



**Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**Nowa klasa zakrzywionych, policyklicznych
węglowodorów aromatycznych opartych na
cyklazynie do zastosowań w urządzeniach
optoelektronicznych**

mgr Jakub Albert Wagner

Monotematyczny cykl publikacji wraz z komentarzem przedstawiony Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie w celu uzyskania stopnia naukowego doktora.

Promotor: Dr hab. Marcin Lindner

Warszawa 2026

'If I have seen further than others, it is by standing upon the shoulders of giants'

~Isaac Newton

Podziękowania

To jest bez wątpienia moja ulubiona część tej rozprawy, ponieważ mam w życiu wyjątkowe szczęście do ludzi, którzy mnie otaczają i nieczęsto okazję, żeby wszystkim razem podziękować. Będzie długo i będę mieszał języki...

W pierwszej kolejności pragnę z całego serca podziękować mojemu promotorowi i mentorowi, **Dr. hab. Marcinowi Lindnerowi**. Dziękuję za to, że od samego początku do końca naszej współpracy wierzyłeś we mnie bardziej, niż ja sam w siebie, oraz za stworzenie swobodnego, a zarazem bezpiecznego środowiska do rozwoju naukowego. Dziękuję za Twój (czasem niezrozumiały dla mnie) entuzjizm, nieustającą motywację, która potrafiła pchnąć do przodu nawet najbardziej odporne projekty oraz za TYSIĄCE wiadomości głosowych. Podziwiam Twoją naukową intuicję, głowę zawsze pełną pomysłów oraz sypanie strukturami i reakcjami jak z rękawa. Twoje wsparcie i zaufanie były dla mnie bezcenne.

Bardzo dziękuję **Profesorowi Danielowi Gryko** za umożliwienie mi realizacji doktoratu w IChO PAN i objęcie formalnej opieki nad moją rozprawą, a także za otwartość na konsultacje naukowe oraz tworzenie sprzyjających warunków do rozwoju w Instytucie.

Serdecznie dziękuję **Dr. inż. Krzysiovi Bartkowskiemu**, mojemu najlepszemu kompanowi z labu - za świetne towarzystwo, cierpliwe wysłuchiwanie moich codziennych pomysłów i życiowych filozofii. Dziękuję za mnóstwo cennych rad chemicznych oraz technicznych, które mogłem od Ciebie podpatrzeć, za skrupulatne poprawki w niniejszej pracy oraz za wymowny wzrok, który nie raz powstrzymał mnie przed głupimi pomysłami.

Wspaniałym post-docom z zespołu Xb – **Dr. Magdzie Grzelak**, **Dr. Oli Wierzbie** i **Dr. Maciejowi Jeleckiemu**. Bardzo dziękuję za to, że zawsze mogłem na Was liczyć w kwestiach naukowych, a także za ogromną życzliwość i nieocenione wsparcie, które okazywaliście mi również poza pracą.

Jestem również bardzo wdzięczny studentom, z którymi miałem okazję bezpośrednio współpracować – **Józkowi Witkowskiemu**, **Markowi Tolsdorfowi**, **ś. p. Wojtkowi Derkowskiemu** oraz **Wiktorii Zieńkowskiej**. Jestem Wam wdzięczny za zaangażowanie, świetną atmosferę oraz za to, że podczas wspólnej pracy w laboratorium mogliśmy uczyć się od siebie nawzajem.

Swoje podziękowania kieruję również do **zespołów badawczych Prof. Przemysława Daty**, **Prof. Adama Kubasa** oraz **Prof. Daniela Prochowicza**. Dziękuję za owocną, interdyscyplinarną współpracę oraz nadanie opisanym tutaj projektom głębszego wymiaru i wartości naukowej.

Bardzo dziękuję **Prof. Sebastianowi Stecko** za pomoc oraz możliwość korzystania z reaktora mikrofalowego i HPLC, co bardzo pomogło w realizacji tej rozprawy, oraz **Dr. Beatce Gatlik** za nieocenioną pomoc na samym starcie i ułatwienie mi wejścia w doktorancki świat.

I would also like to express my gratitude to the **research groups of Prof. Eli Zysman-Colman, Prof. Seth Marder, and Prof. Paul Blom**. Thank you for welcoming me with such open arms during my research stays; these international experiences have profoundly contributed to both my personal and professional growth.

Huge thanks to the whole **Team Xb (Lindner group)** especially **Prof. Zbigniew Wróbel, Dr. Ula Klimczak, Dr. Sukhvinder Dhiman, Martyna Kotowska, Karolina Kęska, Bartek Kamiński**, as well as all current and previous members. Thank you for the great atmosphere, your everyday support, and for simply being a wonderful, growing team to be a part of.

I would also like to extend my thanks to all the members and **staff of the IOC PAS**. Thank you for every smile, every short conversation in the corridors, and for making these past few years a whole lot brighter.

Ogromne podziękowania należą się moim Przyjaciołom i Znajomym: **Mojej Kochanej VIP loży (Oliwii, Karolinie, Marcie i Przemkowi z ich rodzinkami), Adamowi, Arkowi, Krysi, Rafałowi, Matiemu**, also big thanks to **Marianna and Johnny**. Dziękuję Wam, że byliście obok, za Wasze wsparcie, cierpliwość i za bycie moją niezawodną odskocznią do normalności.

Z całego serca dziękuję również mojej Rodzinie: **Babci Helence, Cioci Marylce, ś.p. Cioci Gosi, Wujkowi Zbyszkwowi, Wujkowi Jurkowi, Michasi, Kasi, Adamowi, Jasiowi, rodzinie Kuberów i Gramenzów**. Dziękuję Wam za nieustanne dopingowanie, ciepłe słowa, wsparcie na każdym kroku oraz za akceptowanie moich wyborów.

Na sam koniec zostawiłem Tych najważniejszych. Moim **wspaniałym Rodzicom – Iwonce i Tadeuszowi – i najukochańszej Siostrze Adzie** chciałbym podziękować najmocniej, dedykując im tę pracę. To u Was od zawsze mam największe wsparcie i bezpieczną przystań. Dziękuję, że jesteście przy mnie bez względu na wszystko i mogę się z Wami dzielić tym, co radosne, i tym, co trudne.

**Badania opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały
wykonane w ramach następujących grantów:**



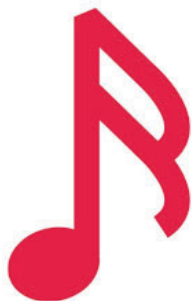
N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I



SONATA 14 – Dr hab. Marcin Lindner

Modularne, policykliczne węglowodory aromatyczne oparte na cyklazynach: nowe materiały do zastosowań optoelektronicznych

2018/31/D/ST5/00426



PRELUDIUM 21

N-policykliczne węglowodory aromatyczne z wbudowanymi kompleksami diaza-BF₂ - przełomowe emiterzy NIR TADF

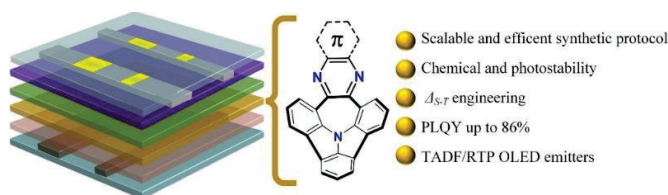
2022/45/N/ST4/00913

Spis treści

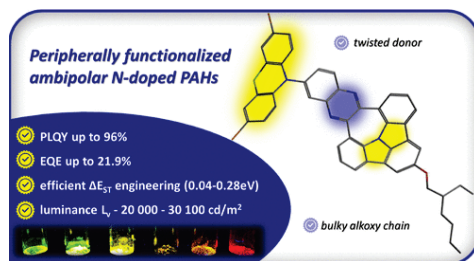
I.	Spis publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej	1
II.	Spis publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej	3
III.	Udział w konferencjach i stażach naukowych	5
IV.	Wykaz skrótów	7
V.	Streszczenie w języku polskim.....	11
VI.	Abstract in English	13
VII.	Wstęp popularno-naukowy	15
VIII.	Przewodnik po rozprawie doktorskiej	19
1.	Założenia i cel pracy.....	19
2.	Metodologia badań i oceny wyników	21
3.	Część literaturowa	27
3.1.	Wprowadzenie	27
3.2.	Policykliczne węglowodory aromatyczne jako ‘nanografeny’	27
3.3.	Domieszkowane heteroatomami i zakrzywione PAHs	31
3.4.	Ewolucja emiterów OLED	40
3.5.	Emitery TADF	44
3.6.	Niedomieszkowane HTMs w ogniwach perowskitowych	53
4.	Badania własne.....	59
4.1.	Modelowy układ D-A oparty na cyklazynie	59
4.2.	Architektura D-A-D i rozwiązanie problemu rozpuszczalności	64
4.3.	Materiały HTM: rozszerzenie potencjału aplikacyjnego.....	69
IX.	Podsumowanie	73
X.	Bibliografia	75
XI.	Publikacje oryginalne	
XII.	Oświadczenia współautorów	

I. Spis publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

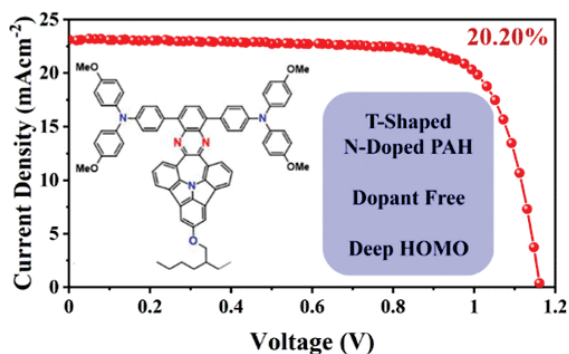
- 1) **J. Wagner**, P. Zimmermann Crocomo, M. A. Kochman, A. Kubas, P. Data, M. Lindner; Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61, **2022**, e202202232, HOT PAPER, wyróżniona w 'Synfacts'.
IF₂₀₂₄ (JCR) = 16.9



- 2) **J. Wagner**, D. Kumar, M. A. Kochman, T. Gryber, M. Grzelak, A. Kubas, P. Data, and M. Lindner; Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15, 31, **2023**, 37728–37740.
IF₂₀₂₄ (JCR) = 8.2



- 3) **J. Wagner**, R. D. Chavan, J. Kruszyńska, M. Ans, A. Mahapatra, N. Mrkyvkova, P. Siffalovic, P. Yadav, M. Ebic, S. Akin, A. Kubas, M. Lindner, D. Prochowicz; T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 47, **2024**, 64940–64950.
IF₂₀₂₄ (JCR) = 8.2



II. Spis publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej

- 1) D. Szelaąg, J. S. Cyniak, J. Ażgin, **J. Wagner**, M. Lindner, W. Wróblewski A. Kasprzak; Metal cations recognition by bowl-shaped N-pyrrolic polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chem. Comm.*, 60, **2024**, 10488-10491, wyróżniona okładką.
IF₂₀₂₄ (JCR) = 4.2
- 2) W. Derkowski, D. Kumar, T. Gryber, **J. Wagner**, M. Morawiak, M. A. Kochman, A. Kubas, P. Data, M. Lindner; V-shaped donor-acceptor organic emitters. A new approach towards efficient TADF OLED devices; *Chem Comm.*, 59, **2023**, 2815-2818.
IF₂₀₂₄ (JCR) = 4.2
- 3) R. Kusy, M. Lindner, **J. Wagner**, K. Grela; Ligand-to-metal ratio controls stereoselectivity: Highly functional-group-tolerant, iridium-based, (E)-selective alkyne transfer semihydrogenation; *Chem Catalysis*, 2(6), **2022**, 1346-1361, wyróżniona okładką.
IF₂₀₂₄ (JCR) = 11.6
- 4) K. Masłowska-Jarzyna, M. L. Korczak, **J. A. Wagner**, M. J. Chmielewski; Carbazole-Based Colorimetric Anion Sensors; *Molecules*, 26(11), **2021**, 3205.
IF₂₀₂₄ (JCR) = 4.6

III. Udział w konferencjach i stażach naukowych

Stáže naukowe:

- 1) 3-Miesięczny staż badawczy w grupie Prof. P. Bloma w Instytucie Polimerowym Maxa Plancka w Moguncji w Niemczech. Stypendium MSCA GHOST, 06/2025 – 09/2025.
- 2) 6-Miesięczny staż badawczy w grupie Prof. S. Mardera na Uniwersytecie Colorado Boulder. Stypendium Fundacji Kościuszkowskiej, 10/2024 – 03/2025.
- 3) Dwa 1-miesięczne staże badawcze w grupie Prof. E. Zysman-Colmana na Uniwersytecie St Andrews w Wielkiej Brytanii. Program NAWA Ster, 01/2023, 05/2024.

Konferencje i wydarzenia naukowe:

- 1) 74. Spotkanie z Laureatami Nagrody Nobla w Lindau, Niemcy, 07/2025.
- 2) Beilstein Organic Chemistry Symposium, Organic Semiconductor Materials: Challenges and Opportunities, Frankfurt, Niemcy, 09/2025. Plakat i krótkie wystąpienie: *Electronically versatile N-PAH platform: from TADF emitters to hole-transport materials*.
- 3) 20th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Toronto, Kanada, 08/2024. Plakat: *The evolution of optoelectronically multi-tasking N-PAH core*.
- 4) Kuźnia Młodych Talentów, Akademia Młodych uczonych PAN, Jabłonna, 09/2023. Wystąpienie: *Organiczne układy policykliczne jako wydajne emitery OLED trzeciej generacji*. Nagroda za najlepszą prezentację ustną.
- 5) Curo- π 5, The International Symposium on Curved Organic π -Molecules and Materials, Praga, Czechy, 07/2023. Plakat: *Red to NIR light emitting N-doped PAHs*.
- 6) XVI Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, 06/2023. Wystąpienie: *Policykliczne węglowodory aromatyczne oparte na szkielecie cyklazyn jako wydajne emitery TADF OLED*. Nagroda za najlepszą prezentację ustną.
- 7) 8th EuChemS Chemistry Congress, Lizbona, Portugalia, 08/2022. Plakat: *N-doped concave PAHs with fused donor-acceptor structure for high-performance OLEDs and tunable emission mechanisms*.

IV. Wykaz skrótów

ACID – metoda wizualizacji i ilościowego opisu prądów indukowanych polem magnetycznym w cząsteczkach, stosowana do analizy (anty)aromatyczności (ang. *Anisotropy of the Induced Current Density*)

ACQ – wygaszanie emisji spowodowane agregacją (ang. *Aggregation-Caused Quenching*)

AIE – emisja indukowana agregacją (ang. *Aggregation-Induced Emission*)

Bottom-up – podejście do syntezy PAHsów, polega na sprzęganiu mniejszych podjednostek w większe systemy

CBP – 4,4'-bis(karbazol-9-ilo)bifenyl

CT – transfer ładunku (ang. *Charge Transfer*)

D-A, D-A-D – architektura układu donor-akceptor oraz donor-akceptor-donor

DCM - dichlorometan

DFT – teoria funkcjonału gęstości; metoda kwantowo-chemiczna opisująca układy wieloelektronowe przez gęstość elektronową zamiast funkcji falowej (ang. *Density Functional Theory*)

EQE – zewnętrzna sprawność kwantowa (ang. *External Quantum Efficiency*)

ETM – materiał (warstwa) transportujący elektrony (ang. *Electron Transport Material*)

FWHM – szerokość połówkowa pasma emisji (ang. *Full Width at Half Maximum*)

HOMO – najwyższy zajęty orbital molekularny (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*)

ICSS – izopowierzchnia ekranowania chemicznego (ang. *Iso-chemical Shielding Surface*)

INVEST – odwrócona przerwa energetyczna singlet-tryplet (ang. *Inverted Singlet-Triplet Energy Gap*)

IQE – wewnętrzna sprawność kwantowa (ang. *Internal Quantum Efficiency*)

ISC – przejście międzysystemowe (ang. *Intersystem Crossing*)

LE – stan lokalnie wzbudzony (ang. *Locally Excited*)

LEEC – elektroluminescencyjne ogniwo elektrochemiczne (ang. *Light-emitting electrochemical cell*)

LiTFSI – bis(trifluorometanosulfonylo)imidek litu

LR-CT – transfer ładunku dalekiego zasięgu (ang. *Long-Range Charge Transfer*)

LUMO – najniższy niezajęty orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MR-TADF – wielorezonansowa termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (ang. *Multi-Resonance TADF*)

N-PAH – policykliczny węglowodór aromatyczny domieszkowany azotem (ang. *Nitrogen-doped PAH*)

NICS – niezależne od jądra przesunięcie chemiczne (ang. *Nucleus-Independent Chemical Shift*)

OFET – organiczny tranzystor polowy (ang. *Organic field-effect transistor*)

OLED – organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. *Organic Light Emitting Diode*)

OPV – organiczne ogniwo fotowoltaiczne (ang. *Organic Photovoltaic*)

PAH – policykliczny węglowodór aromatyczny (ang. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*)

PCE – wydajność konwersji energii (ang. *Power Conversion Efficiency*)

POAV – wektor osi orbitalu p (ang. *p-orbital axis vector*)

PSC – perowskitowe ogniwo słoneczne (ang. *Perovskite Solar Cell*)

RISC – odwrócone przejście międzysystemowe (ang. *Reverse Intersystem Crossing*)

ROM-RCM – metateza z otwarciem i zamknięciem pierścienia (ang. *Ring-Opening Metathesis – Ring-Closing Metathesis*)

RTP – fosforescencja w temperaturze pokojowej (ang. *Room Temperature Phosphorescence*)

SOC – sprzężenie spinowo-orbitalne (ang. *spin-orbit coupling*)

SR-CT – transfer ładunku krótkiego zasięgu (ang. *Short-Range Charge Transfer*)

STM – skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. *Scanning Tunneling Microscopy*)

TADF – termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (ang. *Thermally Activated Delayed Fluorescence*)

^tBu – grupa *tert*-butylowa

TD-DFT - DFT zależna od czasu, służąca do opisu stanów wzbudzonych, widm elektronowych i dynamiki procesów fotoindukowanych (ang. *Time-Dependent Density Functional Theory*)

Top-down – przejście od większych układów do pojedynczych warstw w syntezie PAHs

TR-EPR – spektroskopia paramagnetycznego rezonansu elektronowego z rozdzielczością czasową (ang. *Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance*)

TSCT – transfer ładunku przez przestrzeń (ang. *Through-Space Charge Transfer*)

TTA – anihilacja tryplet-tryplet (ang. *Triplet-Triplet Annihilation*)

V. Streszczenie w języku polskim

Współczesna elektronika organiczna, mimo gwałtownego rozwoju, wciąż mierzy się z fundamentalnymi ograniczeniami strukturalnymi klasycznych układów aromatycznych. Tradycyjne, płaskie policykliczne węglowodory aromatyczne (PAHs) wykazują silną tendencję do agregacji typu π - π , co w fazie stałej prowadzi do znaczącego spadku wydajności luminescencji. Niniejsza rozprawa doktorska prezentuje przełomowe podejście do tego problemu, opierając się na precyzyjnym projektowaniu i syntezie nowej klasy zakrzywionych N-domieszkowanych układów PAHs o kształcie miski. Wykorzystując unikalny układ pierścieni 5-7-5, stworzyłem domieszkowaną azotem platformę molekularną, która wykazuje wklęsłą geometrię rdzenia, skutecznie eliminując oddziaływanie π - π i otwierając drogę do uzyskania wysokich wydajności w urządzeniach.

