

Abstract in Polish

Rozwój organicznych materiałów elektronicznych w dużym stopniu zależy od możliwości projektowania i syntezy nowych struktur molekularnych o regulowanych właściwościach optoelektronowych. Moje badania łączą syntetyczną chemię organiczną z chemią materiałową, koncentrując się na sprzężonych fluoroforach donorowo-akceptorowych (D-A) należących do grupy skondensowanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i heteroaromatycznych, które są wielokrotnie funkcjonalizowane w celu zastosowań związanych z emisją światła. W trakcie studiów doktoranckich opracowałem nowe strategie syntezy, zbadałem podstawowe zależności między strukturą a właściwościami oraz stworzyłem platformy projektowania molekularnego, które umożliwiają wysoką wydajność emisji i kontrolowane zachowanie fotofizyczne. Odkryłem również różne zjawiska zachodzące w tych układach, takie jak wygaszanie spowodowane agregacją (ACQ), emisja indukowana agregacją (AIE) i transfer ładunku spowodowany skreconym wewnątrzcząsteczkowym transferem ładunku (TICT). Przedstawiona rozprawa jest częścią szeroko zakrojonego projektu mającego na celu opracowanie nowej klasy wielopodstawionych pochodnych antracenu otrzymanych w wyniku cyklizacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera (F-C-B). Głównym celem tej pracy było opracowanie nowych dróg syntezy funkcjonalizacji antracenu, przede wszystkim na peryferyjnych pierścieniach, oraz zbadanie właściwości fotofizycznych, chemicznych i elektrochemicznych syntetyzowanych pochodnych. Związki takie wykazały wysoką wydajność kwantową fluorescencji, znaczną fotostabilność i unikalne właściwości elektronowe.

Część niniejszej rozprawy poświęcona wynikom i dyskusji skupia się na syntezie wielopodstawionych pochodnych antracenu zawierających grupy difenylofosforylową, jej pochodne tio- i seleno, a także grupy dietoksyfosforylowe, co doprowadziło do kilku istotnych wniosków. Część ta pomaga również zrozumieć właściwości elektronowe i optyczne antracenu i wyższych acenów poprzez strategiczne włączenie podstawników fosforowych. Począwszy od sekcji 3.1, która skupia się na trzystopniowej syntezie 10-(difenilofosforylo)antracenu w jednym naczyniu reakcyjnym, poprzez przegrupowanie C-O-P do C-P(=O), a następnie cyklizację *fosfo*-F-C-B. Strategia ta umożliwiła wprowadzenie grup fosforowych wyciągających elektrony w łagodnych warunkach i zapewniła dostęp do pochodnych antracenu o wysokiej wydajności fotoluminescencji wynoszącej do 95% w roztworze i > 95% w stanie stałym oraz regulowanych właściwościach emisyjnych. Wyniki tych badań zostały opublikowane w *J. Org. Chem.* 2025, 90, 13, 4580–4590. W innym projekcie opublikowanym w *Angewandte Chemie Int.Ed.* 2025, e202508168, (sekcja 3.3), przyczyniłem się do syntezy i charakterystyki (hetero)acenu podstawionego fosforem i odpowiednich substratów poprzez cyklizację *fosfo*-F-C-B. Krótki przegląd tych wyników przedstawiono w sekcjach 3.1 i 3.3, a szczegółowe informacje można znaleźć w załączonych publikacjach.

Uzyskane w sekcji 3.1 pochodne antracenu, podstawione w pozycji 7 bromem, wykorzystano do dalszego rozszerzenia syntezy bardziej π -sprzężonych pochodnych antracenu. Zastosowano reakcję krzyżowego sprzęgania Sonogashiry w celu wprowadzenia różnych podstawników oddających i pobierających elektrony poprzez wiązania fenyloetynowe w pozycji 7 antracenu (sekcja 3.2). W wyniku tych prac uzyskano serię 10-(difenilofosforylo)-7-(fenyloetynylo)antracenu, które wykazywały właściwości fotofizyczne wyraźnie zależne od rozpuszczalnika, w szczególności zjawisko TICT w związkach zawierających grupy dimetyloaminową i dicyjanowinyłową. Przeprowadzono szczegółową charakterystykę otrzymanych pochodnych 10-(difenilofosforylo)-7-(fenyloetynylo)antracenu metodami spektroskopowymi (absorpcja UV-Vis, emisja fluorescencji, wydajność kwantowa) i

elektrochemicznymi (cykliczna voltamperometria). Manuskrypt zawierający te wyniki jest przygotowywany do publikacji.

Ostatnia część niniejszej rozprawy dotyczy izomerów *orto*-pozycyjnych, pochodnych antracenu i karbazolu zawierających estrowe grupy fosfonianowe (sekcja 3.4). Związki te zostały zsyntetyzowane w ramach trzyetapowej strategii obejmującej kluczową cyklizację *fosfo*-F-C-B, a następnie post-funkcjonalizację poprzez reakcje kondensacji Knoevenagela i sprzęgania Sonogashiry w celu wprowadzenia grup etynylowych i dicyjanowinyłowej do nowych post-funkcjonalizowanych izomerów *orto*-pozycyjnych (sekcja 3.5). Badania te wykazały, w jaki sposób niewielkie zmiany w topologii podstawienia mogą radykalnie zmienić zachowanie fluorescencji, wydajność kwantową i potencjały redoks. Co ważne, niektóre izomery wykazywały wydajność kwantową przekraczającą 90% i umożliwiały precyzyjną kontrolę poziomów energii HOMO-LUMO. Wyniki pierwszej części badań są obecnie poddawane procesowi recenzji, natomiast manuskrypty kolejnych badań są w trakcie przygotowywania do złożenia.