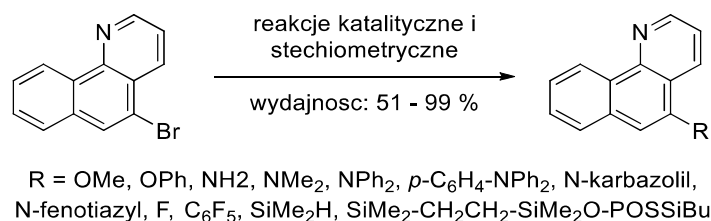
Podsumowując, najbardziej efektywny okazał się emiter zawierający podstawnik 1-naftyłowy, na bazie którego dioda wykazywała maksymalną luminancję sięgającą 16 000 cd/m². Z kolei związki wyposażone w grupy *N*-antracenyłowe okazały się wyjątkowo niestabilne, co zdecydowanie wyklucza ich zastosowanie w optoelektronice.

1.3. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE IRYDU(III) Z 5-PODSTAWIONĄ BENZO[h]CHINOLINĄ

1.3.1. Synteza prekursorów ligandów opartych na rdzeniu bqz

Wcześniej omówione rezultaty dotyczyły badań nad określeniem wplywu struktury liganda pomocniczego na właściwości fotofizyczne oraz elektroluminescencyjne. Podczas dalszych prac podjęto działania zmierzające do określenia wpływu podstawienia liganda bqz ugrupowaniami o zróżnicowanych

właściwościach elektronowych oraz sterycznych. Polegały one na zaprojektowaniu oraz syntezie odpowiednich pochodnych b_{zq}H podstawionych w pozycji 5 różnorodnymi grupami funkcyjnymi, potencjalnych prekursorów ligandów C,N-cyklometalujących opartych na rdzeniu b_{zq}. Przeprowadzone badania doprowadziły do opracowania szlaków syntetycznych oraz warunków reakcji umożliwiających przyłączenie ugrupowań o właściwościach elektronodonorowych, elektronoakceptorowych oraz wspomagających transport dziur elektronowych, a także o dużej zawadzie sterycznej, na drodze aktywacji wiązania C-Br (Rys. 34) [122]. Inspiracją do tych badań były wnioski sformułowane w artykule, w którym na podstawie obliczeń DFT wykazano możliwość oddziaływania na poziomy energetyczne kompleksów typu [Ir(b_{zq})₃] poprzez modyfikację struktury liganda b_{zq} [73]. Podczas prac syntetycznych zaimplementowano ogrzewanie układu reakcyjnego promieniowaniem mikrofalowym, co pozwoliło otrzymać część oczekiwanych produktów z wysoką wydajnością oraz w bardzo krótkim czasie.

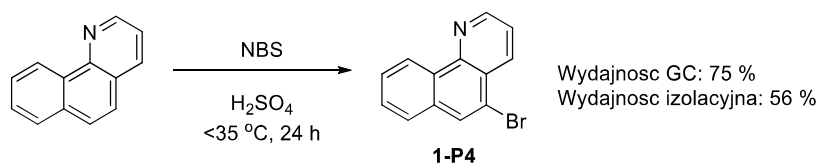


Rysunek 34. Ogólny schemat otrzymywania pochodnych benzo[*h*]chinoliny

Figure 34. General scheme for the preparation of benzo[*h*]quinoline derivatives

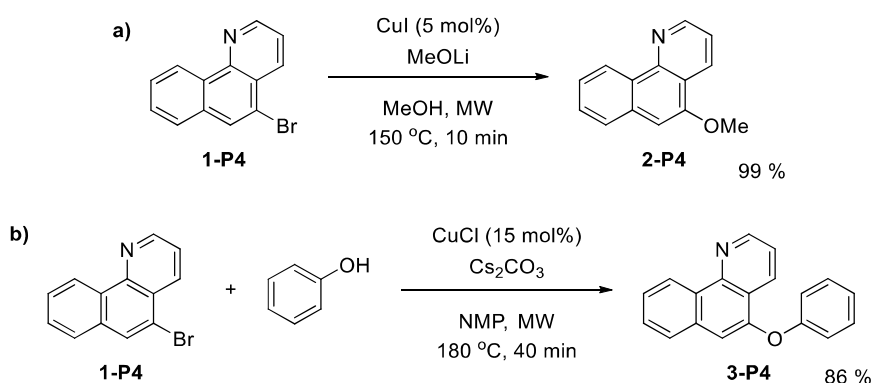
W oparciu o szczegółowy przegląd literaturowy ustalono, że otrzymanie docelowych pochodnych b_{zq}H na drodze formacji pierścienia heterocyklicznego (reakcja Skraupa) byłoby bardzo nieefektywne, ze względu na zwyczajowo umiarkowaną wydajność tego procesu, konieczność stosowania kosztownych katalizatorów oraz drastyczne warunki prowadzenia procesu indukujące degradację wielu grup funkcyjnych [123-132]. Ponadto, znacznej komplikacji uległby szlak syntetyczny, gdyż wymagałoby to otrzymania komercyjnie niedostępnych substratów już wyposażonych w pożądane grupy funkcyjne. Odrzucono również opcję bezpośredniej funkcjonalizacji benzo[*h*]chinoliny poprzez aktywację wiązania C-H, gdyż zgodnie z wieloma źródłami przebiega ona głównie w pozycji 10, tym samym uniemożliwiając zastosowanie otrzymanego produktu w roli liganda cyklometalującego. Wobec powyższego, strategię syntetyczną postanowiono oprzeć na reakcjach tworzenia wiązań pojedynczych, prowadzonych w warunkach zapewniających kompatybilność z grupami funkcyjnymi o zróżnicowanym charakterze chemicznym. Spełnienie tych kryteriów było

możliwe dzięki wykorzystaniu wszechstronnej reaktywności wiązania C-Br w stechiometrycznych reakcjach metaloorganicznych oraz reakcjach katalitycznych prowadzonych w obecności związków metali przejściowych.



Rysunek 35. Schemat ilustrujący proces bromowania benzo[*h*]chinoliny
Figure 35. Scheme illustrating of benzo[*h*]quinoline bromination proces

Związkiem wyjściowym dla wszystkich opisanych przemian była 5-bromobenzo[*h*]chinolina (**1-P4**), która okazała się być głównym produktem bromowania benzo[*h*]chinoliny z użyciem NBS w kwasie siarkowym (Rys. 35), opartego na procedurze bromowania chinoliny [133]. Ponadto, koncepcja funkcjonalizacji benzo[*h*]chinoliny w pozycji 5 była zgodny z wynikami pracy [73], w której wykazano różnice w lokalizacji orbitali HOMO i LUMO w obu izomerach [Ir(bzq)₃], szczególnie w obszarze liganda cyklometalującego. Dzięki temu, obecność grupy funkcyjnej w pozycji 5 skoordynowanej bzq powinna mieć większy wpływ na LUMO niż na HOMO odpowiedniego kompleksu, umożliwiając zmianę właściwości fotofizycznych oraz emisyjnych kompleksów irydu(III) ją zawierających, co stanowi dodatkową zaletę z perspektywy chemii materiałowej.



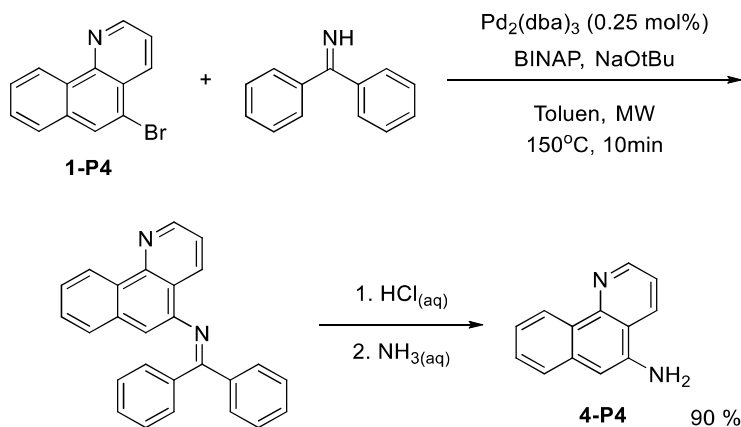
Rysunek 36. Katalizowane związkami miedzi tworzenie wiązań C-O
Figure 36. The formation of C-O bounds catalyzed by copper compounds

W początkowej fazie prac podjęto próby przyłączenia do rdzenia benzo[*h*]chinolinowego grup metoksyłowej i fenoksyłowej, w wyniku utworzenia

wiązania C-O. Adaptacja znanych z literatury procedur alkoksylowania bromoarenów przy użyciu metanolanu sodu w obecności jodku miedzi(I) oraz metanolu w obecności węglańca cezu i katalizatora palladowego zakończyła się niepowodzeniem [134,135], gdyż w tych warunkach zachodziła jedynie debrominacja wyjściowego substratu. Jednakże, zmiana w doborze reagentów, polegająca na zamianie metanolanu sodu na metanolan litu, doprowadziła do zahamowania niepożądanego procesu i selektywnego otrzymania oczekiwanej 5-metoksybenzo[*h*]chinoliny (**2-P4**) [136]. Dzięki zastosowaniu mikrofalowego reaktora ciśnieniowego uzyskano pełną konwersję halogenkowego substratu w bardzo krótkim czasie (10 min), a produkt wyizolowano z praktycznie ilościową wydajnością (Rys. 36a). Synteza 5-fenoksybenzo[*h*]chinoliny (**3-P4**) wymagała odmiennego podejścia z uwagi na zdecydowanie bardziej kwasowy charakter fenolu względem metanolu, a tym samym niższą nukleofilowość anionu fenolanowego względem anionu metanolanowego. Badania rozpoczęto od zaadoptowania układu katalitycznego umożliwiającego efektywne O-arylowanie fenoli, opartego o jodek miedzi(I) i acetyloacetonian żelaza(III) [137]. Krótka optymalizacja warunków reakcji, sprowadzająca się do zwiększenia ilości użytych katalizatorów, wydłużenia czasu oraz podwyższenia temperatury reakcji, umożliwiła uzyskanie pełnej konsumpcji halogenkowego substratu. Jednakże, wydajność wyizolowanego produktu wyniosła zaledwie 20 %, co świadczyło o degradacji produktu lub substratu. Zamiast dalszej optymalizacji nieefektywnego procesu, postanowiono poszukać procedury O-arylowania z wykorzystaniem innych reagentów. Wykorzystano rozwiązanie arylowania prowadzonego w środowisku NMP, w obecności węglańca cezu oraz katalitycznych ilości halogenków miedzi(I) [138]. Przeprowadzenie reakcji z użyciem **1-P4**, według opisanych w cytowanym źródle warunków doprowadziło do uzyskania konwersji na poziomie 54 %, bez jakichkolwiek oznak procesu debrominacji tego reagenta. Wykonanie reakcji w reaktorze mikrofalowym w obecności większej ilości katalizatora oraz wyższej temperatury reakcji umożliwiło osiągnięcie prawie całkowitej konwersji pochodnej **1-P4**. Ponadto, wprowadzone modyfikacje do literaturowej procedury umożliwiły także skrócenie czasu reakcji, podnosząc efektywność całego procesu. Finalnie, związek **3-P4** uzyskano z 86-procentową wydajnością izolacyjną (Rys. 36b).

Oprócz przyłączania grup elektronodonorowych w oparciu o tworzenie wiązania C-O, postanowiono także przeprowadzić syntezę aminowych pochodnych benzo[*h*]chinoliny na drodze formacji wiązania C-N. Biorąc pod uwagę bardziej zasadowy charakter atomu azotu w odróżnieniu od atomu tlenu grup alkoksylowych i aryloksylowych, można było oczekiwać, że aminowe grupy będą wykazywały silniejszy efekt przesuwania gęstości elektronowej w kierunku bżqH. Ponadto, w dalszym toku badań 5-aminobenzo[*h*]chinolina (**4-P4**) okazała się bardzo

przydatnym prekursorem do otrzymywania innych 5-*N*-funkcyjnych pochodnych benzo[*h*]chinoliny.