Kluczowym elementem inżynierii molekularnej było wykorzystanie siedmiocłonowego pierścienia jako antyaromatycznego separatora orbitali HOMO-LUMO. Efektem tego jest zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej singlet-tryplet (ΔE_{ST}), co sprzyja mechanizmowi termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF). Opracowałem w pełni skalowalną, relatywnie prostą strategię syntetyczną, w wyniku której uzyskałem 14 stabilnych chemicznie i termicznie emiterów typu donor-akceptor (D-A), zróżnicowanych przez modyfikację fragmentu akceptorowego.

Wyniki badań fotofizycznych ujawniły wysoki potencjał opracowanych struktur, pozwalając na uzyskanie przestrajalnego mechanizmu emisji TADF/RTP (fosforescencja w temperaturze pokojowej) w odpowiednich matrycach. Prototypowe urządzenia OLED wykazały maksymalnie 12% zewnętrznej wydajności kwantowej EQE, co było jednym z najlepszych wyników literaturowych wśród zakrzywionych N-PAHs. Poprzez przejście od układów D-A do, wzbogaconych o zewnętrzny fragment donorowy, układów D-A-D, osiągnęliśmy istotny wzrost EQE do 21,9%. Jednocześnie uzyskaliśmy rekordowe wartości luminancji (do 30 100 cd/m²) oraz batochromowe przesunięcie emisji. W emiterach D-A-D zastosowałem łańcuch O-alkilowy poprawiający rozpuszczalność, który poprzez charakter elektronodonorowy planaryzował układ cykliczny, co nie zaburzyło jednak emisji TADF.

Opracowany rdzeń cyklazynowy zastosowaliśmy również w perowskitowych ogniwach słonecznych (PSC). Zsyntetyzowałem serię niedomieszkowanych materiałów transportujących dziury (HTM) sfunkcjonalizowanych bocznie o kształcie litery T. Nowatorskie układy N-PAHs pozwoliły na uzyskanie sprawności konwersji mocy (PCE) na poziomie 20,39%, przewyższając wyniki powszechnie stosowanego w tym celu materiału oraz wykazując pożądaną dla ochrony perowskitu wysoką hydrofobowość.

Projekty te miały na celu uważną analizę modyfikacji strukturalnych oraz ich wpływu na właściwości fotofizyczne, a otrzymane wyniki mogą stanowić kompleksowy przewodnik po projektowaniu nowoczesnych, wielozadaniowych organicznych materiałów optoelektronicznych.

VI. Abstract in English

Despite rapid development, modern organic electronics still faces fundamental structural limitations associated with classical aromatic systems. Traditional, planar polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) exhibit a strong propensity for π - π stacking, which leads to a significant decrease in photoluminescence efficiency in the solid state. This doctoral dissertation presents a breakthrough approach to this problem, based on the precise molecular design and synthesis of a novel class of curved, bowl-shaped, N-doped PAH systems. Utilizing a unique 5-7-5 ring system, a N-doped molecular platform was established which adopts a concave core geometry, effectively suppressing π -stacking and paving the way for high efficiencies in devices.

A key element of the molecular engineering strategy involved utilizing a seven-membered ring as an antiaromatic spacer to decouple the HOMO and LUMO orbitals. This effectively minimizes the singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}), thereby promoting the thermally activated delayed fluorescence (TADF) mechanism. I developed a fully scalable, relatively straightforward synthetic route, yielding 14 chemically and thermally stable donor-acceptor (D-A) emitters, electronically diversified by varying the acceptor moiety.

Photophysical investigations revealed the high potential of the developed structures, enabling a tunable TADF/RTP (room-temperature phosphorescence) emission mechanism within appropriate host matrices. Prototype OLED devices achieved a maximum external quantum efficiency (EQE) of 12%, which represented one of the highest values reported in the literature for curved N-PAHs. By transitioning from D-A systems to donor-augmented D-A-D architectures, a substantial increase in EQE to 21.9% was achieved. Concurrently, record-high luminance values (up to 30,100 cd/m²) were recorded, accompanied by a bathochromic shift in emission. In the D-A-D emitters, an O-alkyl chain was implemented to improve solubility; owing to its electron-donating character, it flattened the polycyclic system without disrupting the TADF emission.

The developed cyclizine-based core was further applied in perovskite solar cells (PSCs). Through peripheral functionalization, a series of T-shaped, dopant-free hole-transporting materials (HTMs) was synthesized. These novel N-PAH systems enabled a power conversion efficiency (PCE) of 20.39%, outperforming the commonly used reference material, featuring the desired hydrophobicity for perovskite protection.

These projects aimed to carefully analyze structural modifications and their impact on photophysical properties, and the results obtained can serve as a comprehensive guide for designing modern, versatile organic optoelectronic materials.

'If you can't explain something to a first year student, then you haven't really understood'

~Richard P. Feynman

VII. Wstęp popularno-naukowy

Światło, cząsteczki i sztuka projektowania materii

Odważnie założę, że osoba czytająca niniejszy wstęp ma w zasięgu swojego wzroku smartfon lub ekran komputera. We współczesnym świecie są to urządzenia tak powszechne, że na pierwszy rzut oka rzadko dostrzegamy ich działanie, choć towarzyszą nam niemal nieustannie. Zwykle nie zastanawiamy się nad tym, że za obrazem na ekranie telefonu, jasnością telewizora, efektywnością panelu słonecznego czy trwałością nowoczesnych urządzeń elektronicznych stoją pojedyncze cząsteczki - starannie zaprojektowane i otrzymane z myślą o pełnieniu określonej funkcji.

Jednym z najbardziej fascynujących zjawisk, jakie towarzyszą oddziaływaniu światła z materią, jest emisja światła. Dla człowieka światło jest czymś naturalnym i oczywistym: pozwala widzieć, orientować się w przestrzeni, odbierać barwy i kształty. Z perspektywy chemii i fizyki stanowi ono jednak konsekwencję bardzo subtelnych procesów zachodzących na poziomie elektronów. Kiedy cząsteczka otrzymuje energię (na przykład w postaci światła lub impulsu elektrycznego) jej elektrony mogą zostać wzbudzone do stanów o wyższej energii. Gdy następnie powracają do stanu podstawowego, część tej energii może zostać oddana w postaci fotonu, czyli kwantu światła. Właśnie ten proces leży u podstaw działania wielu materiałów optoelektronicznych.

Nie każda cząsteczka emituje światło z podobną efektywnością. W rzeczywistości znaczna część dostarczonej energii jest tracona w postaci ciepła lub innych procesów towarzyszących. Z tego względu jednym z podstawowych wyzwań współczesnej chemii organicznej, ukierunkowanej na tworzenie nowych materiałów, jest projektowanie struktur cząsteczek w taki sposób, aby energia była wykorzystywana w możliwie najefektywniejszy sposób. Innymi słowy, by cząsteczka nie tylko istniała i była stabilna, ale by pełniła swoje funkcje w sposób wydajny, przewidywalny i użyteczny technologicznie.

W tym miejscu chemia przestaje być jedynie nauką o związkach, a staje się również sztuką świadomego kształtowania materii. Zmiana położenia jednego atomu, wprowadzenie dodatkowego pierścienia, zakrzywienie cząsteczki albo wymiana atomu w odpowiednim (na przykład węgla na azot) - wszystkie te, pozornie drobne, modyfikacje mogą prowadzić do bardzo istotnych różnic w zachowaniu materiału. Zmiany te mogą wpływać na barwę emitowanego światła, jego intensywność, trwałość oraz zdolność do transportu ładunku elektrycznego. W konsekwencji decydują o tym, czy dany związek pozostanie jedynie interesującą strukturą narysowaną na papierze, czy może być wykorzystany w nowoczesnym urządzeniu.

Przedmiotem niniejszej pracy są właśnie takie cząsteczki - złożone układy policykliczne (wielopierścieniowe), których struktura została wzbogacona o atomy azotu i świadomie odkształcona tak, aby nadać jej pożądane właściwości. Szczególne znaczenie ma tutaj

krzywizna szkieletu molekularnego. Większość klasycznych układów węglowych jest płaska, tymczasem cząsteczki o budowie zakrzywionej zachowują się inaczej zarówno jako molekuly, jak i w kontakcie z sąsiednimi cząsteczkami. Ta geometryczna subtelność przekłada się na ich właściwości elektronowe, fizyczne oraz na sposób, w jaki organizują się w materiale.

Można zatem powiedzieć, że moja rozprawa, poza syntezą nowych związków chemicznych, dotyka również bardziej ogólnego problemu: w jaki sposób kształt cząsteczki wpływa na jej właściwości w obszarze materiałów funkcjonalnych? Odpowiedź na to pytanie ma znaczenie zarówno poznawcze, jak i praktyczne. Pozwala bowiem lepiej rozumieć zależności między strukturą a właściwościami materiałów organicznych, a jednocześnie przybliża nas do opracowania nowych rozwiązań dla elektroniki przyszłości - wydajniejszej, energooszczędnej i przyjaznej środowisku.

Z tej perspektywy laboratorium chemiczne jest miejscem, w którym otrzymuje się nowe związki, a także projektuje zjawiska: emisję światła, transport ładunku elektrycznego, odpowiedź materiału na pole elektryczne czy promieniowanie. To właśnie ta możliwość przechodzenia od abstrakcyjnego pomysłu do realnie działającej cząsteczki stanowi jedną z najpiękniejszych cech chemii. A jednocześnie jest osią, wokół której zbudowana została moja praca.



Kolorowe oblicze chemii organicznej. Wizualne efekty nowo otrzymanych związków pod wpływem promieniowania UV.

VIII. Przewodnik po rozprawie doktorskiej

1. Założenia i cel pracy

Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, synteza oraz szczegółowa charakterystyka nowej klasy zakrzywionych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych domieszkowanych azotem (N-PAHs), opartych na rdzeniu cyklazyny. Podstawowa hipoteza badawcza, którą poddałem weryfikacji, zakładała, że świadome wprowadzenie ujemnej krzywizny Gaussa do szkieletu aromatycznego pozwala na pokonanie ograniczeń limitujących wydajność płaskich materiałów organicznych w optoelektronice, takich jak skłonność do agregacji (π -stacking) oraz związane z tym wygaszanie emisji w ciele stałym.

Projekt zakładał, że wykorzystanie unikalnego układu pierścieni 5-7-5, w którym siedmioczłonowy pierścień dibenzo[b,f]azepiny sąsiaduje z dwoma pierścieniami pięcioczłonowymi, pozwoli na wyindukowanie geometrii o kształcie miski (*aza-buckybowls*). Istotnym elementem tego podejścia było wykorzystanie siedmioczłonowego pierścienia jako bariery antyaromatycznej, modyfikującej rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce. Z punktu widzenia syntezy nadrzędnym celem było uzyskanie fizycznej separacji orbitali granicznych (HOMO i LUMO) pomiędzy fragmentem donorowym a akceptorowym. Taki zabieg jest skorelowany z minimalizacją szerokości przerwy energetycznej singlet-tryplet (ΔE_{ST}), konieczną do umożliwienia mechanizmu opóźnionej fluorescencji (TADF).

W pierwszym etapie skupiłem się na opracowaniu i optymalizacji syntezy prowadzącej do pożądanego prekursora diketonowego. Założeniem tej części pracy było wykazanie, że poprzez ukierunkowaną funkcjonalizację rdzenia fragmentami akceptorowymi możliwa jest precyzyjna regulacja właściwości fotofizycznych. Celem było dowiedzenie, że zaplanowana modyfikacja strukturalna pozwala na sterowanie mechanizmami luminescencji otrzymanych emiterów typu donor-akceptor (D-A) - od TADF, przez fosforescencję w temperaturze pokojowej (RTP), po współistnienie obu tych mechanizmów.

Kolejne zadanie badawcze dotyczyło rozwiązania problemów technologicznych, charakterystycznych dla rozbudowanych układów N-PAHs, jakimi są słaba rozpuszczalność i trudne procesowanie. W związku z tym założyłem, że wprowadzenie rozgałęzionych łańcuchów O-alkilowych poprawi potencjał aplikacyjny materiałów oraz wzmocni donorowość rdzenia poprzez efekt indukcyjny. Ponadto, cząsteczki zostały wzbogacone o pomocniczy donor zewnętrzny, tworząc układy typu donor-akceptor-donor (D-A-D). Intencją tej modyfikacji było zbadanie wpływu siły charakteru donorowego wprowadzanych amin aromatycznych na separację orbitali HOMO-LUMO oraz na przesunięcie pasma emisji w stronę światła czerwonego. Te parametry wraz ze skróceniem czasu życia stanów wzbudzonych miały fundamentalne znaczenie dla optymalizacji

emiterów pod kątem wykorzystania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED).

Zwieńczeniem koncepcji naukowej dotyczącej nowych cyklicznych było wykazanie wszechstronności opracowanego rdzenia pod kątem wykorzystania w urządzeniach innych niż OLED. W tym celu przeprowadziłem funkcjonalizację boczną, generującą układ o geometrii T-kształtnej (*T-shaped*). Postawiłem hipotezę, że rozmieszczenie podstawników bogatych w elektrony w tych pozycjach w dwóch wariantach - bezpośrednio i z mostkiem fenylowym - pozwoli na manipulowanie głębokością misy oraz sposobem upakowania przestrzennego cząsteczek w fazie stałej. Kończącym założeniem było wyjście poza ramy wydajnej emisji i przetestowanie potencjału tych układów w roli niedomieszkowanych materiałów transportujących dziury (HTMs). Projekt miał na celu wykazanie, że unikalna architektura, stabilność oraz brak podatnych na degradację domieszek umożliwi poprawę wydajności i stabilności operacyjnej organicznych ogniw perowskitowych (PSCs).

W ujęciu holistycznym, zrealizowane zadania badawcze miały na celu pogłębienie fundamentalnej wiedzy o zależnościach pomiędzy geometrią trójwymiarowej, zakrzywionej cząsteczki a jej docelową funkcją w zaawansowanych urządzeniach organicznej elektroniki.

2. Metodologia badań i oceny wyników

Realizacja celów niniejszej pracy wymagała współdziałania kilku metod z pogranicza dziedzin chemii i fizyki: syntezy organicznej, analizy strukturalnej, obliczeń kwantowochemicznych, pomiarów fotofizycznych oraz testów urządzeń. W przypadku zakrzywionych N-PAHs^A o potencjalnym zastosowaniu w urządzeniach OLED i PSC potwierdzenie ich struktury jest niewystarczające. Musi zostać ono uzupełnione przez ilościowe określenie, w jaki sposób geometria szkieletu, rozkład gęstości elektronowej, lokalna aromatyczność, charakter stanów wzbudzonych oraz upakowanie w ciele stałym przekładają się na mierzalne parametry funkcjonalne, takie jak wydajność kwantowa fotoluminescencji (PLQY), różnica energii poziomów singlet-tryplet (ΔE_{ST}), zewnętrzna wydajność kwantowa OLED (EQE) czy wydajność konwersji mocy w ogniach perowskitowych (PCE). W pracy przyjąłem, że potencjał aplikacyjny projektowanych materiałów może być oceniany na podstawie zestawienia powiązanych parametrów strukturalnych, elektronowych, fotofizycznych i urządzeńowych. W praktyce oznacza to, że pojedyncza wielkość, na przykład wysoka PLQY albo mała ΔE_{ST} nie jest pełnym kryterium stosowalności.

