

STRESZCZENIE

W ostatnich latach obserwujemy dynamiczny rozwój organicznej elektroniki, która dzięki odkryciom i zrozumieniu wielu zjawisk zachodzących na poziomie kwantowym umożliwia otrzymanie obiecujących materiałów opartych na organicznych półprzewodnikach. Materiały te łączą w sobie zalety tworzyw sztucznych (duża odporność mechaniczna, rozpuszczalność oraz możliwość modyfikacji) z przewodnictwem elektrycznym typowym dla metali. Interesujące parametry fizykochemiczne organicznych półprzewodników pozwalają na ich wykorzystanie w wielu dziedzinach techniki, począwszy od elektroniki, diagnostyki medycznej i środowiskowej, skończywszy na medycynie (m.in. elastyczne źródła światła i wyświetlacze szerokokątne, organiczne komórki fotowoltaiczne, drukowane obwody scalone, biosensory, leki nowej generacji). W bliskiej perspektywie nowe osiągnięcia mogą być pomocne w rozwoju organicznych diod LED pracujących z falami o wysokiej energii, np. w zakresie światła zielonego i niebieskiego.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie metodami chemii kwantowej, dotychczas nieodnotowanych w literaturze światowej, koordynacyjnych związków irydu(III) stabilizowanych *C,N*-, *C,P*- oraz *C,C*- cyklometalowanymi ligandami aromatycznymi. Określenie ich struktury, właściwości fotofizycznych oraz fotochemicznych, w kontekście dalszych zastosowań w roli efektywnych emiterów dla organicznych diod elektroluminescencyjnych. Zbadany został również wpływ izomerii *fac-mer* na właściwości badanych kompleksów irydu(III).

W pracy przebadano cztery grupy kompleksów, które zostały wcześniej zsyntetyzowane i równolegle były prowadzone badania eksperymentalne. Pierwszą grupę stanowiły jonowe kompleksy irydu(III) typu $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+ \text{A}^-$, drugą grupą związków były bis(benzo[h]chinolinowe) kompleksy Ir(III) o ogólnym wzorze $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$ z β -

ketoiminowymi ligandami zawierającymi różne fluorowane ugrupowania N-arylowe, trzecią grupą były kompleksy facjalne i meridialne Ir(III) typu $[\text{Ir}(5\text{-R-bzq})_3]$, czwartą grupą były bis(benzo[h]chinolinowe) kompleks Ir(III) o ogólnym wzorze $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{R}^1\text{C}(=\text{NR}^2)\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{R}^1)]$ ze zmodyfikowanym pomocniczym ligandem β -ketoiminowym.

W pierwszej części swoich badań przeanalizowałam kompleksy jonowe zawierające benzo[h]chinolinę, będącą pochodną 2-fenylpirydyny powszechnie stosowanej w kompleksowaniu irydu(III)¹. Kompleksy $\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{acac})$ oraz $\text{Ir}(\text{bzq})_3$, o emisji w obszarze zielonym (~550nm) stały się punktem wyjścia do przestrajania emisji w całym zakresie światła widzialnego. Podstawowym kryterium według, którego dokonano wyboru grup ligandów były ich właściwości elektronowe, a w szczególności tendencja do wytwarzania silnego pola oddziaływującego na orbitale d metalu, którego wartość decyduje o wielkości przerwy energetycznej pomiędzy poziomami HOMO-LUMO, odpowiadającej za barwę emitowanego światła. Kompleksy wybrane do badań w swojej strukturze zawierają 2 ligandy C,N-cyklometalujące oraz jeden N,N- donujący ligand, np. 2,2'-bipirydyna, 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyna, 6,6'-dimetylo-2,2'-bipirydyna, 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydyna, 2,2'-bischinolina, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenylo-1,10-fenantrolina, 2,9-dimetylo-4,7-difenylo-1,10-fenantrolina oraz benzo[i]dipirydo[3,2-a:2',3'-c]fenazyne. Przeprowadziłam wstępne obliczenia parametrów geometrycznych (t.j. odległości atomów, długości wiązań, kąty) stosując kwantowo-chemiczne metody DFT. Badania wykazały, że otrzymane przeze mnie struktury zbliżone były do struktur krystalicznych, rozbieżność między wynikami była niska ca. 2%. Następnie, skoncentrowałam się na wyznaczeniu przerwy energetycznej $[E_g]$ pomiędzy najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym (ang. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) i najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), tzw. HOMO- LUMO gap, która jest dobrym przybliżeniem energii potrzebnej do przejścia na wyższy stan elektronowy. W celu otrzymania wiarygodnych

wyników, badania zostały przeprowadzone przy pomocy różnych funkcjonałów (tj. B3LYP, WB97XD oraz M06), szczególnie polecanych do obliczeń związków metaloorganicznych opisanych w literaturze. Otrzymane wartości E_g odbiegały od wyników eksperymentalnych, co skutkowało niskim współczynnikiem korelacji dla wszystkich wymienionych metod. Problem ten udało się przezwyciężyć dzięki zaproponowaniu metody ONIOM jako narzędzia do obliczeń dla związków kompleksowych irydu(III). W tym przypadku układ został podzielony na warstwy obliczeniowe, co umożliwiło zastosowanie różnych poziomów obliczeniowych dla poszczególnych grup atomów. Dzięki zastosowanej metodzie otrzymałam wyższy współczynnik korelacji oraz wartości HOMO-LUMO gap mieszczące się w zakresie 1.83 eV – 2.3 eV. Badania wykazały, że modyfikacja pomocniczego liganda wpływa znacząco na położenie orbitali LUMO, jak i HOMO, co prowadzi do zmiany wartości E_g . Największe różnice zaobserwowano w przypadku kompleksu zawierającego ligand pomocniczy 2,2'-bichinolinę, dla którego wartość E_g była znacząco niższa od pozostałych kompleksów. Dodatkowo została zbadany potencjał oksydacyjny badanych związków, a otrzymane wyniki wykazały korelację na poziomie 90 % z wynikami eksperymentalnymi.