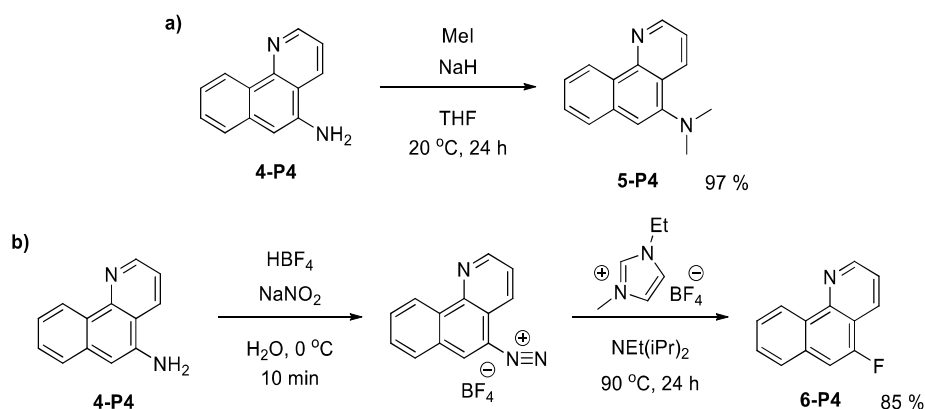


Rysunek 37. Synteza 5-aminobenzo[*h*]chinoliny z wykorzystaniem ketoiminy w roli syntonu grupy aminowej

Figure 37. Synthesis of 5-aminobenzo[*h*]quinoline using ketimine as the amino group synthon

Mając na uwadze strukturę produktu, najprostszym szlakiem syntetycznym umożliwiającym otrzymanie takiego związku wydawało się bezpośrednie aminowanie **1-P4** z użyciem amoniaku w obecności katalitycznych ilości związków miedzi. W oparciu o literaturę źródłową przetestowano wiele procedur prowadzących do aminofunkcyjnych związków arylowych, wykorzystujących w roli katalizatorów tlenek, chlorek oraz jodek miedzi(I) [139-142]. Niestety, żaden z opisanych sposobów nie dawał satysfakcjonujących rezultatów, ze względu na znikomą konwersję substratu lub niewielką selektywność procesu. W najlepszym przypadku uzyskano 30 % konwersji **1-P4** do oczekiwanego produktu przy zastosowaniu 10 mol% jodku miedzi(I), 40 mol% acetyloacetonu oraz węgla ceczu w roli zasady [142]. Jednakże, wiązało się to ze znaczącym udziałem produktu debrominacji w mieszaninie poreakcyjnej (11 %). Przeprowadzenie tej reakcji w reaktorze mikrofalowym w temperaturze 150°C w czasie 10 min umożliwiło podwyższenie konwersji do 43 %, jednak nie zniwelowało ubocznego procesu debrominacji, gdyż zawartość benzo[*h*]chinoliny w mieszaninie poreakcyjnej osiągała wartość nawet 12 %. Przebieg niepożądanego procesu ubocznego powodował nie tylko obniżenie dostępności substratu dla właściwej reakcji, ale także utrudniał izolację czystego produktu. Z uwagi na niesatysfakcjonujące rezultaty tych prac, podjęto poszukiwania alternatywnych sposobów umożliwiających efektywne otrzymanie związku **4-P4**. W literaturze natrafiono na koncepcję tzw. „surogatów” amoniaku, czyli związków chemicznych będących

jego pochodnymi, których reaktywność umożliwia łatwiejsze przeprowadzenie pożądanej transformacji chemicznej i odzyskanie funkcji aminowej po usunięciu grupy ochronnej [143-148]. Szczególnie interesujące wydało się zastosowanie iminy benzofenonu w roli takiego surogatu, ze względu na łatwość usunięcia grupy blokującej oraz potwierdzoną skuteczność w aminowaniu bromoarenów na drodze reakcji Buchwalda-Hartwiga [149]. Reakcja sprzęgania **1-P4** i wspomnianej wyżej ketiminy w obecności katalizatora palladowego przebiegała bardzo selektywnie w warunkach zaczerpniętych z literatury, dlatego postanowiono przetestować jej przebieg również w reaktorze mikrofalowym. W efekcie uzyskano ilościową konwersję bromopochodnej **4-P4** do produktu zaledwie w ciągu 10 minut (Rys. 37). Hydroliza produktu pośredniego w warunkach kwasowych przebiegała bardzo szybko, co objawiało się wytrąceniem osadu wolnego benzofenonu. Zasadowy charakter produktu **4-P4** odpowiadał za jego przejście do fazy wodnej, dzięki czemu można było łatwo usunąć wydzielony keton poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym. Po zneutralizowaniu ekstraktu uzyskano docelowy produkt **4-P4** z całkowitą wydajnością 90 %.



Rysunek 38. Przekształcenia 5-aminobenzo[h]chinoliny
Figure 38. Transformations of 5-aminobenzo[h]quinoline

Pierwszorzędowe grupy aminowe przyłączone do układów aromatycznych są relatywnie wrażliwe na utlenianie, dlatego warty rozważenia było zabezpieczenie grupy w związku **4-P4** poprzez podstawienie atomów wodoru. Alkylowanie grupy aminowej przeprowadzono w łagodnych warunkach z użyciem wodoru sodu i jodku metylu, tak aby uniknąć czwartorzędowania substratu. W rezultacie otrzymano 5-dimetyloaminobenzo[h]chinolinę (**5-P4**) z wydajnością bliską ilościowej (Rys. 38a).

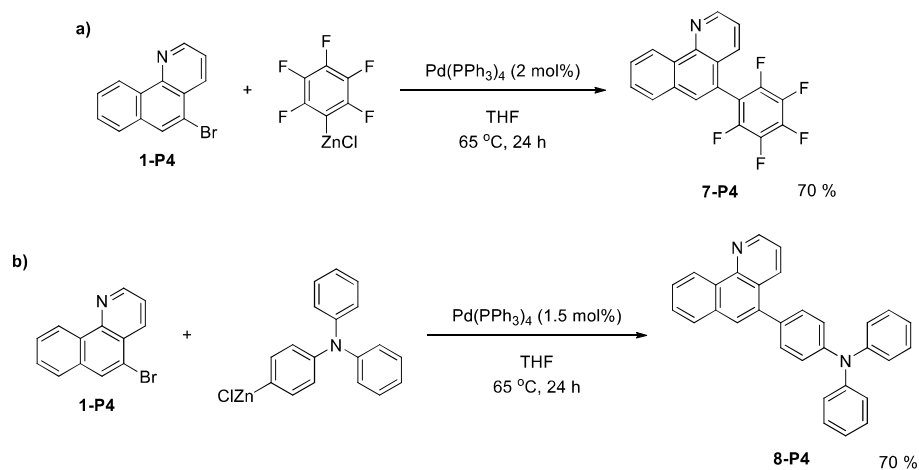
Aminowa pochodna **4-P4** okazała się być także dogodnym reagentem w otrzymywaniu 5-fluorobenzo[*h*]chinoliny (**6-P4**), potencjalnego liganda *C,N*-cyklometalującego wyposażonego w podstawnik o właściwościach silnie elektronowyciągających. Pierwsze próby fluorowania benzo[*h*]chinoliny z użyciem komercyjnie dostępnego środka Selectfluor® przebiegały z bardzo niską selektywnością, prowadząc do skomplikowanej mieszaniny wielu regioizomerów. Rozdzielenie takiej mieszaniny było praktycznie niemożliwe w skali preparatywnej. Dlatego, syntezę **6-P4** postanowiono przeprowadzić poprzez przekształcenie grupy funkcyjnej w uprzednio selektywnie sfunkcjonalizowanej pochodnej benzo[*h*]chinoliny. Analiza retrosyntetyczna pozwoliła wytypować reakcję Balza-Schiemanna jako potencjalny szlak syntetyczny. Reakcja ta polega na konwersji aminoarenów do soli diazoniowych z anionem tetrafluoroboranowym, których rozkład daje fluoroareny z zachowaniem regioselektywności [150]. Dzięki zastosowaniu opisanej metodologii udało się otrzymać odpowiednią sól diazoniową ze związku **4-P4**, którą następnie przekształcono do docelowego związku **6-P4** poprzez ogrzewanie utworzonego tetrafluoroboranu diazoniowego w cieczy jonowej. Właściwy produkt otrzymano z sumaryczną wydajnością 85 % (Rys. 38b).

Kolejnym podjętym wyzwaniem było przyłączenie ugrupowań aromatycznych o charakterze elektronowyciągającym (podstawnika pentafluorofenyłowego) oraz wspomagającym przewodnictwo dziurowe (ugrupowanie 4-(*N,N*-difenyloamino)fenyłowe) w wyniku utworzenia wiązania C-C. Syntezę docelowych związków rozważano na drodze trzech reakcji sprzęgania: Kumady, Suzuki-Miyaura oraz Negishi. Z uwagi na relatywnie wysoką nukleofilowość związków Grignarda (wykorzystywanych w reakcji Kumady) mogącą powodować reakcje uboczne związane z aktywacją wiązania C-F, a także konieczność uprzedniego otrzymania i wyizolowania odpowiednich kwasów boronowych (stosowanych w sprzęganiu Suzuki-Miyaura), to reakcję Negishi wytypowano jako najbardziej dogodną. Łatwe do otrzymania reagenty cynkoorganiczne poddano sprzęganiu z **1-P4** we wrzącym THF, w obecności katalitycznych ilości [Pd(PPh₃)₄] (Rys. 39).

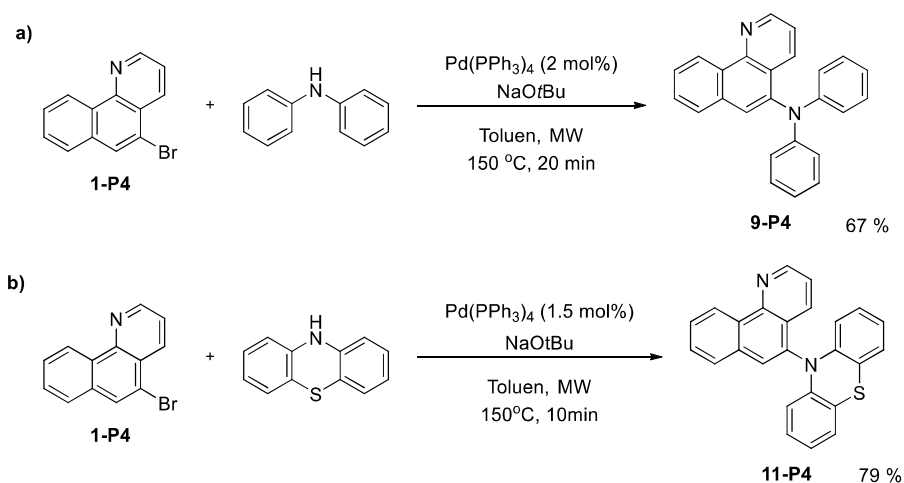
Obie reakcje przebiegły selektywnie, w rezultacie umożliwiając uzyskanie czystych produktów **7-P4** oraz **8-P4** z wydajnościami 70 %.

W kolejnym etapie prac, wykorzystując tworzenie wiązań C-N na drodze reakcji aminowania Buchwalda-Hartwiga, przygotowano kolejne przykłady pochodnych benzo[*h*]chinoliny wyposażonych w ugrupowania wspomagające transport dziur elektronowych. W roli reagentów do sprzęgania z **1-P4** wytypowano difenyloaminę oraz fenotiazynę, ugrupowania znane z przewodnictwa dziurowego indukowanego obecnością heteroatomów i wiązań wielokrotnych. Zakończone sukcesem reakcje sprzęgania **1-P4** z iminą benzofenonu w obecności związków palladu, skłoniły nas do przetestowania opracowanych wcześniej warunków reakcji

dla otrzymywania **4-P4**, zastępując jedynie katalizator bardziej dostępnym kompleksem $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (Rys. 40).

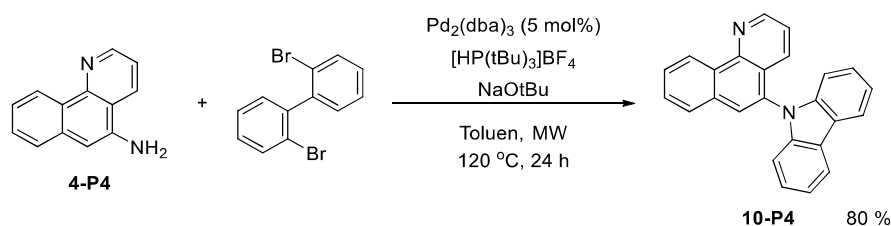


Rysunek 39. Otrzymywanie pochodnych benzo[h]chinoliny na drodze sprzęgania Negishi
Figure 39. Preparation of benzo[h]quinoline derivatives *via* Negishi coupling pathway



Rysunek 40. Otrzymywanie pochodnych benzo[h]chinoliny na drodze N-aminowania Buchwalda-Hartwiga
Figure 40. Preparation of benzo[h]quinoline derivatives by Buchwald-Hartwig *N*-amination

Zaskakująco, w obu przypadkach uzyskano całkowitą konwersję **1-P4** w bardzo krótkim czasie. W wyniku oczyszczania metodą chromatografii flash, uzyskano 5-(difeniloamino)benzo[h]chinolinę (**9-P4**) oraz 5-(*N*-fenotiazyl)benzo[h]chinolinę (**11-P4**) z wydajnościami odpowiednio 67 % i 79 %.