Potwierdzenie struktury i ocena czystości

Pierwszym etapem oceny każdego otrzymanego związku było jednoznaczne potwierdzenie jego struktury oraz odpowiednie oczyszczenie. W przypadku konstruowania urządzeń optoelektronicznych nawet śladowe zanieczyszczenia mogą wpływać na obniżenie wydajności, zaburzenie transportu lub stabilności warstwy. Podstawowym narzędziem identyfikacji była **spektroskopia NMR**, obejmująca widma ¹H, ¹³C oraz techniki dwuwymiarowe. W większości przypadków analiza przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia była wystarczająca do przypisania sygnałów i potwierdzenia budowy związków. Jednak w sytuacjach ograniczonej rozpuszczalności konieczne były techniki dwuwymiarowe NMR: HSQC i HMBC, pozwalające na korelację protonów z atomami węgla i poprawne przypisanie sygnałów w silnie skoniugowanym układzie π . Dodatkowo skład cząsteczkowy potwierdzałem metodą wysokorozdzielczej spektrometrii mas (**HRMS**), która umożliwiała zweryfikowanie masy molekularnej i składu elementarnego. W jednej z prac zastosowałem też wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC), traktując ją jako końcowy wskaźnik jakości materiału przed implementacją w urządzeniu. Dla emiterów wykorzystywanych w cienkich warstwach czystość typowo powinna przekraczać 99%.

^A Z uwagi na angielskie pochodzenie skrótów: PAH, N-PAH, OLED, HTM, PSC postanowiłem nie poddawać ich deklinacji w niniejszej rozprawie. W przypadku liczby mnogiej dodawałem „s” do skrótów.

Parametry strukturalne i geometryczne

Jednym z podstawowych zagadnień tej pracy jest wpływ zakrzywienia szkieletu na właściwości badanych N-PAHs. Z tego względu wymagane było przyjęcie ilościowych parametrów opisujących stopień odchylenia cząsteczki od płaszczyzny. Posługuję się tutaj przede wszystkim głębokością misy oraz kątem POAV.

Głębokość misy rozumiem jako odległość pomiędzy centralnym atomem lub punktem rdzenia a płaszczyzną wyznaczoną przez wybrane atomy obwodu, najczęściej peryferyjnych pierścieni aromatycznych. Ten parametr jest intuicyjną miarą stopnia zakrzywienia układu. Im większa głębokość misy, tym silniejsza nieplanarność szkieletu. Jest to parametr porównawczy poszczególnych pochodnych w obrębie jednej rodziny związków.

Drugim istotnym parametrem jest **kąt POAV** (ang. *π -orbital axis vector*), stosowany jako ilościowa miara piramidalizacji atomów o hybrydyzacji sp^2 . Dla idealnie płaskich struktur aromatycznych ten kąt jest bliski zeru, a jego wzrost wskazuje na wzrastające odkształcenie i naprężenie szkieletu. W badanych układach POAV jest użyteczny jako parametr komplementarny do głębokości misy. Głębokość opisuje geometrię całej cząsteczki, a POAV pozwala określić lokalny stopień deformacji konkretnych atomów, w tym atomu azotu.

Kolejnym elementem charakterystyki strukturalnej była **analiza upakowania w kryształach** na podstawie analizy rentgenograficznej pojedynczego kryształu. Tutaj skupiałem się na odległości między sąsiednimi cząsteczkami, wzajemnej orientacji cząsteczek, a także długości konkretnych wiązań między atomami. W przypadku badanych emiterów informacje te były istotne dla oceny ryzyka wygaszania agregacyjnego, a dla materiałów transportujących dziury (HTM) ważna była możliwość komunikacji międzycząsteczkowej w ciele stałym.

Obliczenia kwantowochemiczne i opis struktury elektronowej

Obliczenia kwantowochemiczne, realizowane przez grupę Prof. A. Kubasa w pierwszej kolejności umożliwiały interpretację obserwowanych eksperymentalnie właściwości strukturalnych i fotofizycznych. Z drugiej zaś strony, stanowiły narzędzie projektowe, które pozwalało przewidywać wpływ modyfikacji strukturalnych na położenie poziomów energetycznych, charakter mechanizmu wzbudzenia oraz separację orbitali granicznych. Do analizy stanów podstawowych i wzbudzonych wykorzystane były obliczenia DFT oraz TD-DFT, a w niektórych przypadkach metody bardziej zaawansowane, takie jak ADC(2), gdy konieczne było dokładniejsze odtworzenie energii stanów singletowych i trypletowych.

Jedną z ważniejszych informacji uzyskanych obliczeń była **analiza orbitali granicznych**. W pracy przyjmuję praktyczne, funkcjonalne rozumienie pojęć donor i akceptor. Donor to fragment cząsteczki, który w największym stopniu wnosi wkład do orbitalu HOMO i ułatwia

oddanie gęstości elektronowej. Z kolei na fragmencie akceptorowym lokalizuje się przede wszystkim orbital LUMO i stabilizuje gęstość elektronową po wzbudzeniu lub redukcji. W układach D-A sprowadza się to zwykle do podziału na fragmenty bogate w elektrony (w mojej pracy głównie aminy aromatyczne) - donory - oraz ubogie w elektrony części rdzenia aromatycznego - akceptory. Ten podział nie polega jedynie na intuicji strukturalnej, lecz przede wszystkim na rozkładzie poziomów energetycznych HOMO i LUMO, rodzaju mechanizmu wzbudzenia oraz zmianie potencjałów redoks.

Pod kątem TADF korzystny rozkład orbitali granicznych ogranicza nakładanie HOMO i LUMO, bez całkowitego ich rozdzielania. Zbyt silna separacja przestrzenna może sprzyjać obniżeniu ΔE_{ST} , ale jednocześnie obniżyć prawdopodobieństwo przejścia promienistego. Z kolei zbyt duże nakładanie orbitali granicznych zwykle zwiększa ΔE_{ST} i utrudnia efektywne RISC. Największy potencjał mają zatem układy zachowujące efektywny rozdział ładunku.

W analizie struktury elektronowej istotną rolę odgrywały pojęcia **aromatyczności** i **antyaromatyczności**. W dalszej części pracy traktuję je przede wszystkim jako narzędzia opisu zależności struktura-właściwości. Aromatyczność wiąże z lokalną stabilizacją fragmentu układu π , natomiast antyaromatyczność z jego lokalną destabilizacją. W złożonych N-PAHs odnoszę te pojęcia głównie do pojedynczych pierścieni, opisując ich wpływ na rozkład gęstości elektronowej, lokalizację orbitali granicznych oraz właściwości fotofizyczne całej cząsteczki. Do ilościowego opisu tych zjawisk grupa Prof. A Kubasa wykorzystwała wskaźniki takie jak NICS, ICSS i ACID.

Parametry fotofizyczne

Ocena materiałów emisyjnych opierała się na zestawie parametrów fotofizycznych, wyznaczanych we współpracy z grupą Prof. P. Daty. Podstawowym była wydajność kwantowa fotoluminescencji (**PLQY**), określająca, jaka część pochłoniętej energii zostaje wyemitowana w postaci światła. Parametr ten pozwala na bezpośrednie śledzenie sprawności fotofizycznej pod wpływem oddziaływań międzycząsteczkowych po przejściu do makroskopowej skali cienkiego filmu.

Drugim kluczowym parametrem była różnica energii singlet-tryplet, ΔE_{ST} . Niska wartość tej wielkości jest warunkiem koniecznym dla efektywnego procesu RISC, a zatem dla obserwacji TADF. W praktyce wartości poniżej ok. 0,2 eV traktuję jako sprzyjające aktywacji TADF, choć nie jest to kryterium limitujące.

Dodatkową miarą wskazującą na mechanizm emisji był stosunek **DF/PF**, czyli udział fluorescencji opóźnionej względem fluorescencji natychmiastowej. Wysokie wartości tego parametru informują o istotnym wkładzie procesów wykorzystujących ekscytany trypletowe. Ten parametr interpretowany jest łącznie z wartościami ΔE_{ST} , czasami życia stanów wzbudzonych oraz parametrami urządzeń.

W przypadku emiterów z pierwszej publikacji¹ istotne było również rozróżnienie pomiędzy TADF i RTP w ciele stałym. W takich sytuacjach znaczenie miały czasy życia emisji, ich zależność od temperatury oraz wpływ matrycy.

Parametry urządzeniowe OLED

Dla emiterów testowanych w urządzeniach OLED najważniejszym miernikiem jakości materiału była zewnętrzna wydajność kwantowa (**EQE**). Ten parametr pokazuje, jaka część „wstrzykniętych” ładunków zostaje ostatecznie przekształcona w emitowane fotony wychodzące z urządzenia. Jest to najbardziej praktyczna miara powodzenia wdrożenia materiału.

Drugim, powiązaniem parametrem był *roll-off EQE*, czyli spadek sprawności urządzenia wraz ze wzrostem jasności. Jest to miara stabilności operacyjnej i pośredni wskaźnik kinetyki procesów w stanie wzbudzenia. Niski *roll-off* oznacza zwykle, że materiał dobrze radzi sobie przy wysokich gęstościach ekscytonów i jest mniej podatny na procesy anihilacji singlet-tryplet i tryplet-tryplet. Z tego względu materiał, który osiąga najwyższą EQE_{max} , nie zawsze jest „najlepszy”. Kluczowe jest połączenie wysokiej wydajności z nieznacznym spadkiem parametrów przy wzroście luminancji.

Dodatkowymi aspektami, które brałem pod uwagę były: maksymalna **luminancja** (miara jasności), barwa emisji oraz korelacja parametrów OLED z budową cząsteczki. W pracy porównywałem prostsze układy D-A z bardziej rozbudowanymi D-A-D, co pozwoliło określić wpływ dodania motywu donorowego na wyżej wymienione parametry.

Parametry materiałów HTM w PSC

W przypadku zastosowania w fotowoltaice zestaw parametrów oceny był odmienny niż dla OLED, choć nadal sprowadzał się do łączenia danych strukturalnych, elektronowych i urządzeniowych. Pierwszym warunkiem była zgodność poziomów energetycznych z warstwą perowskitu, w szczególności odpowiednio położony HOMO umożliwiający sprawną ekstrakcję dziur oraz wystarczająco wysoka energia poziomu LUMO ograniczająca transport elektronów.

Najważniejszym parametrem sprawności urządzenia była wydajność konwersji mocy (**PCE**). Jednak, podobnie jak w przypadku EQE nie jest to jedyne kryterium jakości materiału. O stosowalności HTM decydują również napięcie obwodu otwartego, gęstość prądu zwarcowego, współczynnik wypełnienia oraz stabilność pracy PCE w czasie.

Dodatkowym, istotnym parametrem była **hydrofobowość** warstwy, oceniana na podstawie kąta zwilżania. Wysoka hydrofobowość wskazuje, że powierzchnia HTM może lepiej ograniczać dostęp wilgoci do warstwy perowskitu, w konsekwencji poprawiając trwałość urządzenia.

Zastosowanie modeli językowych sztucznej inteligencji w przygotowaniu rozprawy

W pracy nad niniejszą rozprawą świadomie korzystałem z powszechnie dostępnych narzędzi sztucznej inteligencji (AI), testując je oraz traktując jako wsparcie redakcyjne i techniczne. W różnym stopniu korzystałem z trzech narzędzi:

1. *ChatGPT (OpenAI)* posłużył mi do poprawy płynności narracji oraz korekty językowej i stylistycznej tekstu.
2. *Perplexity AI* wykorzystywałem do szybszego przeszukiwania baz literaturowych i poszerzania zbioru cytowanych publikacji.
3. *Gemini* oraz *NotebookLM (Google)* pomagały mi w systematyzacji wiedzy i organizacji wielu źródeł literaturowych.

Nie używałem narzędzi AI do generowania grafik. Wszystkie schematy i rysunki przygotowałem samodzielnie w programach *ChemDraw*, *Mercury*, *Origin* i *MS PowerPoint*. W dwóch przypadkach w części dotyczącej badań własnych skopiowałem grafikę przygotowaną wcześniej na potrzeby publikacji (zaznaczone w opisie). Nie wykorzystywałem narzędzi AI także w samej pracy badawczej, ponieważ w okresie jej prowadzenia nie były jeszcze dostępne.

Oświadczam, że jestem odpowiedzialny za wszelkie treści merytoryczne, interpretację wyników i wnioski naukowe w niniejszej rozprawie, a każdy element wygenerowany z pomocą AI poddawałem weryfikacji.

3. Część literaturowa

3.1. Wprowadzenie

W przeglądzie literaturowym niniejszej rozprawy przedstawiam systematyczną ewolucję struktur aromatycznych, rozpoczynając od teoretycznych modeli sieci węglowych po bardziej zaawansowane układy pracujące w konkretnych urządzeniach optoelektronicznych. Stopniowo opisuję architektury o zwiększonej złożoności, finalnie dochodząc do rdzenia cyklazynowego jako platformy badawczej.

W podrozdziałach 3.2 i 3.3 koncentruję się na fundamentach strukturalnych PAHs. Od makroskopowych arkuszy grafenu przechodzę do atomowo zdefiniowanych nanografenów otrzymywanych metodami *bottom-up*. Następnie analizuję wpływ defektów nieheksagonalnych na indukowanie ujemnej krzywizny Gaussa oraz rolę domieszkania heteroatomami azotu w takich układach.

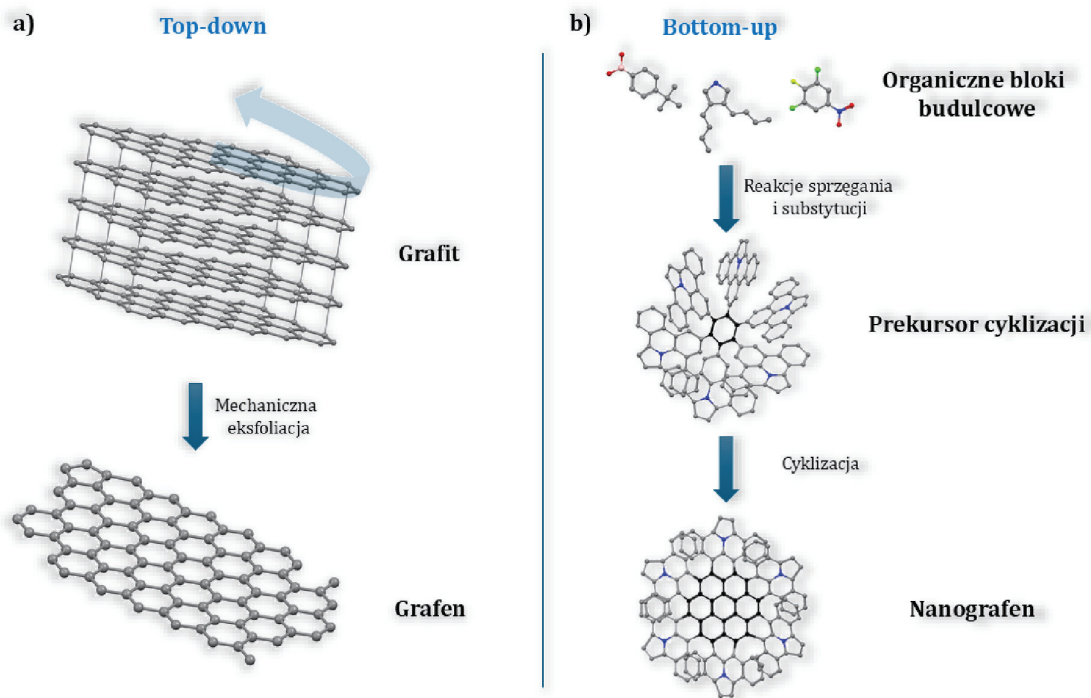
Podrozdziały 3.4 i 3.5 dotyczą inżynierii stanów wzbudzonych. Omawiam w nich ewolucję emiterów dla technologii OLED ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów pozwalających na pokonanie bariery wydajności wynikającej ze statystyki spinów. Skupienie się na procesach TADF oraz RTP pozwala wyjaśnić, w jaki sposób przestrzenna separacja orbitali granicznych (HOMO/LUMO) wpływa na kinetykę procesów relaksacji, co było przedmiotem badań opisanych w moich dwóch pierwszych publikacjach.

Podrozdział 3.6 zamykający przegląd, opisuje zastosowanie niedomieszkowanych materiałów organicznych w obszarze fotowoltaiki perowskitowej (PSC). W szczególności opisuję stan wiedzy dotyczący transportu dziur i stabilności ogni, co stanowi tło literaturowe dla mojej ostatniej pracy dotyczącej HTMs opartych na rdzeniu cyklazyny.

