

Streszczenie

Praca doktorska pod tytułem: „Cyklometalowane i etynyłowe kompleksy irydu(III) i platyny(II) - synteza i właściwości fotofizyczne” jest poświęcona syntezie i badaniu właściwości fizykochemicznych (elektronowych, absorpcyjnych i luminescencyjnych) etynyłowych i cyklometalowanych kompleksów irydu(III) i platyny(II). Otrzymane związki można podzielić na trzy grupy: bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III), aryloetynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) oraz aryloetynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II).

W pierwszej grupie związków otrzymano pięć nieopisanych do tej pory w literaturze heteroleptycznych (kationowych i obojętnych), bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III), w których ligandami CN cyklometalującymi były: (2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-fenylchinolinian (**q-bt-Ph**) i 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylocholinian (**q-bt-Me**). Rolę ligandów pomocniczych w tych kompleksach pełniły: acetyloacetonian (**acac**) i 2-pirydynokarboksylan (**pic**) w kompleksach obojętnych oraz 1,10-fenantrolina (**phen**) i 2,2'-bipirydyna (**bpy**) w kompleksach kationowych. Otrzymane bis-cyklometalowane kompleksy irydu(III) absorbują światło w bardzo szerokim zakresie - od 270 do 536 nm, przy czym kationowe kompleksy (z ligandami **bpy** i **phen**) wykazują absorpcję w węższym zakresie niż obojętne. Wszystkie otrzymane związki emitują światło w roztworze CH₂Cl₂ przy około 700 nm.

W ramach pracy otrzymano następujące prekursory ligandów NCN cyklometalujących i aryloetynyłowych: 1,3-bis(pirydyn-2-ylo)benzen (**pir-fen**), 2,4-difluoro-1,5-bis(pirydyn-2-ylo)benzen (**pir-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis[4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyn-2-ylo]benzen (**pir-OAlk-fen-F2**), 2,4-difluoro-1,5-bis(benzotiazol-2-ylo)benzen (**bz-fen-F2**), 5-etynylo-2,2'-bitiofen (**bt**), 9,9-dibutylo-2-etynylofluoren (**fl**) oraz N-butylo-3-etynylokarbazol (**kb**). Zsyntezowane prekursory (obu w/w ligandów) posłużyły do syntezy kolejnych dwóch grup związków irydu(III) i platyny(II).

Drugą grupą docelowych kompleksów były aryloetynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy irydu(III) o wzorze ogólnym [Ir(NCN)(ppy)(C≡C-Ar)]. Otrzymano cztery tego typu kompleksy - **Ir-1 - Ir-4**, które absorbują światło w zakresie od 237 do 451 nm, natomiast emitują światło w roztworze o długości fali od 406 do 560 nm. Obecność liganda pirydynowego w cyklometalowanych kompleksach irydu(III) (**Ir-1**, **Ir-2**) powoduje emisję światła o krótszych falach i znacznie krótszych czasach zaniku luminescencji w porównaniu do kompleksów z ligandem benzotiazolowym - **Ir-3**, **Ir-4**. Emisja w kompleksach **Ir-2 - Ir-4** zachodzi z wymieszanych stanów LC i MLCT. Dla wszystkich związków (oprócz **Ir-3**) maksimum emisji w ciele stałym jest batochromowo przesunięte w stosunku do wartości maksimum emisji w roztworze. Kompleksy te emitują światło w ciele stałym w zakresie od 504 do 579 nm.

Trzecią grupą otrzymanych kompleksów były aryloetynyłowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II) o wzorze ogólnym [Pt(NCN)(C≡C-Ar)]. Otrzymano 10 nieopisanych do tej pory w literaturze aryloetynyłowych kompleksów platyny(II) oraz dwa nowe, chlorkowe NCN cyklometalowane kompleksy platyny(II). Etynyłowe kompleksy platyny(II) - **Pt-1 - Pt-10** absorbują światło w zakresie od 280 do 440 nm, a emitują (w roztworze) od 413 do 580 nm. Odnotowano znaczne zmiany w długości fali emitowanego światła w zależności od charakteru podstawników w ligandzie NCN cyklometalującym. Subtelna struktura widm luminescencyjnych przy zróżnicowanych czasach zaniku luminescencji dla kompleksów **Pt-1 - Pt-10** świadczy o emisji z wymieszanych stanów wzbudzonych LC i MLCT. Emisja w ciele stałym dla aryloetynyłowych NCN cyklometalowanych kompleksów platyny (oprócz jednego związku) zachodzi ze wzbudzonego stanu tzw. excimeru, stąd jest ona mocno przesunięta batochromowo (590 - 630 nm) w stosunku do emisji w roztworze. Wszystkie otrzymane w pracy związki zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ¹H NMR, ¹³C NMR oraz za pomocą wysokorozdzielczej spektroskopii mas (HRMS). Obliczenia kwantowo-mechaniczne pomogły skorelować właściwości fotofizyczne związków z ich strukturą chemiczną.

mgr inż. Grażyna Szafraniec-Gorol

Promotor pracy: prof. zw. dr hab. inż. Stanisław Krompiec

Promotor pomocniczy: dr Piotr Lodowski