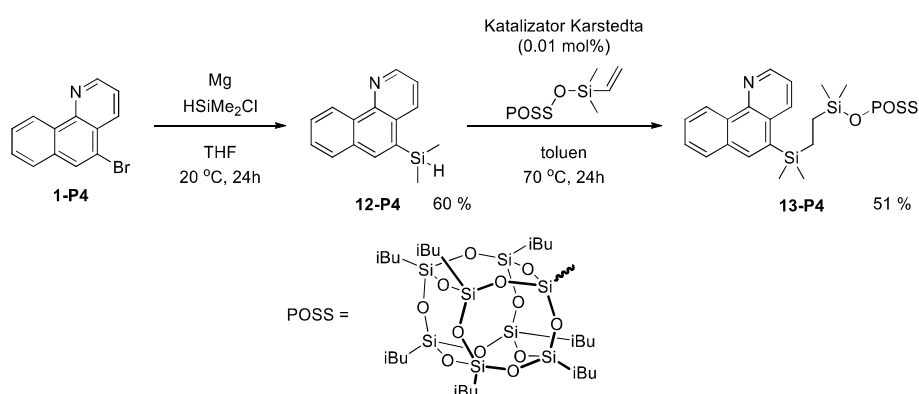
Rysunek 41. Skuteczna synteza 5-karbazolilobenzo[*h*]chinoliny na drodze podwójnego sprzężenia Buchwalda-Hartwiga

Figure 41. Efficient synthesis of 5-carbazolylbenzo[*h*]quinoline by the double Buchwald-Hartwig coupling

Ostatnim przykładem pochodnej benzo[*h*]chinoliny wyposażonym w ugrupowanie wspomagające przewodnictwo dziurowe była otrzymana 5-(*N*-karbazolilo)benzo[*h*]chinolina (**10-P4**). W przypadku tej pochodnej, proces postanowiono przeprowadzić w analogicznych warunkach do otrzymywania związków **9-P4** oraz **11-P4**, przy czym syntezę **10-P4** postanowiono przeprowadzić poprzez utworzenia wiązania C-N wykorzystując bromopochodną **1-P4** oraz karbazol. Niestety, w przypadku tego typu substratów wygenerowanie wiązania C-N w oparciu o literaturowe metody okazało się nie być tak oczywiste jak przypuszczano [151-153]. Zastosowanie kombinacji różnych prekatalizatorów (octan palladu(II), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, $[\text{PdCl}_2(\text{fosfina})_2]$), fosfin (tris-*tert*-butylofosfina, tricykloheksylofosfina, trifenylofosfina, *rac*-BINAP) oraz zasad (*tert*-butanolan sodu i potasu) w toluenie nie doprowadziło do otrzymania choćby śladowych ilości oczekiwanego produktu. Wszystkie układy reakcyjne okazały się nieefektywne zarówno podczas reakcji prowadzonych z użyciem łaźni olejowej (110 °C, 24h), jak i w reaktorze mikrofalowym (150 °C, 60 min). Problem ten rozwiązano poprzez zmianę strategii syntetycznej, która polegała na zamianie stosowanych substratów (Rys. 41). W odróżnieniu od wcześniejszego podejścia, tym razem otrzymanie docelowego związku wymagało utworzenia pierścienia heterocyklicznego poprzez formację dwóch wiązań C-N [154]. W celu uniknięcia przebiegu niepożądanego procesu oligomeryzacji substratów, podwójne aminowanie Buchwalda-Hartwiga pomiędzy aminofunkcyjną **4-P4** oraz 2,2'-dibromobifenylem przeprowadzono w obniżonej temperaturze (120 °C) oraz wydłużonym czasie (24 h) względem transformacji przedstawionych na Rys. 40. W rezultacie pochodną **10-P4** otrzymano z wydajnością 80 %. Zaskakująco, układ katalityczny skuteczny w utworzeniu dwóch wiązań C-N okazał się wcześniej być nieefektywny w reakcji tworzenia pojedynczego wiązania C-N pomiędzy **1-P4** oraz karbazolem.

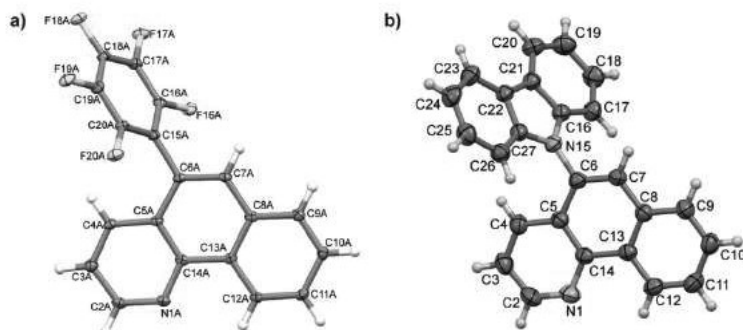
Ostatnią syntezowaną pochodną benzo[*h*]chinoliny, była cząsteczka wyposażona w ugrupowanie o dużej zawadzie sterycznej, mogące pełnić rolę podstawnika inhibitującego agregację irydowych emiterów fosforescencyjnych, ograniczając tym samym możliwość przebiegu niekorzystnego procesu

stężeniowego wygaszania stanów trypletowych. W tym celu postanowiono wykorzystać steryczne właściwości nanometrycznych rozmiarów klatek POSS. Do badań wybrano silseskwioksan zawierający siedem grup izobutyloowych oraz grupę dimetylowinylosiloksyłową (przedstawioną na Rys. 42), chcąc wykorzystać reaktywność wiązania C=C grupy winylowej. Pierwsza próba połączenia benzo[*h*]chinoliny oraz ugrupowania POSS polegała na przeprowadzeniu reakcji Hecka pomiędzy **1-P4** oraz winylową pochodną POSS w oparciu o cytowaną literaturę [155].



Rysunek 42. Synteza pochodnych krzemowych benzo[*h*]chinoliny
Figure 42. Synthesis of benzo[*h*]quinoline silicon derivatives

Niestety, w mieszaninie preakcyjnej nie zaobserwowano nawet śladowych ilości oczekiwanego produktu, co świadczyło o wyjątkowej inertności tego układu reagentów. Zatem, w celu podstawienia benzo[*h*]chinoliny ugrupowaniem POSS postanowiono zaimplementować reakcję hydrosililowania, najpowszechniej stosowane narzędzie syntetyczne w chemii związków krzemooorganicznych [156]. Jednakże, wymagało to rozszerzenia szlaku syntetycznego o dodatkową pochodną benzo[*h*]chinoliny, zawierającą w swojej strukturze reaktywne wiązanie Si-H. 5-dimetylosililobenzo[*h*]chinolinę (**12-P4**) otrzymano w reakcji substytucji nukleofilowej atomu chloru w HSiClMe₂ z użyciem związku Grignarda wytworzonego z **1-P4** (Rys. 42). Kluczem do sukcesu było przeprowadzenie reakcji tworzenia związku magnezoorganicznego oraz substytucji według metodologii *in-situ*. Polegała ona na wkraplaniu roztworu **1-P4** do układu zawierającego aktywowany magnez oraz HSiClMe₂. Wcześniej wybraną winylofunkcyjną pochodną POSS udało się z powodzeniem poddać reakcji hydrosililowania z użyciem związku **12-P4** w obecności katalizatora Karstedta, otrzymując oczekiwaną pochodną benzo[*h*]chinoliny wyposażoną w ugrupowanie o dużej zawadzie sterycznej (**13-P4**).



Rysunek 43. Przykładowe struktury krystaliczne związków **7-P4** (a) oraz **10-P4** (b)
 Figure 43. Exemplary crystal structures of the compounds **7-P4** (a) and **10-P4** (b)

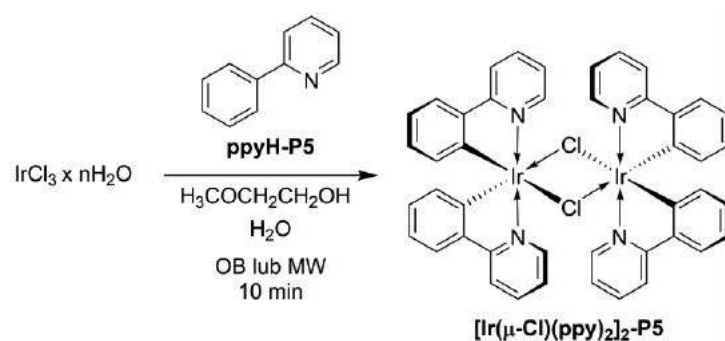
1.3.2. Synteza *C,N*-cyklometalowanych dwurdzeniowych kompleksów μ -chlorkowych

Ostatecznie wybrane 5-podstawione benzo[*h*]chinoliny zostały wykorzystane jako prekursorzy ligandów w syntezie μ -chlorkowych dwurdzeniowych kompleksów irydu(III)[157]. Kompleksy tego typu mają szczególne znaczenie dla technologii OLED, gdyż bardzo często pełnią rolę związków pośrednich w szlakach syntetycznych irydowych emiterów fosforescencyjnych. Podczas prac badawczych usprawniono metodologię otrzymywania dwurdzeniowych kompleksów dzięki wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego. Ponadto, zsyntezowano przykładowo związków wyposażonych w grupy elektronodonorowe, elektronowyciągające oraz wspomagające przewodnictwo dziurowe, dotychczas nieopisanych w literaturze, a także szczegółowo wyjaśniono wątpliwości wokół zachowania tej klasy związków w obecności rozpuszczalników koordynujących. Zakres prac badawczych ilustruje poniższy schemat (Rys. 44).

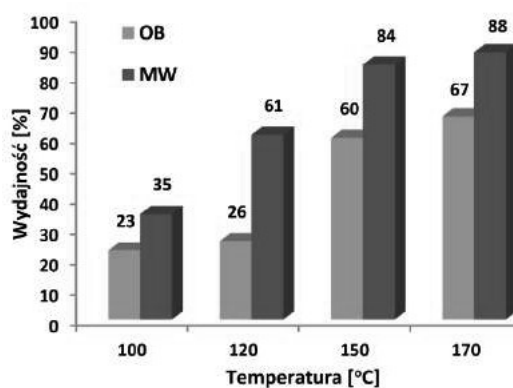


Rysunek 44. Schemat ilustrujący otrzymywanie oraz reaktywność dwurdzeniowych kompleksów Ir(III)
 Figure 44. Scheme illustrating the preparation and reactivity of binuclear Ir(III) complexes

Inspirację do podjętych badań stanowił kontrast pomiędzy mnogością doniesień literaturowych opisujących syntezę dimerów w klasycznych dla tego typu reakcji warunkach (ogrzewanie w łaźni olejowej przez około 24 godziny) [83-90] oraz niewielką liczbą doniesień na temat syntez prowadzonych z użyciem niekonwencjonalnych źródeł energii (takich jak promieniowanie mikrofalowe) [91-94]. Tym bardziej, że w literaturze nie odnotowano spójnego porównania wpływu medium grzewczego na efektywność reakcji tworzenia dwurdzeniowych prekursorów irydowych. Ponadto, dodatkowy impuls stanowiły pozytywne efekty zastosowania promieniowania mikrofalowego w syntezie organicznej, zaobserwowane podczas prowadzonych badań [95, 122, 158]. Jako reakcję modelową wybrano syntezę związku $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]\text{-P5}$ z użyciem uwodnionego chlorku irydu(III) oraz 2-fenylpirydyny w środowisku 2-metoksyetanolu oraz wody (Rys. 45).