3.2. Policykliczne węglowodory aromatyczne jako 'nanografeny'

Wyizolowanie grafenu przez Geima i Novoselova w 2004 roku, jako jednoatomowej warstwy grafitu, otworzyło ważną epokę w chemii i fizyce materiałów dwuwymiarowych (2D).² (Rys. 1a) Trudno wskazać inne odkrycie, które w tak krótkim czasie tak silnie oddziaływało na kreatywność naukowców zajmujących się materiałami funkcjonalnymi. Grafen zwrócił uwagę dzięki wyjątkowym właściwościom, takim jak rekordowa mobilność nośników ładunku, ponadprzeciętna wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie oraz wysokie przewodnictwo termiczne, które idą w parze z jego pozornie prostą, powtarzalną budową.³ Z perspektywy optoelektroniki jego najważniejszą cechą jest zerowa przerwa energetyczna, czyli równoenergetyczne pasma walencyjne i przewodnictwa, które stykają się w tzw. Punktach Diraca.⁴ Mimo że, jest fascynująca z punktu widzenia fizyki ciała stałego cecha, w praktyce ogranicza ona zakres zastosowań grafenu tam, gdzie wymagana jest precyzyjna kontrola właściwości emisyjnych lub transportowych. Przyczyną jest zerowa przerwa energetyczna uniemożliwiająca uzyskanie wydajnej rekombinacji promienistej, a w

efekcie fotoluminescencji, zaś w elektronice transportowej brakuje możliwości kontrolowanego przełączania prądu. W takich przypadkach przewagę zyskuje chemia molekularna, ponieważ pozwala nie tylko definiować skład i geometrię materiału z dokładnością do pojedynczego atomu, ale również świadomie zaplanować jego funkcję.^{5,6}

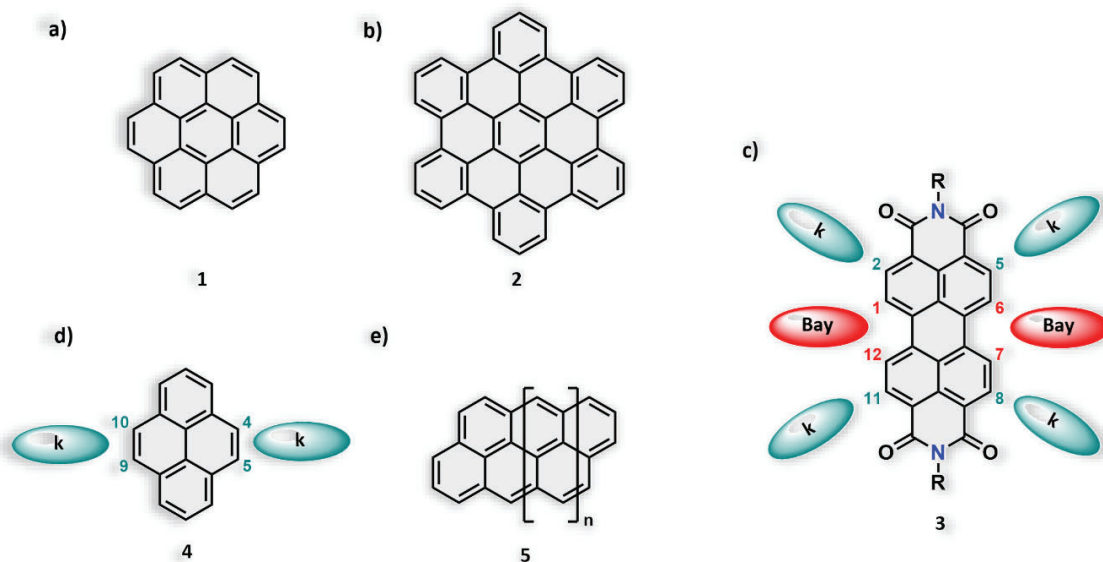


Rysunek 1. Od grafenu do nanografenów. Dwa podejścia do otrzymywania fragmentów sieci grafenowej: a) *top-down* - proces eksfoliacji mechanicznej z grafitu; b) *bottom-up* - wychodząc od organicznych bloków budulcowych.⁷

Naprzeciw temu zagadnieniu naukowemu wyszła koncepcja nanografenów, czyli atomowo zdefiniowanych fragmentów sieci grafenowej otrzymywanych metodami syntezy od podstaw, tzw. *bottom-up*, którą cechuje wysoka precyzja atomowa.⁸ W odróżnieniu od podejścia polegającego na eksfoliowaniu, wytrawianiu lub modyfikowaniu większych struktur węglowych, ta strategia opiera się na projektowaniu odpowiednich prekursorów i ścieżek syntetycznych prowadzących do pożądanego układu π -sprzężonego.^{3,9} (**Rys. 1b**) Oznacza to wykorzystanie odpowiednich bloków łączonych w większe struktury za pomocą reakcji sprzęgania, m. in. reakcje Suzuki-Miyaura, Negishi czy bezpośrednie arylowanie C-H. W ich wyniku tworzą się polifenyłowe prekursory, które w kolejnym kroku ulegają reakcjom domykania pierścieni. Na tym etapie szczególną rolę odgrywa reakcja Scholla (oksydacyjna cykliczna dehydrogenacja), która jednak często prowadzi do niepożądanych przegrupowań lub nadchlorowania z udziałem FeCl_3 .¹⁰ (Rys. 1b) W pracach m. in. grupy Itamię zaznaczano, że umożliwienie reakcji Scholla jest ściśle uzależnione od odległości pomiędzy sprzęganymi atomami węgla (najczęściej poniżej 3.0 Å); zbyt duży dystans hamuje

tworzenie nowych wiązań C-C.¹¹ Alternatywę umożliwiającą uzyskanie lepszej kontroli nad przebiegiem procesu dzięki zróżnicowanej reaktywności wiązań węgiel-halogen jest bezpośrednie arylowanie wewnątrzcząsteczkowe. Połączenie wymienionych metod syntetycznych pozwala na budowanie układów molekularnych, które zachowują wszystkie najciekawsze cechy grafenu z pominięciem jego podstawowej wady, jaką jest brak precyzyjnej kontroli struktury na poziomie molekularnym.

W kolejnych dwóch dekadach badania prowadzone między innymi przez grupy Müllena⁶, Itamiego¹², Wu¹³, Linga¹⁴ i wielu innych naukowców jednoznacznie pokazały, że odpowiedni dobór geometrii prekursorów oraz warunków cyklodehydrogenacji umożliwia odtwarzalne otrzymywanie dobrze zdefiniowanych atomowo fragmentów grafenu o ściśle określonej wymiarowości i topologii.¹⁵ W nanografenach, w odróżnieniu od grafenu, możliwe jest bowiem nie tylko precyzyjne określenie liczby i położenia pierścieni aromatycznych, ale także świadome wprowadzanie konkretnej liczby heteroatomów, kontrolowanych zaburzeń płaszczyzny czy pierścieni innych niż sześciocłonowe. Zatem defekty i domieszki trudne do pełnej kontroli w strukturach grafenowych, w nanografenach stają się elementem projektu syntetycznego. Na tej kanwie opracowano kilka klas tych związków, spośród których najczęściej wyróżnia się koronenoidy, perylenoidy i pirenoidy.



Rysunek 2. a) Struktura koronenu **1**; b) Struktura heksabenzokoronenu (HBC) **2**; c) Struktura Perylenodiimidu (PDI) **3** z zaznaczonymi regionami *Bay* i *k*; d) Struktura pirenu **4** z zaznaczonymi regionami *k*; e) Struktura *peri*-acenoacenu **5**.

Koronenoidy wywodzą się od ich podstawowego przedstawiciela, koronenu **1** który można uznać za jeden z najprostszych modeli niewielkiego fragmentu grafenu.¹⁶ (Rys. 2a) Podstawowym narzędziem syntetycznym służącym do jego otrzymania jest *peri*-kondensacja kolejnych pierścieni.¹⁷ W jej wyniku otrzymywany jest heksa-*peri*-heksabenzokoronen (HBC) **2** i jego dalsze pochodne, w których w kontrolowany sposób

rosną: średnica układu, liczba pierścieni oraz rozmiar sprzężonego systemu π . (**Rys. 2b**) Z syntetycznego punktu widzenia ścieżki prowadzące do otrzymania koronenoidów najczęściej opierają się na dwóch podstawowych etapach.¹⁸ Pierwszy obejmuje preparatykę heksaarylobenzenów z wykorzystaniem reakcji sprzęgania krzyżowego. Natomiast drugim etapem są reakcje domykania pierścieni, zazwyczaj o charakterze utleniającym, prowadzące do pełnej aromatyzacji i utworzenia cząsteczki w kształcie dysku.¹⁹

Wysoka symetria płaskiej struktury HBC **2** oraz pokrewnych koronenoidów (obecność osi C_6) sprawiają, że związki te tworzą w ciele stałym uporządkowane struktury w kształcie kolumn. Takie ułożenie okazuje się szczególnie korzystne w kontekście ich zastosowania w elektronice organicznej, ze względu na efektywny transport ładunku.²⁰ Jednocześnie modyfikacja peryferyjnych pierścieni przez wprowadzanie grup alkilowych, alkoksylowych oraz bardziej zaawansowanych fragmentów donorowo-akceptorowych pozwala niezależnie regulować rozpuszczalność, solwatofluorochromizm oraz odległości między sąsiadującymi rdzeniami w agregatach tworzących się przez oddziaływania π - π .²¹ Z tych względów koronenoidy stanowią znakomity model do badania właściwości transportowych w cienkich warstwach i ich zależności od architektury molekularnej. Na uwagę zasługują także mniej regularne koronenoidy, w niektóre pierścienie ulegają *peri*-fuzji w uprzywilejowanym kierunku. Takie asymetryczne lub rozszerzone na krawędzi struktury wprowadzają pierwsze, kontrolowane odstępstwa od idealnie płaskich układów. W wyniku tego pojawiają się lokalne skręcenia oraz obszary o zmienionej gęstości elektronowej.²²

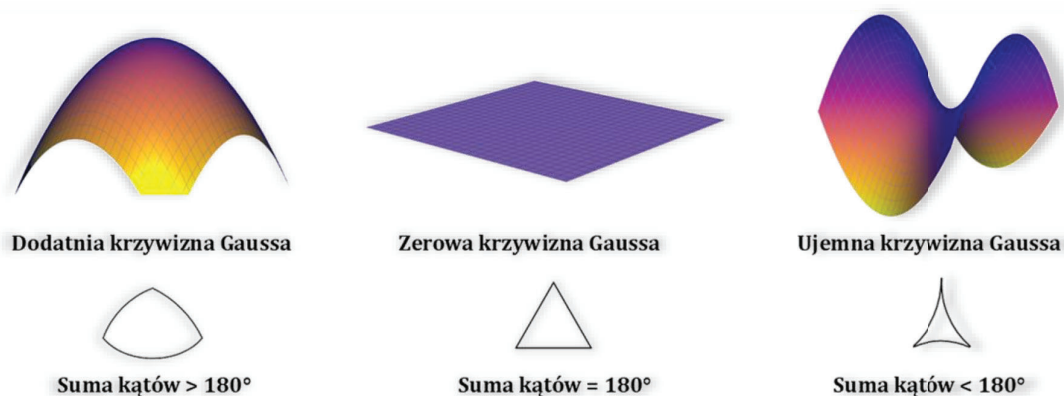
Z kolei perylenoidy wywodzą się od perylenu oraz jego pochodnych imidowych, i w odróżnieniu od koronenoidów, są bardziej wydłużonymi nanografenami, w których sprzężony układ π -elektronowy ulega ekspansji głównie w jednym wymiarze.²³ (**Rys. 2c**) Szczególne znaczenie zyskały tutaj perylenodiimidy (PDI) **3**, które ze względu na dużą stabilność chemiczną, silne właściwości akceptorowe oraz łatwość funkcjonalizacji należą dziś do najważniejszych półprzewodników typu n badanych w kontekście rozwoju elektroniki organicznej. Głównymi ścieżkami modyfikacji strukturalnej rdzenia PDI jest jego dalsza ekspansja π -elektronowa prowadząca do wyższych rylenów lub boczna modyfikacja w obrębie regionów *bay* i *k*.²⁴ (**Rys. 2c**) Zmiany w regionie *bay* (pozycje 1, 6, 7, 12) pozwalają na precyzyjną inżynierię poziomów HOMO-LUMO oraz wymuszenie skręcenia szkieletu aromatycznego, co skutecznie poprawia rozpuszczalność i ogranicza agregację.²⁵ Z kolei arylowanie lub heteroanulacja w regionie *k* (pozycje 2, 5, 8, 11) jest narzędziem regulacji właściwości transportowych i potencjałów redoks w półprzewodnikach typu n. (**Rys. 2c**) Dzięki temu perylenoidy znalazły zastosowania praktyczne jako warstwy transportujące elektrony (ETM) w perowskitowych ogniwach słonecznych, będąc alternatywą dla fullerenów i tlenków metali.²⁶

Natomiast pirenoidy, oparte na rdzeniu pirenu **4**, należą do gęściej upakowanych w kryształach, oraz łatwych w modyfikacji bloków budulcowych.²⁷ (**Rys. 2d**) Cechują się wysoką gęstością elektronową oraz specyficzną reaktywnością regionów *k* (pozycje 4, 5, 9, 10),

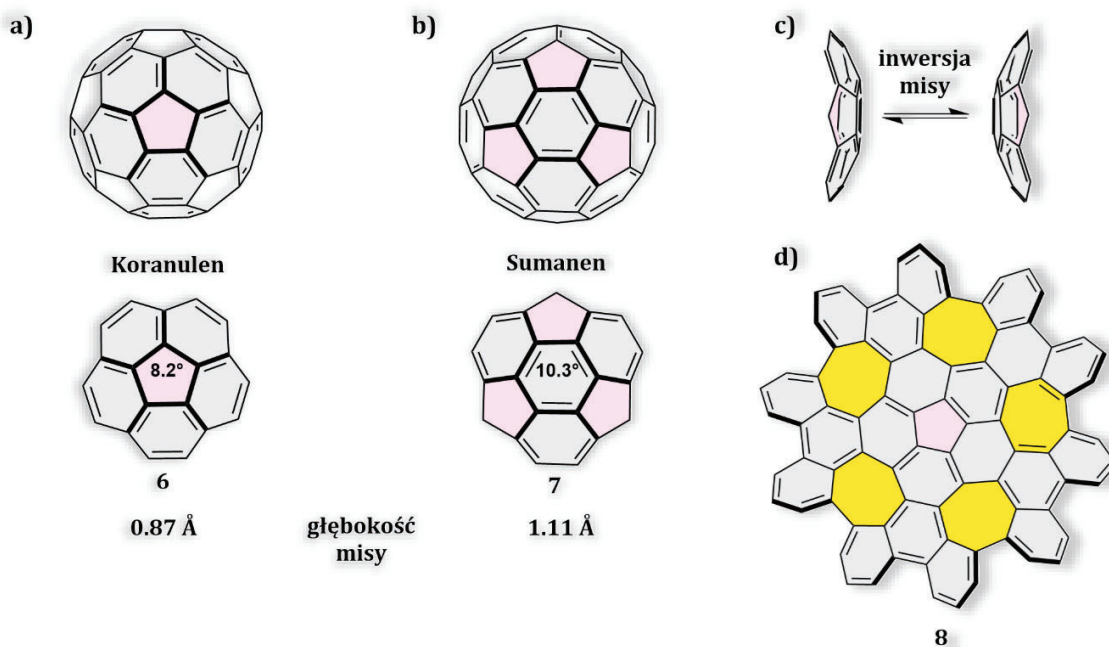
dzięki udziałowi wiązania podwójnego. Pozwala to na otrzymanie prostych dimerów oraz bardziej złożonych układów π -sprzężonych, jak *peri*-acenoaceny **5**.²⁸ (**Rys. 2e**) W kontekście projektowania nanografenów, pirenoidy są wykorzystywane jako łącznik strukturalny o dużej gęstości elektronowej, integrowany z innymi blokami aromatycznymi, co umożliwia modulowanie właściwości optycznych i elektronowych.²⁹ Takie zespolenie, zachodzące w pozycjach *orto* lub *peri*, może wymuszać lokalne zakrzywienie struktury, prowadząc od klasycznych płaskich PAHs do bardziej złożonych, zakrzywionych układów nanografenowych.