W kolejnej części moich badań skupiłam swoją uwagę na 6 nowych bis(benzo[h]chinolino)-ketoiminowych kompleksach zawierających różne fluorowane ugrupowania N-arylowe.² Wstępnie zoptymalizowałam struktury geometryczne badanych kompleksów w stanie podstawowym S_0 , a wyznaczone parametry geometryczne oraz odpowiadające im wartości eksperymentalne porównałam ze sobą. Dla wszystkich omawianych kompleksów irydu(III) o konfiguracji elektronowej d^6 badania potwierdziły geometrię oktaedryczną. Obliczone wartości teoretyczne tj. długości wiązań oraz kątów dwuściennych okazały się bliskie wartościom eksperymentalnym. W dalszej części badań przeanalizowałam wpływ orientacji atomów fluoru w pierścieniu fenyłowym, w celu wskazania bardziej korzystnej energetycznie struktury. Badania wykazały, że różnice energii między

konformerami są bardzo małe, co sugeruje że obie struktury mogą być obserwowane w mieszaninie konformerów. Analogicznie do poprzedniej pracy wykonałam analizę orbitali molekularnych wyznaczając wartości energii orbitali HOMO i LUMO. Dokładna analiza pokazała, że wyznaczone wartości przerwy energetycznej dobrze korelowały z wartościami eksperymentalnymi, otrzymałam współczynnik korelacji na poziomie 90%. Badania potwierdziły również, że wpływ podstawienia fluorem na właściwości kompleksów irydu(III) zwiększa się wraz z rosnącą liczbą atomów fluoru w cząsteczce. Najsilniejszy efekt zaobserwowano dla kompleksów z czterema lub pięcioma atomami fluoru podstawionymi w pierścieniu fenylovym liganda pomocniczego.

Trzecia część pracy została poświęcona kompleksom homoleptycznym irydu(III) zawierającym podstawione benzo[h]inoliny ($R = H, F, OPh, NMe_2, C_6F_5$ oraz $p-C_6H_4-NPh_2$).³ Skupiłam głównie swoją uwagę na wpływie izomerii facjalnej i meridialnej na właściwości kompleksów. Zbadałam, która forma związku jest bardziej korzystna energetycznie, a co za tym idzie tworzy bardziej trwały kompleks. Dla badanych izomerów obliczyłam populację konformerów w mieszaninie. Obliczenia wykazały, że dla kompleksów irydu(III) najbardziej korzystne energetycznie struktury otrzymywane są gdy trzy ligandy zgrupowane są na narożach tworzących jedną ze ścian oktaedru. We wszystkich przebadanych strukturach forma facjalna kompleksu ma niższą energię o około 9 kcal/mol od jej formy meridialnej. Dane te pozwoliły zaoszczędzić czas i koszty badań eksperymentalnych oraz skoncentrować się na odpowiedniej grupie związków. Analiza orbitali molekularnych pokazała, że energia HOMO dla izomeru meridialnego jest wyższa niż dla izomeru facjalnego, natomiast energia LUMO jest porównywalna, co w konsekwencji prowadzi do większej E_g kompleksów *fac*-[Ir(5-R-bzq)₃] niż odpowiadającym im kompleksów *mer*-[Ir(5-R-bzq)₃]. Uzyskane wyniki pokazały również, że zmiana podstawnika w ligandzie cyklometalowanym nie wpływa na parametry geometryczne kompleksu, natomiast znacznie wpływa na poziomy energii HOMO-LUMO.

Dodatkowo wykonałam obliczenia przesunięć chemicznych widm H^1 NMR, które pomogły w interpretacji wyników eksperymentalnych (np. widmo $[Ir(bzq)_3]$).

W ostatnim etapie badań przeprowadziłam obliczenia dla nowych kompleksów bisbenzo[h]chinolinowych Ir(III) ze zmodyfikowanym pomocniczym ligandem β -ketoiminowym. Analogicznie do poprzednich prac, wykonałam szereg wstępnych badań w celu wyznaczenia najbardziej korzystnych energetycznie geometrii cząsteczek. Porównania wyników obliczeń i eksperymentów otrzymanych za pomocą woltamperometrii cyklicznej pokazały dobrą zgodność. Obliczenia sugerują, że w przypadku badanych kompleksów LUMO koncentruje się na ligandach cyklometalujących. Tylko dla kompleksów z grupą nitrową LUMO są zlokalizowane głównie na pomocniczym ligandzie, podczas gdy LUMO+1 jest przypisany ligandom cyklometalującym. Wykonane obliczenia są zgodne z trendami obserwowanymi w doświadczeniach elektrochemicznych, wskazując na silny wpływ rozszerzony przez grupę nitrową na energię LUMO badanych kompleksów.