Rysunek 45. Schemat reakcji modelowej
Figure 45. Scheme of the model reaction

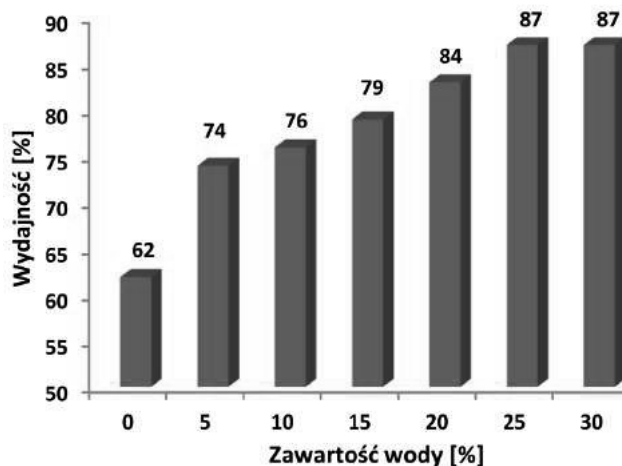


Rysunek 46. Wydajność reakcji modelowej w zależności od temperatury i rodzaju medium grzewczego
Figure 46. Model reaction efficiency depending on the temperature and type of heating medium

Wyniki wstępnych prób cyklometalacji w reaktorze mikrofalowym wypadły bardzo pozytywnie, dlatego zdecydowano o przeprowadzeniu szeregu systematycznych badań, mających na celu zobrazowanie efektu medium grzewczego oraz temperatury na przebieg reakcji (Rys. 46). W oparciu o uzyskane dane zaobserwowano wyraźny wpływ obu zmiennych na wydajność otrzymywanego produktu **[Ir(μ -Cl)(ppy)₂]₂-P5**. Podsumowując rezultaty uzyskane podczas tych badań stwierdzono, że wydajność ulegała podwyższeniu wraz ze wzrostem temperatury reakcji, a proces wspomagany promieniowaniem mikrofalowym przebiegał bardziej efektywnie, aniżeli z użyciem klasycznego medium grzewczego. Okazało się, że najwydajniej reakcja zachodziła w reaktorze mikrofalowym, w temperaturze 170 °C, w czasie 10 minut. Niemniej jednak, w tak drastycznych warunkach należy pamiętać, że niektóre ligandy mogą okazać się niestabilne, szczególnie z uwagi na wydzielający się podczas cyklometalacji HCl, co zostało odnotowane w literaturze [94], a także dostrzeżone w trakcie otrzymywania niektórych dimerów podczas prowadzonych prac nad optymalizacją warunków syntezy. Mając powyższe na uwadze, zdecydowano o wyborze niższej temperatury (150 °C) jako optymalnej dla tego procesu, gdyż skutkowało to jedynie minimalnym obniżeniem wydajności, pozwalając w zamian uniknąć pracochłonnego oczyszczania końcowych produktów od zanieczyszczeń powstałych w skutek degradacji prekursorów ligandów.

Kolejnym parametrem, który został uwzględniony podczas optymalizacji warunków reakcji była zawartość wody w układzie reakcyjnym. W oparciu o dane literaturowe stwierdzono, że woda jest niezbędna do właściwego przebiegu reakcji tworzenia oczekiwanych dimerów [94]. Jednakże, kwestia ta nie była w żaden sposób systematycznie przebadana w dostępnych źródłach literaturowych, a opisane metodologie cechowały się relatywnie dużą zmiennością tego parametru. W odpowiedzi na napotkaną lukę przeprowadzono serię testów, w których jedyną zmienną była procentowa zawartość wody w środowisku reakcji. Otrzymane rezultaty przedstawiono w formie wykresu na Rys. 47. Jak można zauważyć, dodatek wody ma bardzo duże znaczenie dla efektywności zachodzącego procesu. Maksymalną wydajność uzyskano przy 25-procentowej zawartości wody w układzie, a dalsze jej zwiększanie nie przynosiło pozytywnych efektów. Wręcz przeciwnie, zbyt duży dodatek wody może wręcz negatywnie wpływać na rozpuszczalność organicznych prekursorów ligandów, co będzie prowadziło do obniżenia ich stężenia w mieszaninie reakcyjnej, prowadząc do znacznie niższej wydajności oczekiwanego produktu. Mając na uwadze poczynione obserwacje należy przyjąć, że woda jako polarny rozpuszczalnik pełni dwojaką rolę w badanym procesie: podnosi stężenie jonów metalu w roztworze wspomagając rozpuszczalność chlorku irydu, oraz poprawia efektywność transferu energii poprzez wspomaganie absorpcji promieniowania mikrofalowego. W efekcie

potwierdzono, że najlepsze rezultaty daje prowadzenie wspomaganej mikrofalowo reakcji w mieszaninie woda : 2-metoksyetanol w stosunku 1 : 3. Wielką zaletą zoptymalizowanej metodologii było otrzymywanie produktu w formie krystalicznej, która ułatwiała jego izolację.

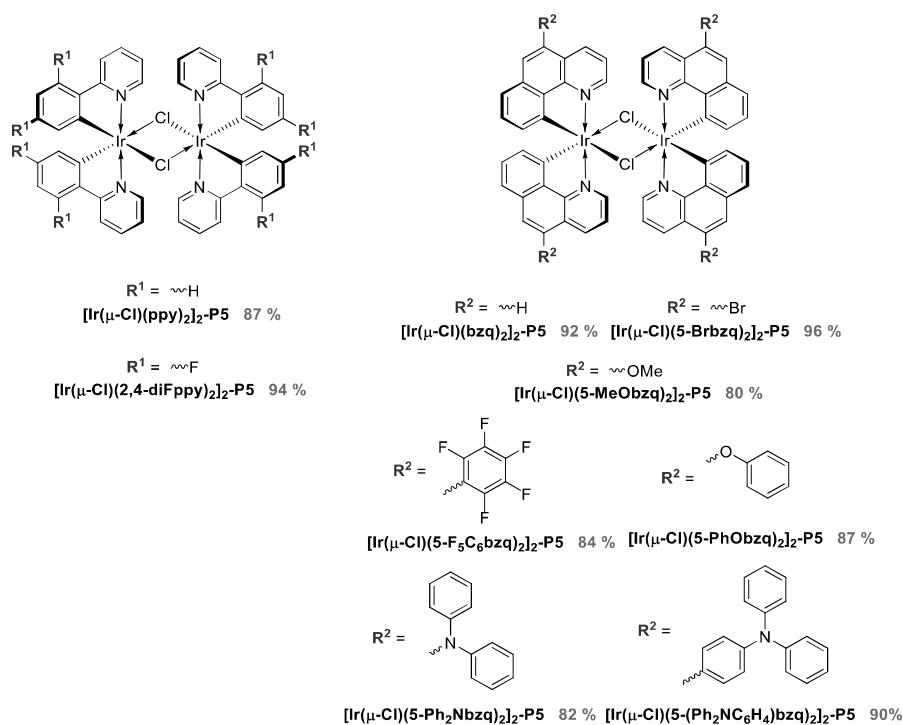


Rysunek 47. Wpływ zawartości wody w środowisku reakcji modelowej na wydajność procesu tworzenia kompleksu

Figure 47. Influence of water content in the model reaction environment on the efficiency of the complex formation process

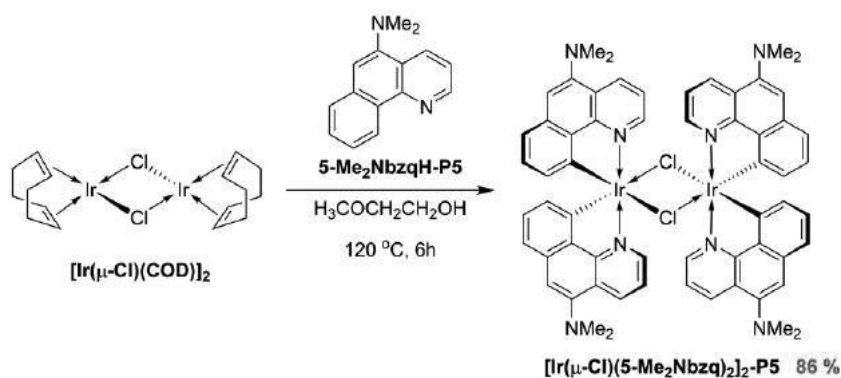
W oparciu o warunki reakcji zoptymalizowane dla modelowego układu reagentów, przeprowadzono syntezy rodziny dwurdzeniowych kompleksów, wykorzystując także prekursorzy ligandów opisane w poprzednim artykule [122] (**1-P4**, **2-P4**, **3-P4**, **7-P4**, **8-P4**, **9-P4**). Oprócz nowych, otrzymano także znane z literatury związki $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(2,4\text{-diFppy})_2]_2\text{-P5}$ oraz $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{bzq})_2]_2\text{-P5}$, oba z bardzo wysokimi wydajnościami. Wzory otrzymanych związków zawierających motyw strukturalny ppy oraz bzq przedstawiono na Rys. 48. W grupie otrzymanych kompleksów znalazły się przykłady dimerów wyposażonych w grupy elektronodonorowe (metoksy, fenoksy), elektronowyciągające (bromo, pentafluorofenilo) oraz wspomagające przewodnictwo dziurowe (*N*-difenyloamino, 4-(*N*-difenyloamino)fenilo). Relatywnie agresywne środowisko reakcji nie miało negatywnego wpływu na selektywność procesu, w tym stabilność wiązań C-F oraz C-Br, a także regioselektywność cyklometalacji w przypadku **5-Ph₂NbzqH-P5**. Otrzymane związki stanowią pierwsze przykłady cyklometalowanych kompleksów irydu(III) stabilizowanych ligandami będącymi pochodnymi bzq, co ma duże znaczenie dla technologii OLED, biorąc pod uwagę szeroką użyteczność emiterów bazujących na ligandach będących pochodnymi ppy. W dodatku, $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(5\text{-Brbzq})_2]_2\text{-P5}$ stanowi bardzo użyteczny substrat do dalszych przekształceń na

drodze aktywacji wiązania C-Br. Wszystkie wymienione dimery zostały otrzymane z bardzo wysokimi wydajnościami, co stanowi niewątpliwą zaletę tej metodologii z uwagi na wysoką cenę irydu i jego związków.



Rysunek 48. Wzory strukturalne otrzymanych dwurdzeniowych kompleksów μ -chlorkowych wraz z wydajnościami reakcji

Figure 48. The structural formulas of the obtained binuclear μ -chloride complexes with the reaction yields

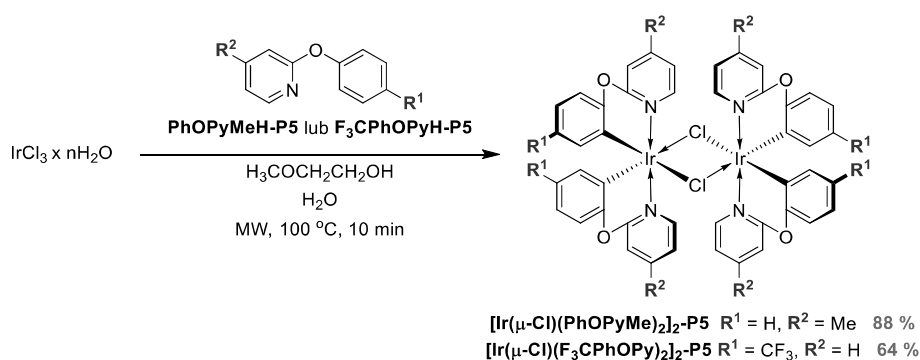


Rysunek 49. Alternatywna metoda otrzymywania $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(5\text{-Me}_2\text{Nbzq})_2]_2\text{-P5}$

Figure 49. Alternative method for the preparation of $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(5\text{-Me}_2\text{Nbzq})_2]_2\text{-P5}$

Niestety, opracowana metodologia zawiodła w przypadku syntezy związku **[Ir(μ -Cl)(5-Me₂Nbzq)₂]-P5**. Jak się później okazało, nie było to spowodowane wpływem promieniowania mikrofalowego, gdyż rezultat próby przeprowadzonej w łaźni olejowej był równie niesatysfakcjonujący. Przypuszczalnie był to efekt obecności grupy dimetyloaminowej w ligandzie, poprzez jej silne oddziaływanie z HCl wydzielającym się w trakcie cyklometalacji, co jest niezależne od medium grzewczego. Problem udało się rozwiązać poprzez zaimplementowanie innej metodologii, w trakcie której pH nie ulega zmianie [159]. W tym wariantcie rolę prekursora metalu pełnił kompleks **[Ir(μ -Cl)(COD)]₂**, a obecność wody w środowisku reakcji nie była konieczna (Rys. 49). Finalnie udało się otrzymać docelowy związek z wydajnością 86 %.