3.3. Domieszkowane heteroatomami i zakrzywione PAHs

Opisane powyżej koronenoidy, perylenoidy i pirenoidy reprezentują płaskie fragmenty grafenu, złożone z pierścieni sześciocłonowych, w których lokalna krzywizna powierzchni (krzywizna Gaussa) jest w przybliżeniu równa zero.³⁰ (**Rys. 3**) Wprowadzenie nieheksagonalnych defektów strukturalnych do sieci węglowej pozwala na precyzyjne modyfikowanie tego parametru. Obecność pierścieni pięciocłonowych indukuje dodatnią krzywiznę Gaussa, prowadząc do uzyskania struktur w kształcie miski (ang. *bowl-shaped*), takich jak koranulen **6** czy sumanen **7**. (**Rys. 4a,b**) Z kolei wprowadzenie pierścieni siedmio- lub ośmiocłonowych skutkuje indukcją ujemnej krzywizny Gaussa (**Rys. 3**), co wymusza geometrię siodłową (ang. *saddle-shaped*), charakteryzującą się drastycznie odmiennymi właściwościami supramolekularnymi i elektronowymi.³¹ Świadome odejście od płaskich szkieletów było kolejnym etapem rozwoju chemii PAHs, pozwalającym na regulowanie właściwości elektronowych i fotofizycznych poprzez manipulację topologią szkieletu. Najbardziej klasycznymi przedstawicielami tego typu zakrzywionych struktur są wspomniane wcześniej koranulen **6** i sumanen **7**, które reprezentują swoiste wycinki struktury fulereny. (**Rys. 4a,b**) Ilościową miarą odkształcenia, a dokładniej stopnia piramidalizacji atomów węgla i azotu, jest kąt POAV, zdefiniowany przez Haddona. Dla grafenu wynosi on 0° , a w koranuleniu i jego analogach osiąga wartości rzędu 8.2° - 9.1° . (**Rys. 4a**)³²



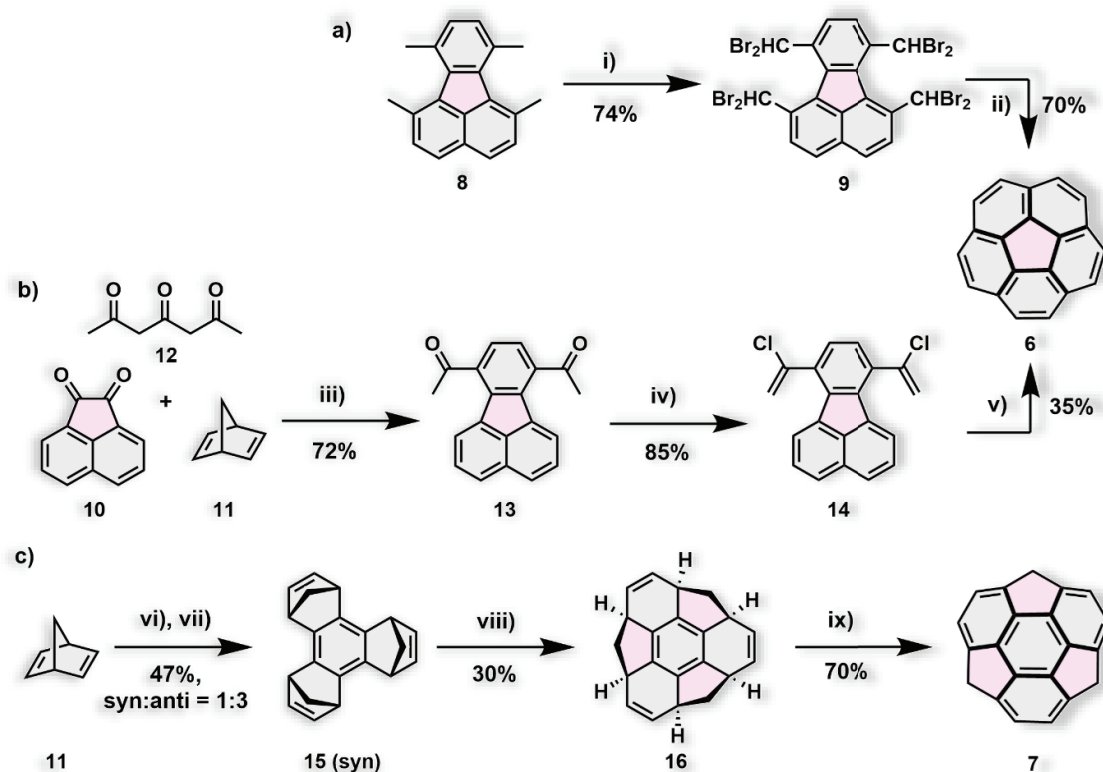
Rysunek 3. Wizualizacja dodatniej, zerowej i ujemnej krzywizny Gaussa.



Rysunek 4. a) Struktura koranulenu **6** z podaną głębokością misy oraz kątem POAV centralnego pierścienia; b) Struktura sumanenu **7** z podaną głębokością misy oraz kątem POAV centralnego pierścienia; c) Schemat inwersji misy sumanenu (*bowl-to-bowl*); d) π -rozszerzona, zakrzywiona pochodna koranulenu **8**.

Koranulen **6** zbudowany jest z centralnego pierścienia pięciocłonowego otoczonego pięcioma pierścieniami benzenowymi. Takie rozmieszczenie atomów w naturalny sposób wymusza geometrię misy, której głębokość wynosi ok. 0,87 Å. (**Rys. 4a**) Formalnie koranulen można uznać za fragment fullerenu, w którym pojedynczy pentagon wbudowany w sieć heksagonów narzuca dodatnią krzywiznę Gaussa. (**Rys. 3**) Synteza koranulenu przez długi czas stanowiła wyzwanie z uwagi na konieczność jednoczesnego wytworzenia skondensowanego, zakrzywionego układu π -elektronowego oraz utrwalenia jego geometrii. Klasyczne ścieżki prowadzące do tego związku, rozwinięte m. in. przez Rabideau i Sygulę, opierają się na wieloetapowej syntezie odpowiednio zaprojektowanego prekursora polifenyloвого, po której następują reakcje domykania pierścieni, obejmujące m. in. utleniające cyklodehydrogenacje oraz fotocyklizacje typu Mallory’ego.^{33–35} Właśnie te końcowe etapy prowadzą do uzyskania w pełni sprzężonej i jednocześnie zakrzywionej struktury. Scott ze współpracownikami zaproponowali trzyetapową strategię syntezy koranulenu **6** z wykorzystaniem szybkiej pirolizy w końcowym etapie.³⁵ (**Rys. 5b**) Równolegle rozwijały się metody niewykorzystujące tego procesu, które również istotnie skróciły ścieżkę syntetyczną, z wykorzystaniem m. in. chlorku wanadu (III) lub mechanochemii.^{36,37} (**Rys. 5a**) Geometria produktu końcowego wraz ze zdolnością do przyjmowania elektronów uczyniły koranulen wartościowym blokiem budulcowym w chemii materiałowej, co zostało podsumowane przez Stuparu w pracy przeglądowej z roku 2021.³⁸ W układach typu donor-akceptor pełni on rolę fragmentu elektroakceptorowego, natomiast w kompleksach supramolekularnych - gospodarza, tworząc kompleksy typu gospodarz - gość z cząsteczkami takimi jak fullereny i pochodne o pokrewnym kształcie.

Dalsza rozbudowa rdzenia koranulenu **8** przez kondensację kolejnych pierścieni lub funkcjonalizacja przez wprowadzenie atomów siarki lub podstawników wyciągających elektrony, pozwala modyfikować wartości potencjałów redoks, głębokość misy oraz sposób upakowania w ciele stałym względem cząsteczki macierzystej.³⁹ (**Rys. 4d**) Te parametry są istotne z punktu widzenia poprawy właściwości takich jak zdolność do efektywnego transportu ładunku i oddziaływania ze światłem (absorpcja i emisja), a zatem potencjalnego zastosowania w optoelektronice.



Warunki reakcji: i) NBS, hv; ii) VCl₃, LiAlH₄; iii) glicyna, toluen, iv) PCl₅, toluen; v) szybka piroliza, 1100°C, vi) *n*-BuLi, KO^tBu, BrCH₂CH₂Br, Bu₃SnCl, THF, -78°C - rt; vii) Cu(2-C₄H₃SCO₂), -20°C - rt; viii) [P(C₆H₁₁)₃]₂RuCl₂=CHPh (10 mol%), toluen, -78°C - rt; ix) DDQ, toluen, 110°C.

Rysunek 5. a) Schemat syntezy koranulenu **6** bez wykorzystania procesu pirolizy; b) Schemat 3-etypowej syntezy koranulenu **6** wg. Scotta, z wykorzystaniem pirolizy na ostatnim etapie; c) Schemat syntezy sumanenu **7** wg. Sakuraiego.

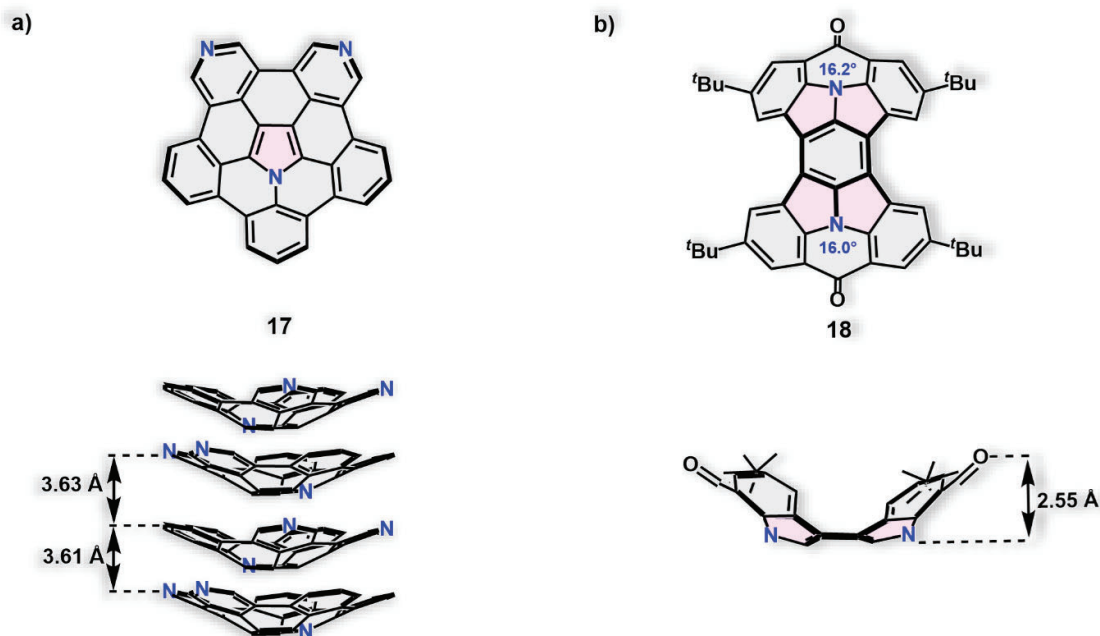
Niemniej istotnym przedstawicielem „buckybowls” jest sumanen **7** cechujący się większą krzywizną. Jego struktura (**Rys. 4b**) opiera się na centralnym pierścieniu sześcioczołowym otoczonym naprzemiennie trzema pierścieniami pięcioczołowymi i trzema benzenowymi, co nadaje całemu układowi symetrię C_{3v} oraz kształt głębszej misy niż w przypadku koranulenu. Ta różnica znajduje odzwierciedlenie w odmiennych parametrach geometrycznych, jak głębokość rdzenia czy wartości kątów POAV, (**Rys. 4b**) a także we właściwościach typu redoks oraz optycznych. Prekursory w syntezie sumanenu **7** są zazwyczaj poddawane reakcjom sprzęgania katalizowanym palladem oraz końcowemu

domykaniu pierścieni.⁴⁰ Pierwsza synteza sumanenu została opublikowana przez Sakuraiego i współpracowników, która obejmowała sekwencję reakcji w roztworze. (**Rys. 5c**) Kluczowy etap tej strategii opierał się na kaskadowej metatezie z otwarciem i zamknięciem pierścienia (ROM-RCM) z użyciem katalizatora Grubbsa, co po końcowym utlenianiu za pomocą DDQ pozwoliło na wydajne zamknięcie rdzenia.⁴¹ W literaturze nie brakuje również nieptaskich, pofałdowanych nanografenów, które powstały w wyniku rozbudowy szkieletu sumanenu o kolejne pierścienie aromatyczne.⁴² Obliczenia kwantowochemiczne i analizy krystalograficzne wykazały, że nawet subtelne zmiany geometrii w pochodnych koranulenu i sumanenu mogą mieć wpływ na zmiany w rozmieszczeniu orbitali granicznych oraz właściwościach transportowych w stanie stałym.^{43,44}

Wartym uwagi, przy opisie właściwości strukturalnych koranulenu i sumanenu, jest proces inwersji misy, definiowany w literaturze jako, tzw. *bowl-to-bowl inversion*.⁴⁵ (**Rys. 4c**) Zjawisko to może służyć do śledzenia natury oddziaływania tych cząsteczek z podłożem. Doprecyzowując, indukcja inwersji zachodzić może na powierzchniach metalicznych (złocie, miedzi, srebrze), gdzie sumanen jest wykorzystywany jako model do badań dynamicznych nanostruktur adsorbowanych na powierzchni.⁴⁶

Wprowadzenie kontrolowanej krzywizny do szkieletu PAHs bezpośrednio wpływa na sposób nakładania się orbitali w oddziaływaniach π - π , upakowanie w ciele stałym oraz lokalny rozkład gęstości elektronowej i aromatyczności. Prace przeglądowe grup Stuparu i Sakuraiego pokazują, że układy policykliczne bazujące na koranulenie, czy sumanenie uporządkowane w sposób kolumnowy sprzyjają anizotropowemu transportowi elektronów lub dziur.^{47,48} Z tego względu układy te są postrzegane jako obiecujące półprzewodniki organiczne. Zróżnicowanie strony wklęsłej i wypukłej cząsteczki otwiera możliwość selektywnej funkcjonalizacji, a także konstruowania układów supramolekularnych gość-gospodarz. W kontekście materiałów emisyjnych i układów donor-akceptor szczególnie ważny jest wpływ zakrzywienia szkieletu na wartości energii stanów wzbudzonych, rozmieszczenie orbitali HOMO i LUMO oraz różnicę energii singlet-tryplet, czyli właściwości kluczowe dla projektowania materiałów do urządzeń OLED.⁴⁹

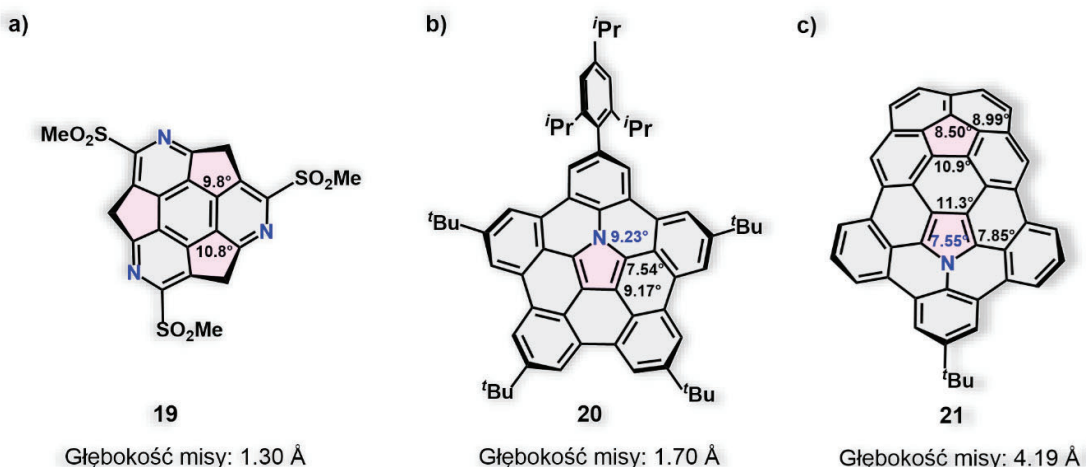
Ważnym rozwinięciem koncepcji zakrzywionych PAHs stało się wprowadzenie do układów policyklicznych heteroatomów: siarki, tlenu, fosforu, a przede wszystkim azotu.^{22,50} Modyfikacja ta wpływa jednocześnie na krzywiznę szkieletu, lokalną aromatyczność, położenie poziomów energetycznych oraz charakter stanów wzbudzonych. W rezultacie N-domieszkowane PAHsy, takie jak azakoranuleny **17**, heterosumaneny i układy pokrewne, stały się funkcjonalnymi nanografenami o ściśle określonych właściwościach.⁵¹ (**Rys. 6a**) Co istotne, wprowadzenie atomu azotu pozwala na uzyskanie jeszcze wyższych stopni zakrzywienia (kątów POAV) mogących przekraczać 16° w strukturach typu *nanoboat* **18**, przy jednoczesnym rozładowaniu naprężeń strukturalnych dzięki naturalnej skłonności azotu do przyjmowania geometrii piramidalnej, wynikającej z obecności wolnej pary elektronowej.⁵² (**Rys. 6b**) Domieszkowanie szkieletu atomami o odmiennej



Rysunek 6. a) Struktura przykładowego azakoranulenu **17**, wraz z wizualizacją upakowania w sieci krystalicznej i odległościami między cząsteczkami; b) Struktura typu *nanoboat* **18** z wysokim stopniem zakrzywienia, z podanymi wartościami kątów POAV na atomach azotu oraz głębokością misy w projekcji bocznej.

