

## **Stabilne rodniki organiczne zdolne do aktywowanej termicznie opóźnionej fluorescencji – materiały wielofunkcyjne do zastosowań optoelektronicznych**

Rodniki organiczne to specyficzna klasa związków chemicznych, w których występuje co najmniej jeden niesparowany elektron. Stanowią one niezwykle pożądane materiały ze względu na swoje unikatowe właściwości spektroskopowe, zwłaszcza absorpcję i emisję promieniowania w zakresie ultrafioletu, widzialnym i podczerwieni (UV-Vis-NIR). Obecność niesparowanego elektronu rodzi jednak problemy ze stabilnością i zwiększa reaktywność takich związków, co znacząco ogranicza możliwości ich wykorzystania w projektowaniu nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych, takich jak diody OLED czy organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OSCs). Z drugiej strony to właśnie niesparowany elektron odpowiada za dobre przewodnictwo oraz stwarza możliwości do tworzenia pierwszych komputerów kwantowych i magnesów molekularnych. Dlatego niezwykle istotnym wyzwaniem dla współczesnej chemii materiałowej jest opracowanie strategii projektowania stabilnych organicznych rodników.

Związki organiczne, które wykazują luminescencję, są szeroko rozpowszechnione zarówno w przyrodzie jak i w codziennym życiu. Zjawisko to polega na emisji promieniowania w wyniku uwolnienia nadmiaru energii, która została wcześniej zaabsorbowana, i przebiega z wykorzystaniem różnych mechanizmów. Klasyczna fluorescencja (PF – *prompt fluorescence*) jest najczęściej spotykaną formą luminescencji, jednak jej ograniczenia związane ze statystycznym rozkładem spinu elektronów podczas wzbudzenia doprowadziły do konieczności poszukiwań innych mechanizmów emisji promieniowania. Jednym z nich jest termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF). Fenomen ten wykorzystuje możliwość konwersji elektronów w stanie wzbudzonym – ekscytonów – pomiędzy dwoma stanami multipletowości – stanem singletowym i trypletowym, co otwiera drogę do osiągnięcia 100% wydajności emisji. Aby molekula wykazywała TADF, musi nie być płaska, co związane jest z lokalizacją gęstości elektronowej poziomów HOMO i LUMO w różnych miejscach cząsteczki. Implikuje to duże rozmiary tego typu struktur i umożliwia wykorzystanie ich w celu kontroli oddziaływań w fazie stałej. Jednocześnie prowadzi jednak do ograniczenia możliwości przesunięcia maksimum absorpcji i emisji w kierunku fal czerwonych i podczerwonych.

Proponowane rozwiązanie zakłada stworzenie hybrydowego szkieletu molekularnego, łączącego jednostkę wykazującą PF lub TADF z rodnikiem. Pierwsza z podjednostek zapewni stabilizację centrum rodnikowego i umożliwi dostrojenie odpowiedzi optycznej. Z kolei włączenie rodnika do układu wpłynie na znaczne zwiększenie wydajności fluorescencji i przewodnictwa. Otrzymany zestaw hybrydowych związków typu PF/TADF-rodnik pozwoli na określenie, jak poszczególne modyfikacje strukturalne obu podjednostek wpływają na zmiany obserwowanych właściwości i reaktywność. W tym celu wykorzystane zostaną standardowe metody analityczne, takie jak spektroskopia NMR/EPR, spektroskopia UV-Vis-NIR czy fluorymetria. Na podstawie tych wstępnych badań w roztworach wybrane zostaną najbardziej obiecujące materiały rodnikowe, które następnie zostaną poddane bardziej specjalistycznym pomiarom, wykorzystującym związki w stanie stałym. Takie eksperymenty obejmują przede wszystkim czasowo-rozdzielczą spektroskopię emisyjną, spektroskopię transmisyjną oraz pomiary rentgenograficzne. W ostatnim etapie badane układy rodnikowe zostaną wykorzystane do budowy prototypowych urządzeń optoelektronicznych wybranych na podstawie charakterystyki spektroskopowej.

Zaproponowana koncepcja pozwoli na otrzymanie wielofunkcyjnych materiałów do zastosowania w najnowocześniejszych urządzeniach optoelektronicznych. Rozwój tej dziedziny związany jest ściśle z poszukiwaniem alternatywnych rozwiązań dotyczących źródeł światła (np. OLED), jak również rozsądniejszego gospodarowania zasobami energetycznymi ze szczególnym uwzględnieniem odnawialnych źródeł energii (np. energii słonecznej). Dlatego tak ważnym aktualnie zadaniem jest poszukiwanie nowych, nieszablonowych rozwiązań polepszających w dalszej perspektywie zarówno komfort życia, jak i troskę o środowisko.