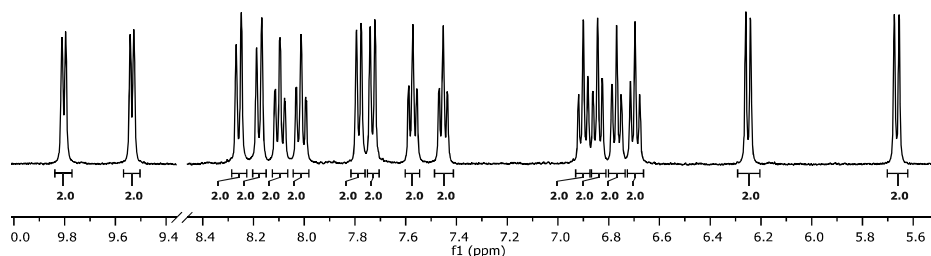
Oprócz wcześniej wymienionych kompleksów dwurdzeniowych zawierających 5-członowe pierścienie cyklometalowane, syntezowano również przykłady dimerów charakteryzujących się 6-członowym pierścieniem cyklometalowanym. Związki tego typu okazały się dogodne w projektowaniu emiterów fosforescencyjnych, z uwagi na brak sprzężenia pomiędzy częściami C- oraz N- donorowymi, umożliwiającą w miarę niezależne wpływanie na gęstość elektronową zlokalizowaną na tych dwóch aromatycznych elementach struktury liganda [160-163]. Cecha ta ma szczególne znaczenie w konstrukcji emiterów fosforescencyjnych z zakresu światła niebieskiego. W ramach tych prac przeprowadzono syntezę dimerów z wykorzystaniem dwóch pochodnych 2-fenoksypirydiny: **PhOPyMeH-P5** oraz **F₃CPhOPyH-P5** (Rys. 50). Otrzymane związki stanowią atrakcyjny substrat do dalszych przekształceń.



Rysunek 50. Schemat otrzymywania dimerów z wykorzystaniem pochodnych 2-fenoksypirydiny
 Figure 50. Scheme for obtaining dimers with the use of 2-phenoxyipyridine derivatives

Analiza ¹H NMR otrzymanych dimerów rozpuszczonych w DMSO-d₆ ujawniła dość niespodziewany rezultat, jakim było zaobserwowanie podwojonej ilości linii rezonansowych pochodzących od ligandów cyklometalujących.

Przykładowe widmo zarejestrowane dla związku $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ przedstawiono na Rys. 51.



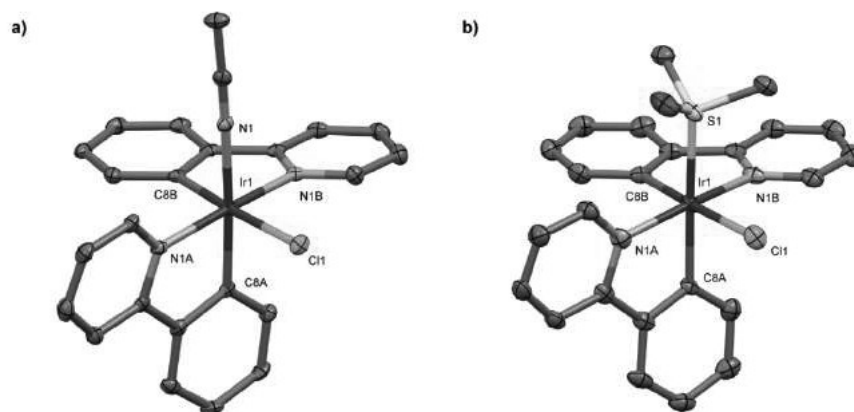
Rysunek 51. Fragment widma ^1H NMR związku $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ rozpuszczonego w DMSO-d_6

Figure 51. A fragment of the ^1H NMR spectrum of the compound $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ dissolved in DMSO-d_6

Było to o tyle niespodziewane, że ligandy w tego typu związkach kompleksowych powinny się charakteryzować równocześnie magnetyczną, w efekcie manifestując tylko jeden komplet linii rezonansowych. W rzeczy samej, wiele podobnych związków opisanych w literaturze spełniało to kryterium [87, 164, 165]. Jednakże, były to widma zarejestrowane w rozpuszczalnikach niepolarnych takich jak CD_2Cl_2 lub CDCl_3 , co od początku sugerowało, iż polarna i koordynująca natura DMSO może mieć na to wpływ. Niestety, w literaturze napotkano na sprzeczne informacje, gdyż odnaleziono dokładnie te same dane spektroskopowe przypisane do dwóch różnych związków. Pierwsze źródło raportowało ten sam zestaw linii rezonansowych na widmie ^1H NMR związku $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{DMSO})_2]\text{PF}_6$ [166] z kolei drugie przypisywało je $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$, lecz bez wyjaśnienia przyczyny podwojenia ilości zarejestrowanych sygnałów [85]. Zatem, w ramach badań podjęto się wyjaśnienia napotkanych nieścisłości i ustalenia zjawisk odpowiadających za taki obraz spektroskopowy. Do badań wyselekcjonowano nie tylko DMSO , ale także ACN , który również jest znany z właściwości koordynujących, a jego lotność umożliwia zastosowanie w ESI-MS, w odróżnieniu od DMSO .

Szczegółowa analiza dostępnej literatury na temat dwurdzeniowych $\mu\text{-chlorkowych}$ kompleksów rodu(III) i irydu(III) naprowadziła nas na doniesienia, w których za przyczyną zaobserwowanego fenomenu może być rozszczepienie mostków $\mu\text{-chlorkowych}$ przez rozpuszczalniki koordynujące, w rezultacie dające kompleksy monordzeniowe o strukturze $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}(\text{rozpuszczalnik})]$ [84, 167]. Jednakże, nie zostało to w pełni potwierdzone z uwagi na odwracalność tego procesu i odtwarzanie oryginalnego dimeru podczas prób izolacji takich kompleksów [168]. Z tego względu, najlepszym sposobem izolacji produktów rozszczepienia była krystalizacja, proces wręcz wymagający obecności

rozpuszczalnika w trakcie formowania kryształów produktu. W rezultacie wykonanych prób udało się otrzymać monokryształy form monordzeniowych kompleksów zawierających skoordynowane cząsteczki zarówno ACN jak i DMSO. Rozwiązane struktury krystaliczne przedstawiono na Rys. 52.



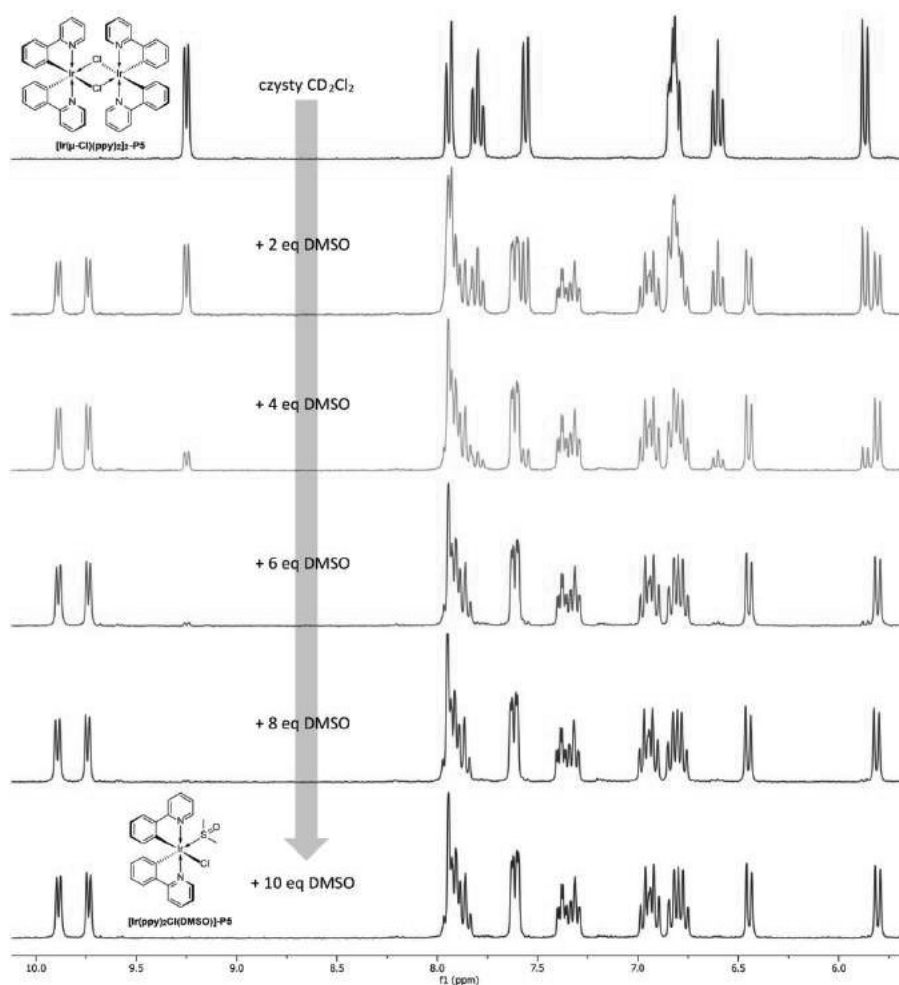
Rysunek 52. Struktury krystaliczne rozszczepionych kompleksów $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{ACN})]\text{-P5}$ (a) oraz $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{-P5}$ (b)

Figure 52. Crystal structures of cleaved complexes $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{ACN})]\text{-P5}$ (a) and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{-P5}$ (b)

Otrzymane struktury cechują się brakiem elementów symetrii, zatem w tym należy upatrywać przyczyn podwojenia ilości obserwowanych linii rezonansowych na zarejestrowanych widmach ^1H NMR. Ponadto, ligandy ppy powinny być zróżnicowane przez dysproporcję w efekcie *trans* anionów chlorkowych oraz cząsteczek ACN i DMSO.

Po potwierdzeniu przebiegu procesu rozszczepienia mostków μ -chlorkowych przez rozpuszczalniki koordynujące przy pomocy techniki XRD, postanowiono powiązać ten rezultat z obrazem w spektroskopii ^1H NMR. W tym celu kryształy $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{ACN})]\text{-P5}$ i $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{-P5}$ rozpuszczono w CD_2Cl_2 i zarejestrowano widma ^1H NMR dla otrzymanych roztworów, oczekując zaobserwowania także sygnałów pochodzących od cząsteczek rozpuszczalników. Nieoczekiwanie, stwierdzono bardzo duże różnice w obrazie spektroskopowym analizowanych związków. W przypadku $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{ACN})]\text{-P5}$ zaobserwowano jedynie jeden komplet sygnałów odpowiadających ppy oraz singlet odpowiadający wolnej cząsteczce ACN. Świadczyło to o całkowitym odtworzeniu μ -chlorkowego kompleksu dwurdzeniowego. Nawet dodatek kolejnych porcji ACN do próbki nie zmieniał stanu równowagi. Z kolei w przypadku $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{-P5}$ rezultat analizy ^1H NMR był znacznie bardziej skomplikowany. Na widmie można było zaobserwować nawet więcej niż dwa komplety sygnałów odpowiadających

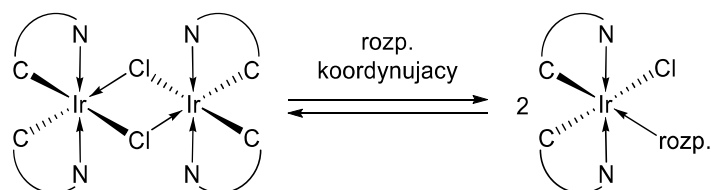
różnocennym ligandom ppy, co świadczyło o znacznie bardziej zbalansowanej równowadze pomiędzy formą monordzeniową i dwurdzeniową, niż w przypadku ACN. W celu zilustrowania przejścia pomiędzy obiema formami, przeprowadzono miareczkowanie $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ z użyciem DMSO, monitorując proces przy użyciu techniki ^1H NMR (Rys. 53). Jako pierwsze zaprezentowano widmo związku $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ zarejestrowane w czystym CD_2Cl_2 . Każde kolejne widmo przedstawia analizę wykonaną po dodaniu 2 eq DMSO do roztworu badanego kompleksu dwurdzeniowego.