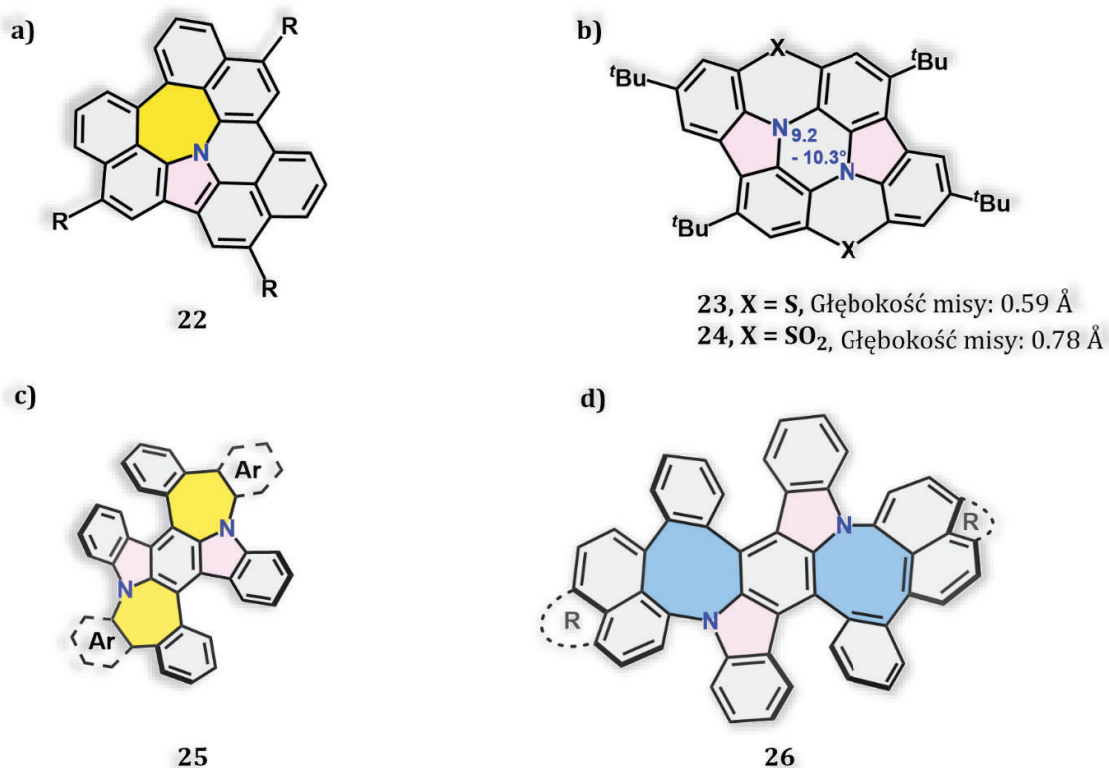
elektroujemności pozwala na precyzyjne sterowanie poziomami energetycznymi orbitali HOMO-LUMO oraz indukowanie silnego momentu dipolowego w dotychczas niepolarnych układach węglowych.⁵³ Pod względem syntetycznym, takie podejście wymaga zastosowania metod kaskadowego zamykania pierścieni heterocyklicznych lub bezpośredniej, regioselektywnej funkcjonalizacji wiązań C-H i metal-halogen.⁵⁰

Prace Sakurai, Ito, Shinokubo i innych autorów pokazały, że pojedynczy atom azotu wprowadzony do zakrzywionego rdzenia policyklicznego może spełniać wiele funkcji.^{51,53,54} (**Rys. 7**) Z jednej strony zmienia rozkład gęstości elektronowej i potencjały redoks, z drugiej zaś, poprzez częściowe rozładowanie lokalnych naprężeń, zwiększa stabilność zakrzywionej geometrii. We wspomnianych powyżej azakoranulenach i heterosumanenach, położenie atomu azotu w centralnej części misy lub przy jej obrzeżu pozwala regulować głębokość, polarność, powinowactwo elektronowe oraz zdolność do tworzenia układów supramolekularnych.⁵³⁻⁵⁵ Zatem w kontekście projektowania układów π -sprzężonych zakrzywienie oraz rozmieszczenie heteroatomów są parametrami równorzędnymi obok rozmiaru układu i zdefiniowania krawędzi. (**Rys. 7a-c**) Z punktu widzenia inżynierii materiałowej, wprowadzanie heteroatomów do szkieletu węglowego PAHs stanowi bezpośrednią analogię do domieszkiwania tradycyjnych półprzewodników nieorganicznych (krzemowych), poprzez wykorzystanie atomów boru i azotu, w celu uzyskania odpowiednio materiałów typu p lub n.⁵⁴



Rysunek 7. Przykłady N-PAHs typu *buckybowl* o znacznym zakrzywieniu, z podanymi kątami POAV oraz głębokościami misy: a) Triasumanen **19**; b) Azakoranulen **20**; c) Hybryda koranulenu i azakoranulenu **21**.

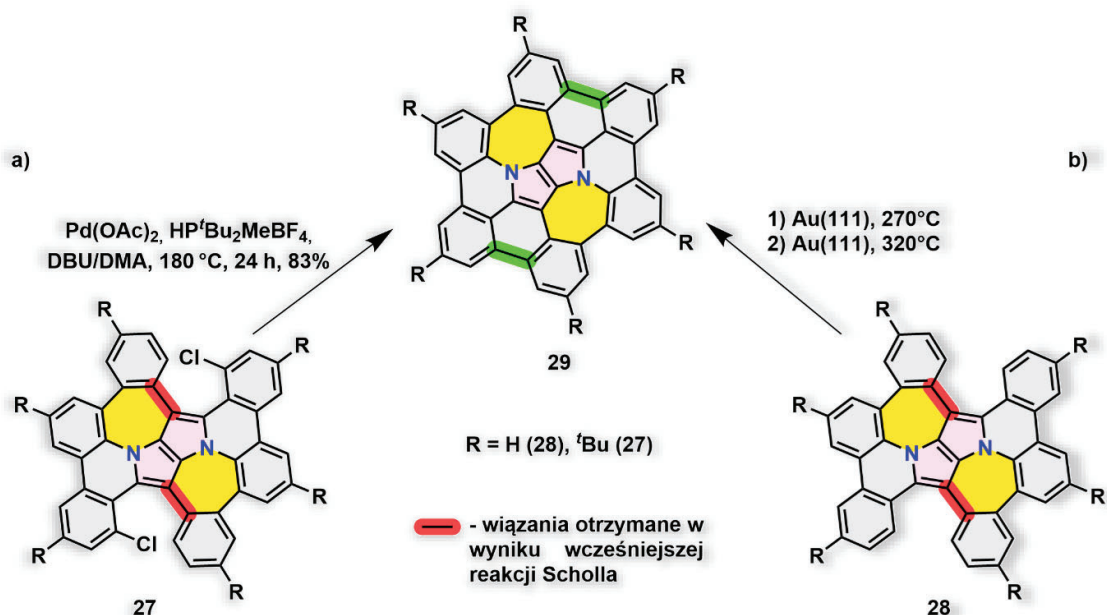
Naturalnym etapem rozwoju chemii PAHs było tworzenie bardziej złożonych, N-domieszkowanych układów, w których azot współwystępuje z defektami w postaci pierścieni pięcio-, siedmio- lub ośmioczłonowych.⁵⁶ W takich strukturach atom azotu staje się czynnikiem współwplywającym na zależności pomiędzy zakrzywieniem, aromatywnością lokalną i rozmieszczeniem orbitali HOMO-LUMO. Reprezentatywne są tu układy zawierające fragmenty N-indolokarbazolowe lub N-triangulenowe, otoczone sprzężonymi parami penta- i heptagonów. (**Rys. 8**) Na uwagę zasługują przykłady, w których obecność pierścienia siedmioczłonowego prowadzi nie tylko do zmiany geometrii, ale także do zmiany lokalnej aromatywności.⁵⁷ W izomerach azakoranulenu wykazano, że pojedynczy wbudowany heptagon, otoczony przez sąsiadujące pentagony i piramidalny atom azotu, indukuje dużą krzywiznę, a jednocześnie silnie wpływa na położenie gęstości elektronowej orbitali HOMO i LUMO oraz energię przejść emisyjnych. Wyniki analiz metodami NICS i ICSS pokazują, że azot stabilizuje sąsiednie pierścienie pięcioczłonowe, zmniejszając naprężenia strukturalne, podczas gdy pierścień siedmioczłonowy stanowi główny obszar antyaromatyczny układu. Ta nierównomierna dystrybucja charakteru aromatywnego i antyaromatycznego w dużym stopniu determinuje właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne takich cząsteczek.⁵⁸ W praktyce przekłada się to na silną lokalizację gęstości elektronowej orbitali granicznych, co skutkuje zmniejszeniem przerwy energetycznej HOMO-LUMO (o ok. 0,4-0,6 eV w porównaniu do analogów bez defektów) oraz ułatwieniem procesów redukcji elektrochemicznej (przesunięcie potencjału redukcji w stronę wartości mniej ujemnych). Ponadto, obserwowano przesunięcie batochromowe pasm absorpcji i emisji ze względu na obecność antyaromatycznego pierścienia siedmioczłonowego.^{59,60}



Rysunek 8. Literaturowe przykłady zakrzywionych N-PAHs z defektami pięcio-, siedmio- i ośmiocłonowymi.

Prace Luo i Liu, opisujące N-domieszkowane nanografeny zawierające połączone pary pentagon-heptagon **25** (Rys. 8c) lub pentagon-oktagon **28** (Rys. 8d) są przykładami układów o dobrze kontrolowanej topologii, w których zarówno położenie azotu, jak i rodzaj defektu decydują o stopniu zakrzywienia oraz lokalizacji orbitali HOMO i LUMO.^{61–63} Natomiast dalsza modyfikacja takiego szkieletu pozwala uzyskać dominację stanów o charakterze CT, a tym samym implikować unikalne zjawiska fotofizyczne, jak na przykład klasyczne wygaszanie stężeniowe (ACQ, ang. *aggregation induced quenching*) i emisję indukowaną agregacją (AIE, ang. *aggregation induced emission*).⁶⁴

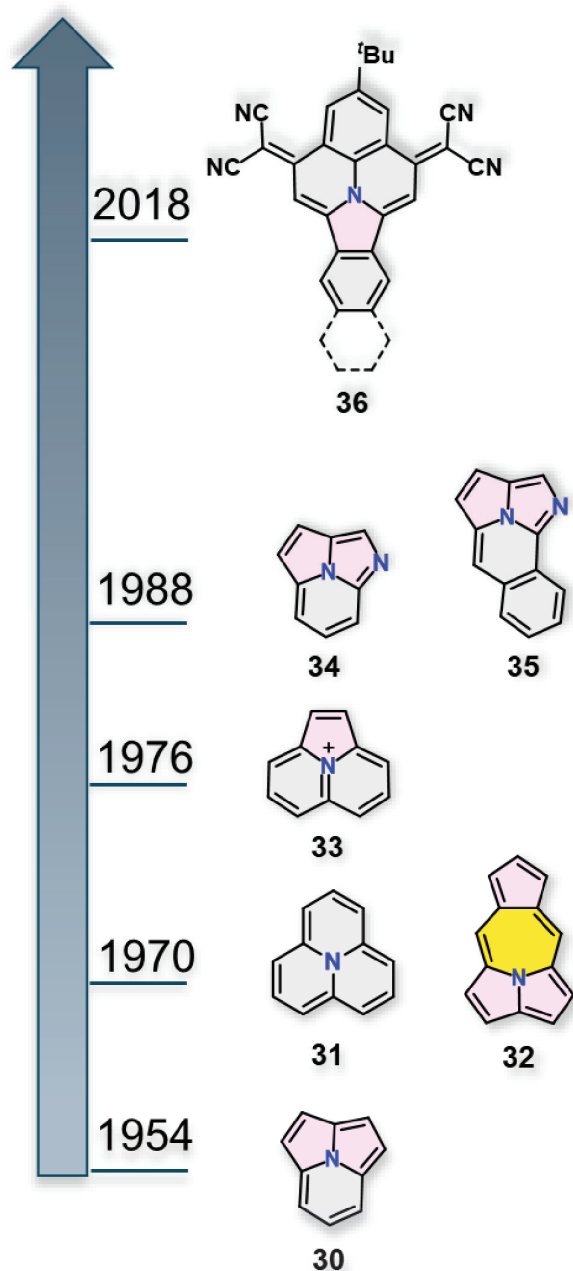
W ostatnich latach struktury typu N-PAH były również badane jako potencjalne emitery do zastosowań w urządzeniach OLED, wykazujących emisję TADF (termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję) oraz emisję multirezonansową (MR-TADF).⁶⁵ Krzywizna Gaussa, defekty nieheksagonalne i precyzyjne „domieszkowanie” atomami azotu sprzyjają uzyskiwaniu niewielkiej różnicy energii singlet-tryplet. W tym przypadku kluczowe jest wprowadzanie par defektów pięcio- i siedmiocłonowych indukujących tzw. topologię Stone’a-Wales’a, która prowadzi do przestrzennej separacji orbitali granicznych.^{66,67} (Rys. 6a-c) Zostało to po raz pierwszy zaobserwowane dzięki technikom syntezy na powierzchni (ang. *on-surface synthesis*) z wykorzystaniem katalitycznych właściwości podłoży metalicznych, głównie Au(111).⁶⁸ Przewagą tej metody nad utleniającą



Rysunek 9. Schemat przedstawiający otrzymywanie zakrzywionego N-PAH **29** w kształcie misy dwiema metodami syntetycznymi: a) w roztworze; b) na powierzchni Au(111).

cyklodehydrogenacją jest ominięcie problemu niskiej rozpuszczalności reagentów, jednak jej wadą pozostaje skala mikro, możliwa do śledzenia głównie z wykorzystaniem mikroskopii STM.⁶⁹ Opracowanie wydajnych ścieżek syntezy w roztworze, umożliwiła pełną charakterystykę spektroskopową (m. in. NMR, UV-vis, spektrofotometria) oraz skalowalność kluczową dla budowy urządzeń optoelektronicznych. Ciekawym przykładem porównania tych metod syntetycznych są wyniki badań Gryko i współpracowników.^{68,70} (**Rys. 9**) Bazując na rdzeniu pirolo[3,2-*b*]pirolo, zsyntezowali oni nanografeny z wbudowanymi pierścieniami pięcio- i siedmiocłonowymi, najpierw poprzez syntezę na powierzchni w 2018 roku, (**Rys. 9b**) a następnie, trzy lata później w roztworze.^{68,70} (**Rys. 9a**) Prekursory tych reakcji (**27** i **28**) były możliwe do uzyskania w reakcji Scholla, jednak do pełnej cyklizacji i uzyskania struktury w kształcie misy kluczowe było zastosowanie katalizatora palladowego lub powierzchni złotej Au(111). (**Rys. 9**)

Ostatnim elementem, domykającym tę część wstępu teoretycznego, są tytułowe cyklazyny. W ujęciu strukturalnym stanowią one najmniejszy możliwy wycinek N-domieszkowanego grafenu, w którym atom azotu jest centralnie wbudowany w trójcykliczny, sprzężony układ π -elektronowy. (**Rys. 10**) Zatem struktury te definiują lokalną geometrię wiązań wokół heteroatomu, stanowiąc idealne modele molekularne do analizy wpływu pojedynczej domieszki na właściwości całej sieci π -elektronowej. Pozwoliłem sobie zastosować w niniejszej rozprawie ten termin, wprowadzony przez Boekelheide'a, gdyż obejmuje on wiele rodzin związków o różnych właściwościach fizykochemicznych, determinowanych przez układ sąsiadujących pierścieni.⁷¹



Rysunek 10. Ewolucja cyklazyn w literaturze naukowej.

optoelektroniki. Przejście od analizy strukturalnej do zarządzania populacją ekscytonów stanowi fundament działania OLED. Kluczowym wyzwaniem jest tu pokonanie statystyki spinowej, która w klasycznych emiterach fluorescencyjnych ogranicza wewnętrzną sprawność kwantową (IQE) do zaledwie 25%, podczas gdy pozostała pula ekscytonów trypletowych jest uwalniana w postaci ciepła.⁷⁵