Rysunek 53. Miareczkowanie ^1H NMR próbki rozpuszczonej w CD_2Cl_2 . Każde kolejne widmo zostało zarejestrowane po dodaniu 2 eq DMSO i wytrząsaniu przez 5 minut w temperaturze pokojowej

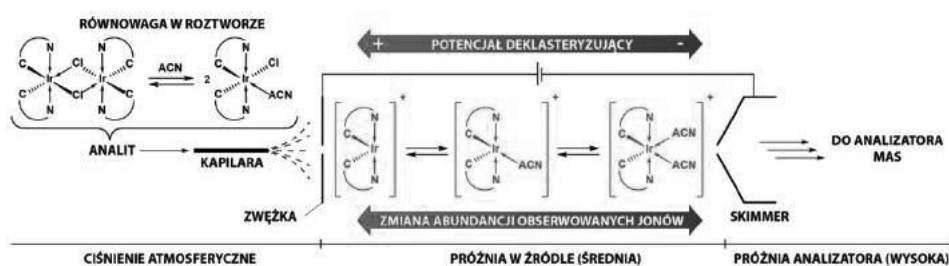
Figure 53. ^1H NMR titration of $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ sample dissolved in CD_2Cl_2 . Each subsequent spectrum was recorded after adding 2 eq of DMSO and shaking for 5 minutes at room temperature

Już od pierwszego punktu widać, że intensywność sygnałów formy dwurdzeniowej ulegała obniżeniu, a w zamian pojawiały się dodatkowe linie rezonansowe. Wraz z kolejnymi porcjami DMSO równowaga wyraźnie ulegała przesunięciu w kierunku produktu monordzeniowego, aż do momentu dodania 10 eq będącego punktem końcowym miareczkowania. Na ostatnim widmie można wyraźnie zaobserwować zduplikowanie ilości sygnałów pochodzących od ppy. Proces rozszczepienia można było także obserwować śledząc sygnały pochodzące od DMSO w obszarze wysokiego pola. Oprócz linii odpowiadającej nieskoordynowanej cząsteczce DMSO zaobserwowano także dwa dodatkowe sygnały, przesunięte o około 0,5 ppm w górę i w dół pola. Te dwa sygnały pochodziły od grup metylowych skoordynowanej cząsteczki DMSO, a ich integracja korelowała z integracją sygnałów z zakresu aromatycznego. Oczywiście, sygnały te nigdy nie były widoczne w trakcie analiz wszystkich dimerów w DMSO- d_6 , gdyż za rozszczepienie odpowiadały molekule rozpuszczalnika deuterowanego, który nie jest obserwowany na widmach ^1H NMR. Jako dowód ustalania równowagi pomiędzy tymi samymi formami mono- i dwurdzeniowymi zachodzącej w trakcie krystalizacji służy fakt, iż dokładnie te same linie rezonansowe odpowiadające $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ oraz $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{-P5}$, zaobserwowane w trakcie miareczkowania, zostały zarejestrowane podczas analizy kryształów $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{-P5}$ rozpuszczonych w CD_2Cl_2 . W ten sposób dostarczono bardzo przekonujących dowodów, że dwurdzeniowe μ -chlorkowe kompleksy irydu(III) rzeczywiście ulegają odwracalnemu rozszczepieniu w obecności DMSO i ACN (Rys. 54), przy czym ten drugi wykazuje zdecydowanie niższe powinowactwo do irydu w tym procesie. Uzyskane wyniki jednoznacznie świadczą o tym, że autorzy pracy opublikowanej w *Journal of American Chemical Society* mylnie założyli otrzymanie $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{DMSO})_2]\text{PF}_6$, w rzeczywistości dysponując $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{-P5}$ lub $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ [166]. Tym samym można stwierdzić, że trwałe usunięcie anionu chlorkowego z wewnętrznej sfery koordynacyjnej $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2\text{-P5}$ z wykorzystaniem monodentnego liganda może być niemożliwe bez użycia soli srebra, np. AgPF_6 [169, 170].



Rysunek 54. Rozszczepienie $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]_2$ w obecności rozpuszczalnika koordynującego
 Figure 54. $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]_2$ cleavage in the presence of a coordinating solvent

W trakcie analizy ESI-MS także znaleziono dowody potwierdzające rozszczepianie μ -chlorkowych kompleksów irydu(III) w koordynującym rozpuszczalniku (ACN). Zastosowana technika jonizacji jest zaliczana do tzw. „miękkich”, czyli takich, które nie powodują daleko idącej fragmentacji jonizowanych cząsteczek, zatem dobrze odzwierciedla równowagę ustaloną w roztworze. Ponieważ wśród obserwowanych jonów wyraźnie dominowały te odpowiadające wartościom m/z form monordzeniowych pozbawionych anionu chlorkowego, stąd wywnioskowano, że rozszczepienie dimerów w ACN jest procesem preferowanym. W trakcie wykonywania analiz na dwóch różnych spektrometrach zaobserwowano wyraźną różnicę w obrazie spektroskopowym analizowanych związków. Po zgłębieniu problemu ustalono, że za tę różnicę odpowiada wartość przyłożonego DP (potencjału deklasteryzującego), która mogła być modyfikowana za pośrednictwem oprogramowania jednego z aparatów wykorzystywanych do pomiarów, natomiast w drugim nie była zależna od ustawień operatora. Parametr ten reguluje przyspieszenie jonów w strefie średniego ciśnienia w źródle, tym samym pozwalając użytkownikowi kontrolować stopień CID (kolizyjnie indukowanej dysocjacji). Zjawisko to polega na zderzeniu się jonów z cząsteczkami gazu tła (najczęściej stosowany jest azot), powodując rozbitcie klastrów składających się ze zjonizowanego analitu otoczonego cząsteczkami rozpuszczalnika. Zjawisko to generalnie jest pożądane i wykorzystywane m. in. do uwalniania jonów polipeptydów od silnie związanych z nimi cząsteczek wody, aczkolwiek bywa też przyczyną usuwania neutralnych ligandów ze związków kompleksowych [171, 172].



Rysunek 55. Uproszczony schemat źródła jonów spektrometru ESI-MS oraz ilustracja zależności pomiędzy potencjałem deklasteryzacji i obserwowanymi jonami

Figure 55. Simplified scheme of ESI-MS ion source and illustration of the relationship between the declustering potential and the observed ions

Podobnie w przypadku badanego układu, wartość DP wpływała na zmianę intensywności obserwowanych jonów, które różniły się o wartość m/z odpowiadającą cząsteczce ACN. Gdy przyłożony potencjał był wysoki, dominowały jony o strukturze $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]^+$. Wraz z obniżaniem napięcia abudancja

tych jonów ulegała zmniejszeniu, a rosła intensywność $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{ACN})]^+$. Zmiana napięcia jeszcze bardziej w kierunku ujemnym powodowała uzyskiwanie obrazu spektroskopowego, na którym wyraźnie dominowały jony o strukturze $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{ACN})_2]^+$. Proces ten został schematycznie przedstawiony na Rys. 55. Kontynuując analizy na innym spektrometrze, który nie był wyposażony w możliwość zmiany DP, obserwowano wyłącznie jony typu $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]^+$. Uzyskanie tak różnych wyników może doprowadzić do odmiennej interpretacji danych i wyciągania błędnych wniosków, jak choćby stwierdzenia zdolności rozpuszczalników koordynujących do substytucji obu anionów chlorkowych w dwurdzeniowych μ -chlorkowych kompleksach irydu(III). Przypuszczalnie ten fakt również mógł mieć znaczenie przy błędnej identyfikacji otrzymanego materiału jako $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{DMSO})_2]\text{PF}_6$ [166]. Identyfikacja tego zagrożenia stanowiła niewątpliwą zaletę tych badań, wzbogacając stan wiedzy w dziedzinie chemii związków irydu.

UWAGI KOŃCOWE

W ramach przeprowadzonych prac badawczych podjęto działania zmierzające do znalezienia korelacji pomiędzy strukturą irydowego emitera fosforescencyjnego oraz właściwościami fotofizycznymi i emisyjnymi. W tym celu zaprojektowano, a także zsyntezowano dwie grupy heteroleptycznych C,N-cyklometalowanych kompleksów irydu(III). Pierwszą z nich stanowiły dotychczas nie odnotowane w literaturze światowej jonowe kompleksy irydu(III) o ogólnym wzorze $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+\text{A}^-$, zawierające N,N-donorowe ligandy pomocnicze o zróżnicowanej strukturze oraz właściwościach elektronowych. Zastosowanie metodologii *one-pot* oraz promieniowania mikrofalowego znacząco skróciło czas przemiany substratów we właściwe produkty, upraszczając sposób otrzymywania tego typu kompleksów względem metod dotychczas opisanych w literaturze, jednocześnie zapewniając wysoką efektywność tego procesu. Struktury otrzymanych kompleksów potwierdzono przy użyciu spektroskopii NMR oraz analizy rentgenostrukturalnej. Szczegółowa analiza rezultatów badań elektrochemicznych, fotofizycznych i kwantowo-chemicznych wykazała, że struktura chemiczna otrzymanych substancji ma wpływ na ich właściwości, co wynikało głównie z lokalizacji poziomu LUMO w obrębie liganda N,N-donorowego. Wprowadzenie do struktury 2,2'-bipirydyny ugrupowań o charakterze elektronodonorowym (metylo oraz metoksylo) prowadziło do hipsochromowego przesunięcia maksimum emisji fotoluminescencji, z kolei rozbudowa układu aromatycznego liganda powodowała przesunięcie batochromowe. Oczywiście był to efekt oczekiwany, gdyż zwiększanie/zmniejszanie gęstości elektronowej na ligandzie pomocniczym powinno destabilizować/stabilizować zlokalizowany tam poziom LUMO, tym samym zwiększając/zmniejszając przerwę energetyczną HOMO-LUMO determinującą długość emitowanej fali. Ostatecznie, przykładowe diody skonstruowane

w oparciu o nowe związki osiągały luminancję na poziomie 10 000 cd/m², potwierdzając ich znaczny potencjał do zastosowania w technologii OLED jako emiterów fosforescencyjnych.

Prace poświęcone neutralnym kompleksom irydu(III) stabilizowanym *N,O*-donorowymi ligandami β -ketoiminianowymi, podobnie jak w przypadku związków o budowie jonowej, obejmowały również badania nad znalezieniem korelacji właściwości termicznych, elektrochemicznych, fotofizycznych oraz emisyjnych, a strukturą liganda pomocniczego. W ramach tych badań zaprojektowano oraz zsyntezowano dwie grupy kompleksów różniących się właściwościami elektronowymi podstawników połączonych z β -ketoiminianowym atomem azotu. Pierwsza grupa kompleksów posiadała ugrupowania aryłowe różniące się stopniem oraz regioizomerią podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru. Drugą grupą kompleksów były związki, w których pierścień *N*-fenyłowy wyposażono w grupy metoksylo, nitrylo, nitro i 5-metylo-2-benzotiazylu, a także zastępując całkowicie pierścień fenyłowy przyłączony do β -ketoiminianowego atomu azotu podstawnikami naftylowymi oraz antracenyłowymi.

W przypadku pierwszej grupy kompleksów analiza rezultatów badań elektrochemicznych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych potwierdziła, że modyfikacja chemiczna w obrębie liganda pomocniczego w głównej mierze wpływa na poziom HOMO, aczkolwiek obserwowany wpływ był relatywnie niewielki. Wynikało to głównie z nieznacznego udziału fluoro-podstawionego pierścienia fenyłowego w przestrzeni zajmowanej przez poziom HOMO, wobec czego możliwy był jedynie niewielki wpływ indukcyjny na fragment ketoiminowy liganda, na którym obecność HOMO była znacząca. Tym samym, zaobserwowany w badaniach fotofizycznych wpływ modyfikacji chemicznych na przestrajanie pasma emisji był nieznaczny. Zaskakująco, zmiana struktury chemicznej miała bardzo duży wpływ na parametry pracy diod skonstruowanych w oparciu o tego typu fluoro-podstawione kompleksy. Najwyższymi wartościami luminancji i wydajności prądowej charakteryzowały się diody zawierające emitery wyposażone w atomy fluoru w pozycji *para* oraz *orto*, przewyższając emiter referencyjny niefunkcjonalizowany atomami fluoru. W oparciu o rezultaty badań termoluminescencyjnych postawiono tezę, że jest to związane z pułapkowaniem ekscytonów na cząsteczkach emitera, które w tych szczególnych przypadkach zachodzi bardziej efektywnie. Natomiast, w przypadku drugiej serii kompleksów badania elektrochemiczne wykazały zauważalną odmienność kompleksów zawierających grupę nitrową w aspekcie powinowactwa elektronowego. W toku wykonanych badań udało się zidentyfikować ten fenomen jako redukcję grupy nitrowej, procesu niemającej znaczącego wpływu na zmianę położenia maksimum emisji. Podobnie jak miało to miejsce dla fluoropodstawionych emiterów, zaobserwowano również jedynie niewielki efekt przestrajania maksimum emisji, a wszystkie kompleksy okazały się emiterami barwy zielonej. Niemniej jednak, stwierdzono bardzo duży wpływ rodzaju podstawnika *N*-aryłowego na wydajność fotoluminescencji oraz

elektroluminescencji, co może być spowodowane wspomaganie pułapkowania nośników ładunku na cząsteczkach emitera. Zdecydowanie najgorsze parametry zaobserwowano dla emiterów zawierających grupy antracenyłowe, gdyż ulegały one szybkiej foto- i elektrodegradacji. Prosta dioda sporządzona metodą roztworową przy użyciu najlepszego emitera (zawierającego podstawnik 1-naftyłowy) osiągnęła maksymalną luminancję na poziomie 16 000 cd/m², wydajność prądową zbliżoną do 12 cd/A oraz zewnętrzną wydajność kwantową w okolicach 3.2 %, co było bardzo dobrym wynikiem jak na urządzenie o tak prostej strukturze. Badania mające na celu modyfikację właściwości emisyjnych kompleksów poprzez modyfikację struktury liganda C,N-cyklometalującego, zaowocowały opracowaniem szlaków syntetycznych umożliwiających otrzymanie szeregu nowych pochodnych benzo[h]chinoliny, podstawionych różnorodnymi grupami funkcyjnymi w pozycji 5. Spektrum tych ugrupowań obejmowało podstawniki elektronodonorowe (metoksyłowe, fenoksyłowe, aminowe, dimetyloaminowe), elektronowyciągające (fluorowe, pentafluorofenyłowe, bromowe), ugrupowania wspomagające przewodnictwo dziurowe (N-difenyloaminowe, N-fenotiazylowe, N-karbazolilowe, 4-(N-difenyloamino)fenyłowe) oraz ugrupowanie POSS o dużej zawadzie sterycznej. W większości przypadków zastosowanie mikrofal jako niekonwencjonalnego źródła ciepła umożliwiło osiągnięcie bardzo wysokich wydajności oczekiwanych produktów w bardzo krótkim czasie. Otrzymane 5-podstawione benzo[h]chinoliny z powodzeniem wykorzystano w syntezie nowych dwurdzeniowych μ -chlorkowych kompleksów Ir(III), które w zoptymalizowanych warunkach uzyskano z bardzo dobrymi wydajnościami. Badania spektroskopowe NMR otrzymanych dimerów przeprowadzone w DMSO-d₆ i ACN-d₃ ujawniły przebieg reakcji chemicznej pomiędzy dimerycznymi związkami koordynacyjnymi, a wymienionymi rozpuszczalnikami koordynującymi. Proces ten zidentyfikowano jako rozszczepienie mostków μ -chlorkowych w kompleksach dwurdzeniowych, prowadzący do utworzenia związków monordzeniowych. Dodatkowych dowodów dostarczyła analiza rentgenostrukturalna wyhodowanych kryształów kompleksów o ogólnym wzorze [Ir(ppy)₂Cl(rozpuszczalnik)]. Zwieńczeniem badań nad procesem rozszczepienia była analiza ESI-MS otrzymanych dimerów, która również potwierdziła przebieg takiego procesu. Ponadto, przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ wartości przyłożonego potencjału deklasteryzującego na uzyskiwane widmo masowe analizowanych dimerów, które w znaczący sposób determinuje interpretację rezultatów. Wnioski wyciągnięte z przeprowadzonych badań pozwoliły na ujawnienie błędu jaki popełnili autorzy pracy opublikowanej w *Journal of American Chemical Society* z 2011 roku, gdyż nieprawidłowo interpretując uzyskane dane spektroskopowe, niewłaściwie przypisali wzór [Ir(ppy)₂(DMSO)₂]PF₆ otrzymanemu związkowi, będącemu przedmiotem tego artykułu.

PODZIĘKOWANIE

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantów UMO-2013/11/B/ST5/01334 oraz UMO-2018/29/N/ST5/02926. Praca została częściowo wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 64.
- [2] A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 261.
- [3] A. Bernanose, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 396.
- [4] H. Kallmann, M. Pope, *J. Chim. Phys.*, 1960, **32**, 300.
- [5] H. Kallmann, M. Pope, *Nature*, 1960, **186**, 31.
- [6] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913.
- [7] Y. Sato, S. Ichinosawa, H. Kanai, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 1998, **4**, 40.
- [8] C. David, M. Piens, G. Geuskens, *Eur. Polym. J.*, 1972, **8**, 1291.
- [9] M. Uchida, Y. Ohmori, C. Morishima, K. Yoshino, *Synth. Met.*, 1993, **57** 4168.
- [10] G. Grem, G. Ledetzky, G. Leising, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 36.
- [11] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539.
- [12] S.R. Tseng, Y.S. Chen, H.F. Meng, H.C. Lai, C.H. Yeh, S.F. Horng, H.H. Liao, C.S. Hsu, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 137.
- [13] Y. Li, J.-Y. Liu, Y.-D. Zhao, Y.-C. Cao, *Mater. Today*, 2017, **20**, 258.
- [14] H. Zhang, X. Sun, S. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1603007.
- [15] S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 788.
- [16] M. Segal, M.A. Baldo, R.J. Holmes, S.R. Forrest, Z.G. Soos, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 075211.
- [17] X. Yang, G. Zhou, W.-Y. Wong, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 8484.
- [18] C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**, 5048.
- [19] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 915.
- [20] D. Zhou, W.-P. To, Y. Kwak, Y. Cho, G. Cheng, G. S. M. Tong, C.-M. Che, *Adv. Sci.*, 2019, **6**, 1802297.
- [21] P.J. Conaghan, C.S.B. Matthews, F. Chotard, S.T.E. Jones, N.C. Greenham, M. Bochmann, D. Credgington, A.S. Romanov, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 1758.
- [22] D. Di, A.S. Romanov, L. Yang, J.M. Richter, J.P.H. Rivett, S. Jones, T.H. Thomas, M.A. Jalebi, R.H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, D. Credgington, *Science*, 2017, **356**, 159.
- [23] J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M.-K. Leung, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 5874.
- [24] Maschen (twórca), LS coupling (obraz cyfrowy), 22 XII 2011 (dzień publikacji), pobrano z https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LS_coupling.svg.
- [25] *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, ed. H. Yersin, John Wiley & Sons: Newark, NJ, 2008.
- [26] B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 1719.
- [27] *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*, ed. E. Zysman-Colman, John Wiley & Sons: Newark, NJ, 2017.
- [28] A. F. Henwood, E. Zysman-Colman, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 807.

- [29] K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 1431.
- [30] T. Sajoto, P.I. Djurovich, A.B. Tamayo, J. Oxgaard, W.A. Goddard, M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9812.
- [31] T.-Y. Li, J. Wu, Z.-G. Wu, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, Y. Pan, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **374**, 55.
- [32] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12971.
- [33] J.M. Fernández-Hernández, J.I. Beltrán, V. Lemaire, M.-D. Gálvez-López, C.-H. Chien, F. Polo, E. Orselli, R. Fröhlich, J. Cornil, L. De Cola, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 1812.
- [34] K.-Y. Lu, H.-H. Chou, C.-H. Hsieh, Y.-H. O. Yang, H.-R. Tsai, H.-Y. Tsai, H.-Y. Tsai, L.-C. Hsu, C.-Y. Chen, I.-C. Chen, C.-H. Cheng, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4933.
- [35] R.J. Holmes, S.R. Forrest, T. Sajoto, A. Tamayo, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 243507.
- [36] J. Lee, H.-F. Chen, T. Batagoda, C. Coburn, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature Mater.*, 2016, **15**, 92.
- [37] M. Nonoyama, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**, 767.
- [38] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 1704.
- [39] I. Takashi, K. Hideo, S. Yoshiro, U. S. Patent Application US2013/203997A1 2013.
- [40] B. Carlson, G. D. Phelan, W. Kaminsky, L. Dalton, X. Jiang, S. Liu, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14162.
- [41] S. Bernhard, X. Gao, G.G. Malliaras, H.D. Abruna, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 433.
- [42] J. Slinker, D. Bernards, P.L. Houston, H.D. Abruna, S. Bernhard, G.G. Malliaras, *Chem. Commun.*, 2003, 2392.
- [43] F.G. Gao, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7426.
- [44] H. Rudmann, S. Shimada, M.F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4918.
- [45] M. Buda, G. Kalyuzhny, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6090.
- [46] S. Bernhard, J.A. Barron, P.L. Houston, H.D. Abruna, J.L. Ruglovsky, X. Gao, G.G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13624.
- [47] P. Revecó, R.H. Schmehl, W.R. Cherry, F.R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4078.
- [48] X. Gong, P.K. Ng, W.K. Chan, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1337.
- [49] P. Spellane, R.J. Watts, A. Vogler, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5633.
- [50] G. Li, Q. Lin, L. Ji, H. Chao, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 7918.
- [51] K.-W. K. Lo, C.-K. Chung, T. K.-M. Lee, L.-H. Lui, K. H.-K. Tsang, N. Zhu, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6886.
- [52] K. K.-W. Lo, D. Ch.-M. Ng, Ch.-K. Chung, *Organometallics*, 2001, **20**, 4999.
- [53] K. K.-W. Lo, A. H.-H. Leung, *Sci. China: Chem.*, 2010, **53**, 2091.
- [54] W. H.-T. Law, L. C.-C. Lee, M.-W. Louie, H.-W. Liu, T. W.-H. Ang, K. K.-W. Lo, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13029.
- [55] T. Hu, L. He, L. Duan, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4206.
- [56] F. Dumur, D. Bertin, D. Gigmes, *Int. J. Nanotechnol.*, 2012, **9**, 377.
- [57] J. Wu, F. Li, Q. Zeng, C. Nie, P. C. Ooi, T. Guo, G. Shan, Z. Su, *Org. Electron.*, 2016, **28**, 314.
- [58] J.D. Slinker, A.A. Gorodetsky, M.S. Lowry, J. Wang, S. Parker, R. Rohl, S. Bernhard, G.G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2763.
- [59] H. Tang, Y. Li, Q. Chen, B. Chen, Q. Qiao, W. Yang, H. Wu, Y. Cao, *Dyes Pigm.*, 2014, **100**, 79.
- [60] F. Dumur, G. Nasr, G. Wantz, C. R. Mayer, E. Dumas, A. Guerlin, F. Miomandre, G. Clavier, D. Bertin, D. Gigmes, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 1683.
- [61] C. Wu, H.-F. Chen, K.-T. Wong, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3133.

- [62] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4304.
- [63] A.B. Tamayo, B.D. Alleyne, P.I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N.N. Ho, R. Bau, M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7377.
- [64] P.J. Hay, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1634.
- [65] D.-F. Huang, T.J. Chow, C.-Y. Wu, S.-S. Sun, S.-H. Tsai, Y.-S. Wen, S. Polosan, T. Tsuboi, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2008, **55**, 439.
- [66] C. Yi, C.-J. Yang, J. Liu, M. Xu, J.-H. Wang, Q.-Y. Cao, X.-C. Gao, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 3493.
- [67] A.F. Rausch, M.E. Thompson, H. Yersin, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 1928.
- [68] Y.K. Radwan, A. Maity, T.S. Teets, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7122.
- [69] R.A. Maya, A. Maity, T.S. Teets, *Organometallics*, 2016, **35**, 2890.
- [70] C. Adachi, R.C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 2082.
- [71] E. Baranoff, B.F.E. Curchod, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 8318.
- [72] J. Frey, B.F.E. Curchod, R. Scopelliti, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 5667.
- [73] I. Grzelak, B. Orwat, I. Kownacki, M. Hoffmann, *J. Mol. Model.*, 2019, **25**, 154.
- [74] C. Zhou, Y. Shi, X. Ding, M. Li, J. Luo, Z. Lu, D. Xiao, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 1171.
- [75] K. Teegardin, J.I. Day, J. Chan, J. Weaver, *Org. Process Res. Dev.*, 2016, **20**, 1156.
- [76] Z.A. Page, B. Narupai, C.W. Pester, R. Bou Zerdan, A. Sokolov, D.S. Laitar, S. Mukhopadhyay, S. Sprague, A.J. McGrath, J.W. Kramer, P. Trefonas, C.J. Hawker, *ACS Cent. Sci.*, 2017, **3**, 654.
- [77] J. Han, K.-M. Tang, S.-C. Cheng, C.-O. Ng, Y.-K. Chun, S.-L. Chan, S.-M. Yiu, M.-K. Tse, V. A. L. Roy, C.-C. Ko, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 786.
- [78] C. Li, H. Wang, J. Shen, B. Tang, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 4283.
- [79] J.-H. Zhu, B.-Z. Tang, K. K.-W. Lo, *Chem. - Eur. J.*, 2019, **25**, 10633.
- [80] M. Velusamy, K.R.J. Thomas, C.-H. Chen, J.T. Lin, J.Y.S. Wen, W.-T. Hsieh, C.-H. Lai, P.-T. Chou, *Dalton Trans.*, 2007, 3025.
- [81] A.S. Ionkin, W.J. Marshall, D.C. Roe, Y. Wang, *Dalton Trans.*, 2006, 2468.
- [82] C.-H. Yang, K.-H. Fang, W.-L. Su, S.-P. Wang, S.-K. Su, I.-W. Sun, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 2767.
- [83] F.-M. Hwang, H.-Y. Chen, P.-S. Chen, C.-S. Liu, Y. Chi, C.-F. Shu, F.-I. Wu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1344.
- [84] S. Sprouse, K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6647.
- [85] S. Soman, G.S. Bindra, A. Paul, R. Groarke, J.C. Manton, F.M. Connaughton, M. Schulz, D. Dini, C. Long, M.T. Pryce, J.G. Vos, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 12678.
- [86] L. Mosca, R.S. Khnayzer, M.S. Lazorski, E.O. Danilov, F.N. Castellano, P. Anzenbacher Jr., *Chem.: Eur. J.*, 2015, **21**, 4056.
- [87] R.V. Kiran, C.F. Hogan, B.D. James, D.V.D. Wilson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**, 4816.
- [88] D. Ramlot, M. Rebarz, L. Volker, M. Ovaere, D. Beljonne, W. Dehaen, L.V. Meervelt, C. Moucheron, A.K.D. Mesmaeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, **2013**, 2031.
- [89] I.R. Laskar, S.-F. Hsu, T.-M. Chen, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1167.
- [90] Y.-T. Huang, T.-H. Chuang, Y.-L. Shu, Y.-C. Kuo, P.-L. Wu, C.-H. Yang, I.-W. Sun, *Organometallics*, 2005, **24**, 6230.
- [91] T.M. Monos, A.C. Sun, R.C. McAtee, J.J. Devery III, C.R.J. Stephenson, *J. Org. Chem.*, 2016, **81**, 6988.
- [92] P. Alam, I.R. Laskar, C. Climent, D. Casanova, P. Alemany, M. Karanam, A.R. Choudhury, J. R. Butcher, *Polyhedron*, 2013, **53**, 286.