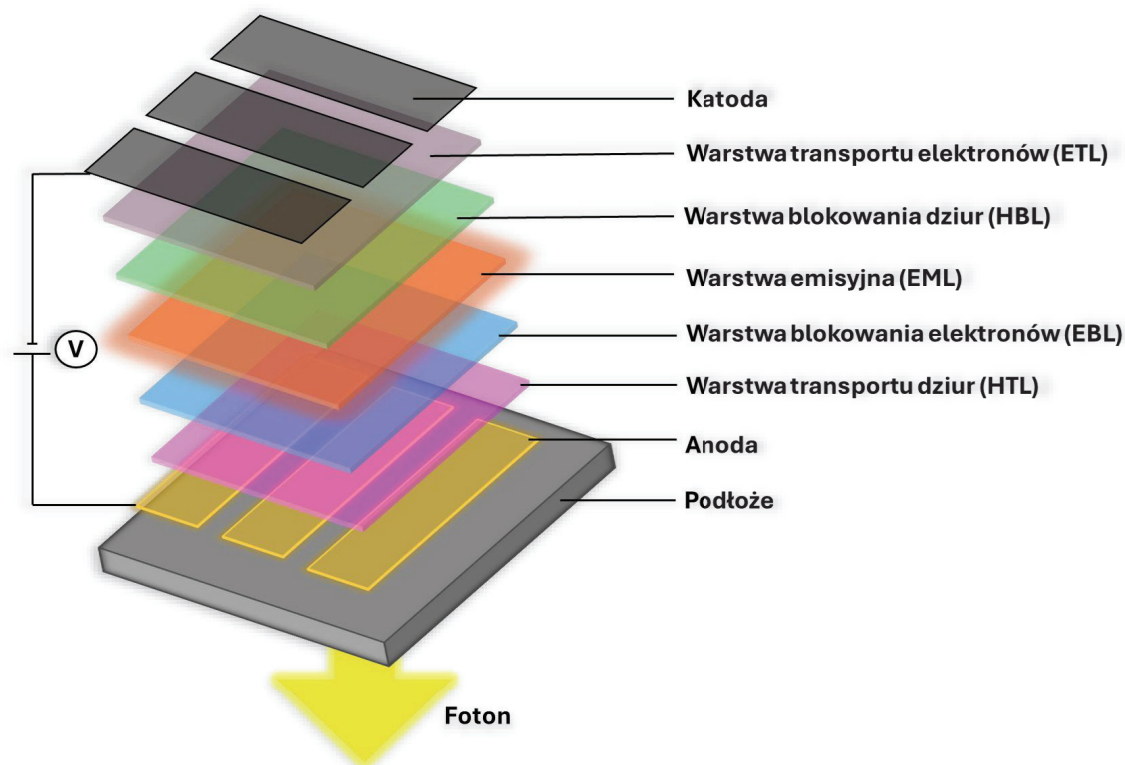
Badania nad cykl[3.2.2]azyną **30** wykazały jej silnie aromatyczny charakter, wynikający z zamkniętego, 10π -elektronowego obwodu.^{71,72} (Rys. 10) Z kolei prace Farquhara i Leavera nad, izoelektronową do poprzedniej, cykl[3.3.3]azynami **31** i **32** pokazują, że układ ten posiada 12π -elektronowy obwód, co czyni go globalnie antyaromatycznym.⁷³ Przejawia się to silnym paramagnetycznym prądem pierścieniowym oraz wysoką podatnością na utlenianie do stabilnego kationorodnika i dikationu **33**.⁷³ (Rys. 10)

Współczesny renesans syntetyczny cyklazyn zawdzięczamy m. in. grupom Müllena i Li.⁷⁴ Bazuje on na wydajnych kondensacjach aldolowych w środowisku imidazolu oraz późniejszej funkcjonalizacji grup karbonylowych (np. poprzez kondensację Knoevenagla), co efektywnie obniża poziom LUMO i pozwala na uzyskanie trwałych półprzewodników typu n **36**. Tak niska energia orbitalu LUMO pozwoliła na zastosowanie w tranzystorach cienkowarstwowych (TFT), pracujących stabilnie nawet do 30 miesięcy.⁷⁴

Ewolucja chemii nanografenów od płaskich modeli do zakrzywionych, N-domieszkowanych struktur o topologii 5-7-5, znajduje swoje bezpośrednie uzasadnienie w potrzebach współczesnej

3.4. Ewolucja emiterów OLED

Bezpośrednią motywacją do poszukiwania nowych szkieletów π -sprzężonych o zdefiniowanej topologii jest rozwój technologii OLED.⁷⁶ W prostym ujęciu, urządzenia te to wielowarstwowe układy, w których pod wpływem przyłożonego napięcia dochodzi do wstrzykiwania ładunków (dziur z anody i elektronów z katody) do warstwy organicznej. (Rys. 11) Ładunki te migrują przez urządzenie, aż spotkają się w warstwie emisyjnej (EML, ang. *emissive layer*), tworząc ekscytony - pary elektron-dziura związane oddziaływaniem elektrostatycznym. To właśnie proces promienistej relaksacji tych ekscytonów (powrót do stanu podstawowego) generuje światło w nowoczesnych wyświetlaczach. (Rys. 11)



Rysunek 11. Schemat budowy diody OLED z wyróżnionymi poszczególnymi warstwami.

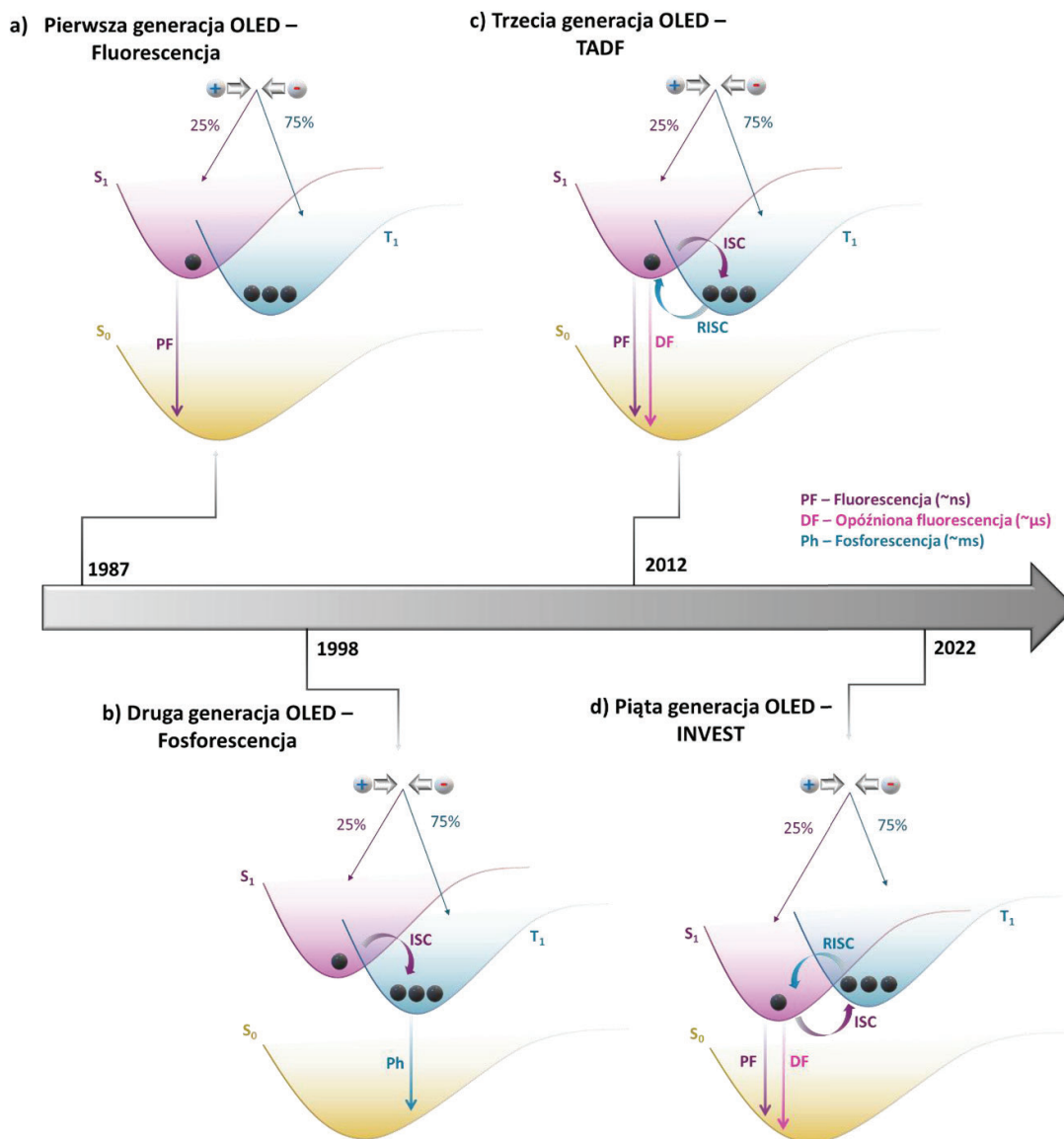
Kluczowym wyzwaniem w tej dziedzinie są surowe ograniczenia wynikające ze statystyki spinów: w wyniku rekombinacji ładunków powstaje mieszanina ekscytonów, z których tylko 25% to singlety, a aż 75% to tryplety.⁷⁷ Z perspektywy projektowania nowych emiterów naukowcy mierzą się z trzema fundamentalnymi problemami⁷⁶:

1. „Stany ciemne”: Wiele symetrycznych układów policyklicznych jest optycznie nieaktywnych. Jak wykazano w badaniach Gryko i współpracowników nad N-domieszkowanymi układami, wysoka symetria cząsteczki może prowadzić do sytuacji, w której najniższy stan wzbudzony singletowy S_1 staje się stanem ciemnym.^{78,79} Zjawisko to wynika bezpośrednio z reguł wyboru dla przejść dipolowo-elektrycznych. W układach o wysokiej symetrii osiowej lub płaskiej, takich jak koroneny (grupa punktowa D_{6h}), piren (D_{2h}) czy misy o symetrii C_{3v} (np. sumanen), orbitale graniczne wykazują specyficzne

właściwości symetrii lub są przestrzennie zdegenerowane.⁸⁰ W konsekwencji dla najniższego stanu wzbudzonego całka momentu przejścia matematycznie znika (siła oscylatora $f = 0$), co oznacza, że przejście promieniste $S_1 \rightarrow S_0$ jest wzbronione przez symetrię. Zatem z punktu widzenia projektowania wydajnych emiterów organicznych jest to obostrzenie strukturalne. Aby ominąć ten zakaz i „rozjaśnić” stan ciemny, konieczne jest obniżenie symetrii cząsteczki, na przykład poprzez niesymetryczne wbudowanie heteroatomu lub wprowadzenie niesymetrycznych podstawników na brzegach. Takie zabiegi indukują to wymieszanie stanów elektronowych i zniesienie zakazu symetrii, co pozwala uzyskać $f > 0$, a przez to znacznie zwiększyć wydajność luminescencji.^{81,82}

2. **„Blue Gap”** (wąskie gardło niebieskiej emisji)⁸³: Uzyskanie trwałych i czystych barwą emiterów niebieskich pozostaje największym wyzwaniem tej dziedziny. Wysoka energia niebieskich ekscytonów (powyżej 2,7 eV) często prowadzi do degradacji emitera w wyniku rozerwania wiązań chemicznych, a przez to skrócenia czasu życia urządzeń. Choć rozwiązanie tego problemu jest kluczowe z punktu widzenia badań wdrożeniowych, w niniejszej rozprawie nie jest on głównym celem, dając jedynie kontekst poszukiwania struktur o wysokiej energii stanu trypletowego.^{84,85}
3. **Stabilność operacyjna i luminancja**: Jednym z fundamentalnych wyzwań technologii OLED jest zapewnienie wysokiej luminancji (jasności).⁸⁶ W literaturze sprawność OLED (EQE) często odnotowuje się przy bardzo niskich gęstościach prądu, podczas gdy realne zastosowania wymagają jasności rzędu tysięcy cd/m^2 .⁸⁷ Wartość luminancji jest bezpośrednio proporcjonalna do gęstości prądu wstrzykiwanego do urządzenia, gdyż generowanie intensywnego strumienia światła wymaga przepływu dużej liczby ładunków i tworzenia wysokiego stężenia ekscytonów. Jednocześnie wzrost gęstości prądu znacznie obniża stabilność operacyjną i powoduje wzrost wartości współczynnika nazywanego *roll-off* [%].⁸⁸ Jest on definiowany jako względny spadek sprawności diody (EQE) wraz ze wzrostem wartości luminancji. Dochodzi wtedy do kumulacji długożyjących stanów trypletowych w warstwie emisyjnej, co zwiększa udział procesów dezaktywujących, takich jak TTA i STA. Te zjawiska prowadzą do bezpromienistej straty energii ekscytonów, obniżając EQE. Ponadto, generują stany wysokoenergetyczne, zdolne do chemicznej degradacji materiałów organicznych, co skraca czas życia całego urządzenia.⁸⁹

Rozwój systemów emisyjnych, ukierunkowany na rozwiązanie powyższych problemów, doprowadził do wyewoluowania pięciu głównych generacji urządzeń OLED. Pierwsza generacja, wykorzystująca zjawisko fluorescencji w jej najprostszym ujęciu, charakteryzowała się ograniczeniami wynikającymi bezpośrednio ze statystyki spinowej.⁹⁰ (**Rys. 12a**)Prace w tym zakresie zostały zapoczątkowane w 1987 roku przez zespół Tanga i VanSlyke'a z firmy Kodak.⁹¹ Ze względu na to, że emisja światła zachodziła wyłącznie ze stanów singletowych, efektywne wykorzystanie ekscytonów trypletowych było w tej



Rysunek 12. Ewolucja kolejnych generacji emiterów OLED. Schematycznie przedstawione mechanizmy emisji w czterech generacjach.

generacji niemożliwe. Maksymalna sprawność wewnętrzna (IQE) wynosi zatem zaledwie 25%. Ekscytony trypletowe ulegają z kolei głównie bezpromienistej relaksacji, ponieważ przejście ze stanu T_1 do S_0 jest spinowo wzbronione. (**Rys. 12a**) Z tej przyczyny przełomowa stała się druga generacja, wykorzystująca zjawisko fosforescencji. W 1998 roku Baldo i Forrest zaproponowali kompleksy metali ciężkich (Ir, Pt), które dzięki silnemu sprzężeniu spin-orbita (SOC) pozwalają na realne wykorzystanie 100% dostępnych ekscytonów.⁹² (**Rys. 12b**) W typowych kompleksach Ir(III) najniższe stany wzbudzone mają zwykle mieszany charakter przeniesienia ładunku metal-ligand (MLCT ang. *metal to ligand charge transfer*) oraz stan skoncentrowany na ligandzie, co znosi zakaz spinowy emisji z T_1 do S_0 .⁹³ Technologia ta dominuje w urządzeniach emitujących kolor zielony i czerwony, jednak w przypadku barwy niebieskiej rozwiązanie jest kosztochłonne i niestabilne. Ponadto

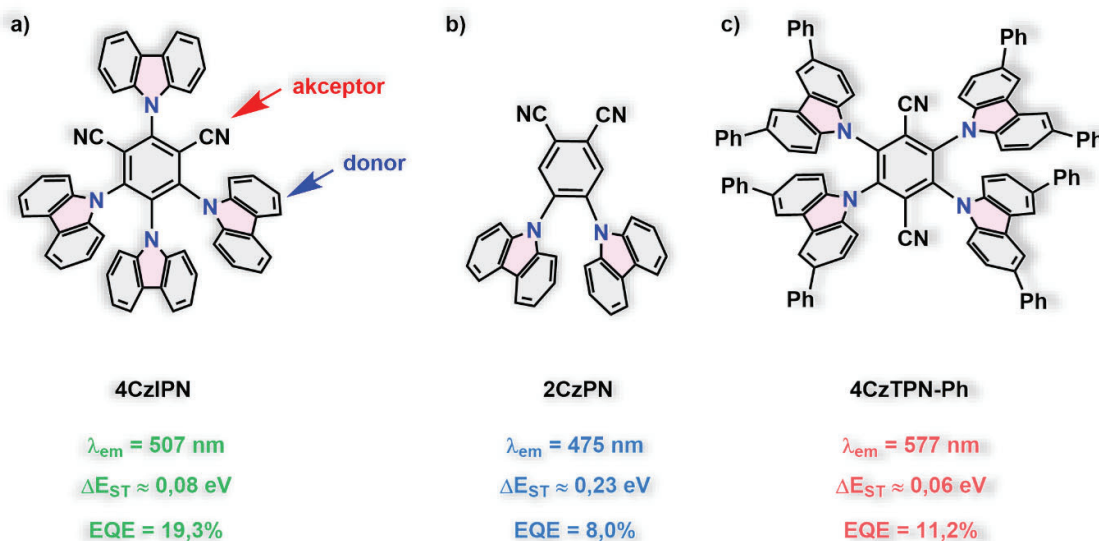
zastosowanie metali ciężkich wiąże ze złożonością syntezy oraz problemami z utylizacją. Dodatkowo długie czasy życia stanów trypletowych sprzyjają procesom anihilacji tryplet-tryplet. Pionierskie badania nad wykorzystaniem emisji TADF w trzeciej generacji urządzeń OLED zostały opublikowane po raz pierwszy w 2012 roku przez grupę Adachiego.⁹⁴ Dzięki inżynierii stanów wzbudzonych i redukcji różnicy ΔE_{ST} (np. w cząsteczce 4-CzIPN), możliwe stało się uzyskanie wydajnego odwróconego przejścia międzysystemowego (RISC) od T_1 do S_1 w układach czysto organicznych. **(Rys. 12c)** Ten mechanizm pozwala na przekształcenie ekscytonów trypletowych w emitujące światło, co teoretycznie umożliwia osiągnięcie 100% sprawności teoretycznej (IQE). W praktyce najczęściej osiąga się to poprzez odpowiednie zaprojektowanie cząsteczki w taki sposób, aby poziom S_1 miał dominujący charakter transferu ładunku (CT) pomiędzy fragmentem donorowym i akceptorowym.⁹⁵ Emitery TADF nie zawsze opierają się wyłącznie na emisji typu CT. W układach tego typu obecne są także stany trypletowe, z których emisja ma lokalny charakter (LE), pośredniczący w procesie RISC. W wielu projektowanych materiałach TADF najniższy stan singletowy ma zwykle dominujący charakter CT, natomiast stan trypletowy często zawiera istotny wkład lokalnego wzbudzenia. Takie wzajemne oddziaływanie stanów CT i LE umożliwia skuteczne sprzężenie spinowo-wibracyjne.⁹⁶