- [93] F. Scarpelli, A. Ionescu, L. Ricciardi, P. Plastina, I. Aiello, M. L. Deda, A. Crispini, M. Ghedini, N. Godbert, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 17264.
- [94] C.A. Echeverry-Gonzalez, C.E. Puerto-Galvis, C.H. Borca, M.A. Mosquera, A.F. Luis-Robles, V.V. Kouznetsov, *Org. Chem. Front.*, 2019, **6**, 3374.
- [95] B. Orwat, E. Witkowska, I. Kownacki, M.-J. Oh, M. Hoffmann, M. Kubicki, I. Grzelak, B. Marciniak, I. Głowacki, B. Łuszczynska, G. Wiosna-Salyga, J. Ulański, P. Ledwoń, M. Łapkowski, *Dalton Trans.* 2017, 426, 9210.
- [96] K.K.-W. Lo, D. Ch.-M. Ng, Ch.-K. Chung, *Organometallics*, 2001, **20**, 4999.
- [97] E.A. Plummer, A. van Dijken, J.W. Hofstraat, L. De Cola, K. Brunner, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 281.
- [98] K.K.-W. Lo, J.S.-W. Chan, C.-K. Chung, V.W.-H. Tsang, N. Zhu, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3109.
- [99] M.S. Lowry, W.R. Hudson, R.A. Pascal Jr., S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14129.
- [100] S. Salinas, M. A. Soto-Arriaza, B. Loeb, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2863.
- [101] C. Dragonetti, A. Valore, A. Colombo, S. Righetto, V. Trifiletti, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **388**, 163.
- [102] K. Huang, I. W. Bulik, A. A. Marti, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 11760.
- [103] K.-H. Leung, H.-Z. He, V. P.-Y. Ma, H.-J. Zhong, D. S.-H. Chan, J. Zhou, J.-L. Mergny, C.-H. Leung, D.-L. Ma, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5630.
- [104] D.-L. Ma, L.-J. Liu, K.-H. Leung, Y.-T. Chen, H.-J. Zhong, D. S.-H. Chan, H.-M. D. Wang, C.-H. Leung, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9178.
- [105] H. Ahmad, A. Wragg, W. Cullen, C. Wombwell, A.J.H.M. Meijer, J.A. Thomas, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 3089.
- [106] Z. Wu, J. Mu, Q. Wang, X. Chen, L. Jensen, Ch. Yi, M.-J. Li, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **791**, 175.
- [107] Y. Ohsawa, S. Sprouse, K.A. King, M.K. De Armond, K.W. Hanck, R.J. Watts, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1047.
- [108] A. de la Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 164.
- [109] N. Yoshikawa, Y. Masuda, T. Matsumura-Inoue, *Chem. Lett.*, 2000, **29**, 1206.
- [110] S.L. Van Atta, B.A. Duclos, D.B. Green, *Organometallics*, 2000, **19**, 2397.
- [111] B.I.K. Oxana, V. Kharissova, U.O. Mendez, *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, InTech, 2011, p. 766.
- [112] H. Phetmung, M. Wateh, C. Pakawatchai, *Turk. J. Chem.*, 2012, **36**, 556.
- [113] J. Lhoste, N. Henry, T. Loiseau, F. Abraham, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1525.
- [114] T. Abe, A. Miyazawa, Y. Kawanishi, H. Konno, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2011, **8**, 315.
- [115] J.-R. Li, Z.-L. Xie, B. Hu, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 265.
- [116] E. Witkowska, G. Wiosna-Salyga, I. Głowacki, B. Orwat, M.-J. Oh, I. Kownacki, M. Kubicki, B. Gierczyk, M. Dutkiewicz, P. Cieszko, B. Łuszczynska, J. Ulański, I. Grzelak, M. Hoffmann, P. Ledwoń, M. Łapkowski; *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 8688.
- [117] X. Shen, Y. Zhang, M. Xue, Q. Shen, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 3668.
- [118] R. Dalpozzo, A. De Nino, M. Nardi, B. Russo, A. Procopio, *Synthesis*, 2006, **7**, 1127.
- [119] I. Głowacki, Z. Szamel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, **43**, 295101.
- [120] E. Witkowska, B. Orwat, M.-J. Oh, G. Wiosna-Salyga, I. Głowacki, I. Kownacki, K. Jankowska, M. Kubicki, B. Gierczyk, M. Dutkiewicz, I. Grzelak, M. Hoffmann, J. Nawrocik, G. Krajewski, J. Ulański, P. Ledwoń, M. Łapkowski, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 15671.
- [121] P.-N. Lai, C.H. Brysacz, M.K. Alam, N.A. Ayoub, T.G. Gray, J. Bao, T.S. Teets, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10198.
- [122] B. Orwat, M.-J. Oh, M. Kubicki, I. Kownacki, *Adv. Synth. Catal.*, 2018, **360**, 3331.
- [123] D. Buu-Hoi, C. R. Guettier, *Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1946, **222**, 665.

- [124] Y. Kitahara, M. Mochii, M. Mori, A. Kubo, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 2885.
- [125] W.P. Utermohlen Jr., C.S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 156.
- [126] W.E. Parham, D.C. Egberg, S. Salgar, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 3248.
- [127] C.J. Evoniuk, G. dos Passos Gomes, M. Ly, F.D. White, I.V. Alabugin, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 4265.
- [128] Y. Zhang, M. Wang, P. Li, L. Wang, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 2206.
- [129] Z. Zheng, G. Deng, Y. Liang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 103478.
- [130] D.K. O'Dell, K.M. Nicholas, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6427.
- [131] C.-Z. Luo, P. Gandeepan, Y.-C. Wu, W.-C. Chen, C.-H. Cheng, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 106012.
- [132] H. Lee, C.S. Yi, *Organometallics*, 2016, **35**, 1973.
- [133] A.I. Tochilkin, I.R. Kovel'man, E.P. Prokof'ev, I. N. Gracheva, M. V. Levinskii, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1988, **24**, 892.
- [134] Y. Furusho, A. Tsunoda, T. Aida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1996, **1**, 183.
- [135] P. Dash, M. Janni, S. Peruncheralathan, *Eur. J. Org. Chem.* 2012, **2012**(26), 4914.
- [136] J. Huang, Y. Chen, J. Chan, M.L. Ronk, R.D. Larsen, M.M. Faul, *Synlett*, 2011, **10**, 1419.
- [137] Y. Liu, S. Zhang, *Synlett* 2011, **2**, 268.
- [138] E. Sperotto, J.G. de Vries, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 7366.
- [139] J. Ju, R. Hua, J. Su, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 9364.
- [140] H. Xua, C. Wolf, *Chem. Commun.*, 2009, 3035.
- [141] A. Nobutaka, U. Masatsugu, U. S. Patent Application US2016/190487 A1 2016.
- [142] N. Xia, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 337.
- [143] J. P. Wolfe, J. Ahman, J.P. Sadighi, R.A. Singer, S.L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 6367.
- [144] G.A. Grasa, M.S. Viciu, J. Huang, S.P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 7729.
- [145] X. Huang, S.L. Buchwald, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 3417.
- [146] D.-Y. Lee, J.F. Hartwig, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 1169.
- [147] S. Bhagwanth, A.G. Waterson, G.M. Adjabeng, K.R. Hornberger, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 4634.
- [148] R.A. Green, J.F. Hartwig, *Org. Lett.*, 2014, **16**, 4388.
- [149] P.L. Pickard, T.L. Tolbert, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 4886.
- [150] K.K. Laali, V.J. Gettwert, *J. Fluorine Chem.*, 2001, **107**, 31.
- [151] R.M. Adhikari, D.C. Neckers, B.K. Shah, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 3341.
- [152] G. Schansker, S.Z. Tóth, L. Kovács, A.R. Holzwarth, G. Garab, *Biochim. Biophys. Acta*, 2011, **1807**, 1032.
- [153] J.-Y. Shen, X.-L. Yang, T.-H. Huang, J. T. Lin, T.-H. Ke, L.-Y. Chen, C.-C. Wu, M.-C. P. Yeh, *Adv. Funct. Mater.* 2007, **17**, 983.
- [154] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2051.
- [155] G. Cheng, N.R. Vautravers, R.E. Morrisa, D.J. Cole-Hamilton, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 4662.
- [156] B. Marciniak, J. Guliński, W. Urbaniak, Z.W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation* 1st ed. (Ed.: B. Marciniak), Pergamon Press, Oxford, 1992.
- [157] B. Orwat, M.-J. Oh, M. Zaranek, M. Kubicki, R. Januszewski, I. Kownacki, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 9163.
- [158] W. Tejchman, B. Orwat, I. Korona-Główniak, A. Barbasz, I. Kownacki, G. Latacz, J. Handzlik, E. Żesławska, A. Malm, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 39367.
- [159] E. Baranoff, B.F.E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 215.

- [160] C. Hierlinger, A.K. Pal, F. Stella, T. Lebl, D.B. Cordes, A.M. Z. Slawin, D. Jacquemin, V. Guerschais, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 2023.
- [161] C. Hierlinger, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, D. Jacquemin, V. Guerschais, E. Zysman-Colman. *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 10569.
- [162] Y.-H. Song, Y.-C. Chiu, Y. Chi, Y.-M. Cheng, C.-H. Lai, P.-T. Chou, K.-T. Wong, M.-H. Tsai, C.-C. Wu, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 5423.
- [163] C.-F. Chang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, Y.-C. Chiu, C.-C. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.-H. Chang, C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4542.
- [164] M.S. Lowry, W.R. Hudson, R.A. Pascal, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14129.
- [165] F.O. Garces, K.A. King, R.J. Watts, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3464.
- [166] C. Li, M. Yu, Y. Sun, Y. Wu, C. Huang, F. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11231.
- [167] G.A. Carlson, P.I. Djurovich, R.J. Watts, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4483.
- [168] B. Schmid, F.O. Garces, R.J. Watts, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 9.
- [169] P.-L. T. Boudreault, M.A. Esteruelas, E. Mora, E. Oñate, J.-Y. Tsai, *Organometallics*, 2018, **37**, 3770.
- [170] D.-L. Ma, W.-L. Wong, W.-H. Chung, F.-Y. Chan, P.-K. So, T.-S. Lai, Z.-Y. Zhou, Y.-C. Leung, K.-Y. Wong, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2008, **47**, 3735.
- [171] B.A. Thompson, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 1997, **8**, 1053.
- [172] M.A. Henderson, S. Kwok, J.S. McIndoe, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 2009, **20**, 658.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 grudnia 2020 r.