Czwarta generacja OLED, oparta na zjawisku hiperfluorescencji, rozwijała się równoległe do TADF. To rozwiązanie zostało po raz pierwszy pokazane przez grupę Adachiego, w 2014 roku, polega na sensybilizacji TADF.^{97,98} Materiał TADF pełni rolę wspomagającej domieszki, przekazując energię (FRET) do końcowego emitera fluorescencyjnego. Pozwala to połączyć 100% IQE z wąskim pasmem emisji klasycznych fluoroforów, wspomagającym czystość barwy.⁹⁹

Ostatnia dotychczas, piąta generacja, to eksplorowanie układów z ujemną różnicą ΔE_{ST} , co jest zaprzeczeniem reguły Hunda. **(Rys. 12d)** Została ona spopularyzowana w 2022 roku przez Aizawę i współpracowników, początkowo jako model teoretyczny obliczony dla cyklazyn i heptazyn.¹⁰⁰ Tzw. INVEST, czyli odwrócona przerwa energetyczna singlet-tryplet, w której stan S_1 jest niżej energetyczny niż T_1 , pozwala teoretycznie na natychmiastowy RISC bez aktywacji termicznej.¹⁰¹

3.5. Emitery TADF

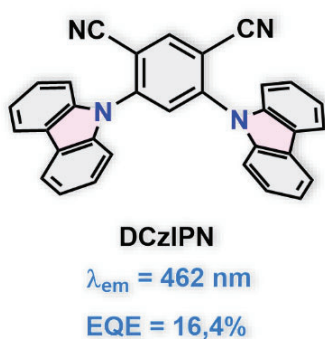
W klasycznych fluoroforach organicznych różnica energii ΔE_{ST} , jest na tyle duża, że proces RISC, w temperaturze pokojowej, jest praktycznie niemożliwy, a ekscytyny trypletowe ulegają głównie bezpromienistej dezaktywacji.¹⁰² Szybkość procesu RISC maleje wykładniczo wraz ze wzrostem ΔE_{ST} , dlatego jej zredukowanie do wartości rzędu kilku setnych elektronowolta stanowi warunek kluczowy, aby emisja typu TADF mogła konkurować z innymi sposobami relaksacji.⁶⁴ Na poziomie elektronowym różnica energii singlet-tryplet jest bezpośrednio związana z nakładaniem się orbitali HOMO i LUMO. Im mniejsze nakładanie, tym mniejsza energia wymiany, a więc również mniejsza różnica energii pomiędzy stanem singletowym i trypletowym, co zostało opisane modelem matematycznym.¹⁰³ Ta zależność była podstawą pierwszych strategii projektowania emiterów TADF.



Rysunek 13. Przykłady struktur pionierskich układów TADF opracowanych przez grupę Adachiego wraz z podaną długością fali maksimum emisji światła, różnicą energii ΔE_{ST} oraz sprawnością (EQE) urządzenia wytworzonego z ich wykorzystaniem.

Pierwsze emitery TADF, zaproponowane przez Adachiego, obejmują wykorzystanie prostych pochodnych benzenu wyposażonych w jednostki akceptorowe - grupy nitylowe, oraz donorowe - karbazole. (**Rys. 13**) Uzyskane struktury posiadają wzajemnie skrócone podstawniki, co zapewnia rozdzielanie HOMO i LUMO wraz z wysoką intensywnością emisji.⁹⁴ Rozwinięcie tej koncepcji doprowadziło do szerokiej grupy emiterów typu D-A, D-A-D oraz układów ekscypleksowych, bazujących na dalekozasięgowym przeniesieniu ładunku (LR-CT).¹⁰⁴ Kolejnym, ważnym krokiem było wprowadzenie emiterów multirezonansowych (MR-TADF). W układach MR-TADF relacja między stanami lokalnymi (LE) a stanami przeniesienia ładunku o krótkim zasięgu (SR-CT) jest kontrolowana już na poziomie rdzenia aromatycznego i oddziaływań pomiędzy jego sąsiednimi atomami, głównie z wykorzystaniem atomów boru i azotu.¹⁰⁵

We wspomnianym, pionierskim podejściu Adachiego jednostki karbazolowe pełnią funkcję donorów, natomiast dicyjanobenzen stanowi silny akceptor lokalizujący orbital LUMO. (**Rys. 13**) Wymuszone sterycznie skręcenie pomiędzy tymi fragmentami prowadzi do silnego ograniczenia nakładania HOMO i LUMO.⁹⁴ Modelowy **4CzIPN**^B emituje zielone światło przy długości fali ok. 507 nm, wykazując bardzo wysoką kwantową wydajność fotoluminescencji (PLQY), rzędu 94%, oraz niewielką wartość ΔE_{ST} ok. 0,08 eV. (**Rys. 13a**) W urządzeniu OLED z CBP jako hostem osiąga on maksymalną zewnętrzną wydajność kwantową EQE 19,3%, co w momencie publikacji stanowiło wynik przełomowy dla całkowicie organicznych diod TADF. W tej samej rodzinie **4CzTPN-Ph**, (**Rys. 13c**) emitujący w zakresie około 577 nm, osiąga EQE na poziomie ok. 11,2%, natomiast **2CzPN**, emitujący światło niebieskie, daje około 8% EQE.⁹⁴ (**Rys. 13b**) W przypadku tego ostatniego szczególnie wyraźnie obserwuje się spadek sprawności przy wyższych gęstościach prądu, związany z długimi czasami życia ekscytonów trypletowych i nasileniem procesów typu TTA i STA. Już wtedy uwidoczniło się, że sama redukcja ΔE_{ST} nie jest parametrem kluczowym do uzyskania materiału o potencjale aplikacyjnym.



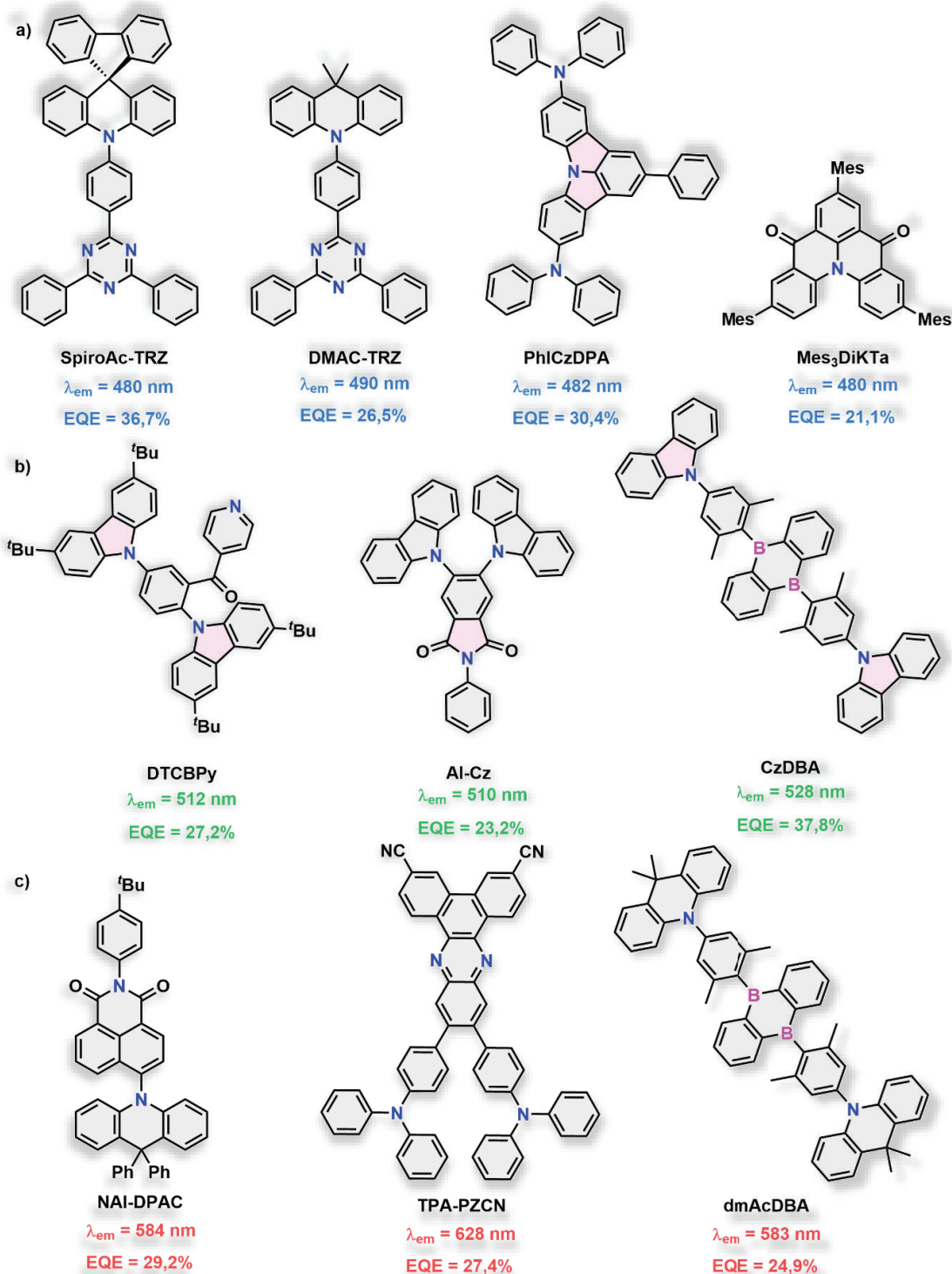
Rysunek 14. Struktura DCzIPN.

Kolejne lata obfitowały w modyfikacje tej klasy związków. W szczególności badano wpływ ilości grup cyjanowych, położenia fragmentów donorowych oraz geometrii całego rdzenia na charakter stanów wzbudzonych. Przykładami takich struktur są **2CzPN** oraz **DCzIPN**, w którym dwie jednostki karbazolowe i dwie grupy cyjanowe wprowadzono we wzajemnym ułożeniu orto.^{106,107} W efekcie uzyskano głęboką niebieską emisję z maksimum przy 462 nm, wyraźnie krótszy czas życia komponentu opóźnionego, rzędu 1,2 μs w domieszkowanym filmie, oraz EQE około 16,4%. (**Rys. 14**) Takie podejście przełożyło się na wyraźnie niższą wartość parametru *roll-off* niż w przypadku wcześniejszych emiterów.⁹⁴ (**Rys. 13**) Rezultaty tych badań pokazują, że projektowanie emiterów TADF wymaga jednocześnie dostrojenia luki singlet-tryplet (ΔE_{ST} rzędu kilkudziesięciu meV), zwiększenia szybkości przejścia promienistego (k_F rzędu $10^6 - 10^7 \text{ s}^{-1}$) oraz długości czasu życia stanów pośrednich (składowa opóźniona z zakresu μs).¹⁰⁷

Znaczący wkład w zrozumienie mechanizmu TADF wniósł prace Monkmana i współpracowników, którzy zastosowali techniki takie jak TR-EPR oraz absorpcja przejściowa do analizy układów **2CzPN** i **4CzIPN**.^{108,109} (**Rys. 13a, b**) Wyniki tych badań pokazały, że prosty model pojedynczego stanu ¹CT i ³CT nie zawsze oddaje złożoność rzeczywistego procesu. W

^B W tej i kolejnych częściach wstępu teoretycznego zaprzestałem dalszego numerowania struktur. Dla lepszej czytelności stosowałem akronimy pochodzące bezpośrednio z literatury.

najbardziej wydajnych emiterach różnica energii między stanami 1CT i 3CT może być ekstremalnie mała (poniżej 30 meV), a udział w ISC i RISC mogą mieć także stany pośrednie



Rysunek 15. Zbiór struktur ciekawych literaturowych przykładów emiterów TADF OLED pogrupowanych ze względu na barwę emitowanego światła: a) niebieskie; b) zielone; c) czerwone. Pod strukturami podano długości fali maksimum emisji oraz wydajność (EQE) urządzenia OLED z wykorzystaniem konkretnego emitera.

o bardziej lokalnym charakterze. W przypadku **4CzIPN (Rys. 13a)** szczególnie ważną okazała się obecność zdelokalizowanego stanu transferu ładunku, który rozmywa się na kilka jednostek karbazolowych. Jest to jeden z czynników odpowiedzialnych za wyjątkowo wysoką skuteczność RISC i wysoką wydajność całego układu.^{110,111}

Duże znaczenie dla głębszego zrozumienia chemii emiterów TADF miały również obszerne prace przeglądowe: grupy Huang w 2017 roku¹¹² oraz grupy Zysman-Colmana w 2024 roku.⁷⁶ Zebrano w nich większość znanych w literaturze struktur emiterów TADF i uporządkowano je według rodzaju fragmentu akceptorowego lub barwy emitowanego światła. Wśród akceptorów zwrócono uwagę między innymi na układy cyjanowe, triazynowe, heptazynowe, benzofenonowe, difenylosulfotlenkowe czy spiro-akceptorowe. W literaturze wyraźnie pokazano, że wysoka sprawność wymaga zrównoważenia kilku parametrów jednocześnie: małej wartości ΔE_{ST} , odpowiednio dużej szybkości emisji promienistej, ograniczenia strat bezpromienistych oraz właściwej relacji pomiędzy LE i CT.
113–115

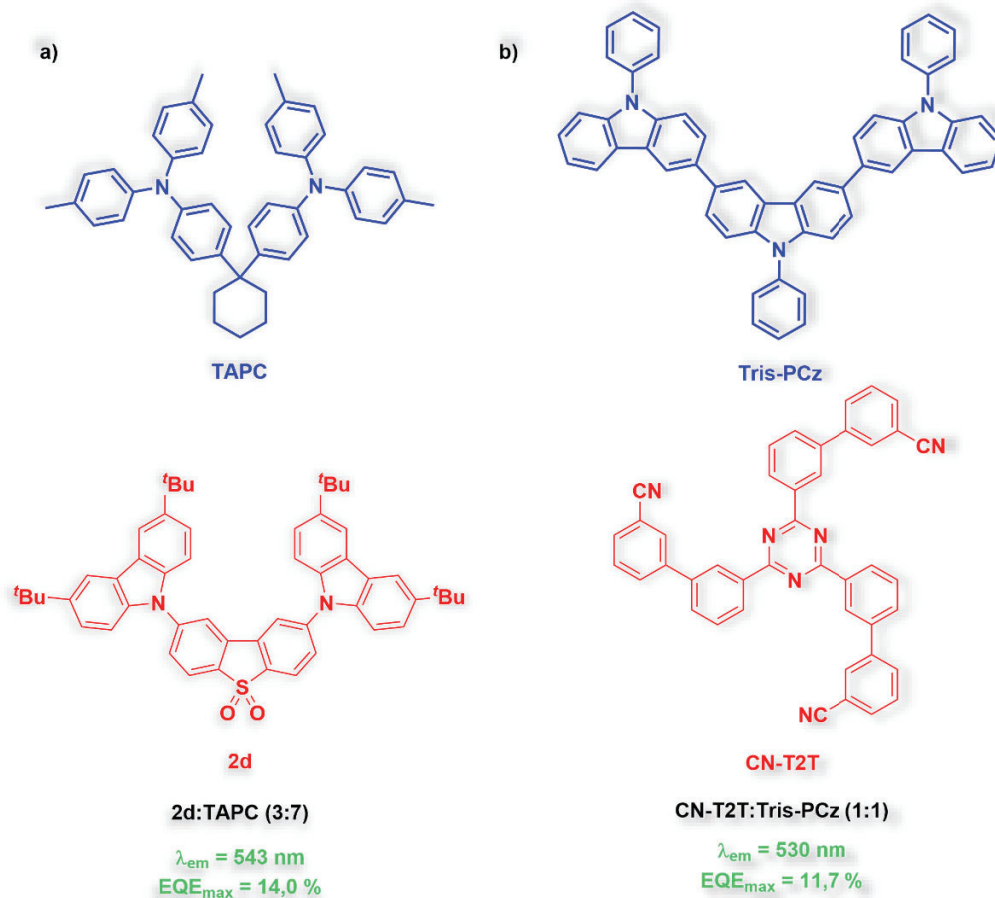
Z kolei odnosząc się do zakresów emisji światła, w obszarze emisji niebieskiej kluczowe znaczenie zyskały silnie skręcone struktury D-A oraz układy multirezonansowe.⁷⁵ (**Rys. 15a**) Klasycznym przykładem emitera opartego na rdzeniu spirobifluorenowym jest emiter **SpiroAc-TRZ**, opracowany przez zespół Wu.¹¹⁶ Zastosowanie akceptora triazynowego połączonego z donorem akrydynowym poprzez wiązanie spiro okazało się sprzyjać transferowi ładunku, umożliwiając urządzeniom OLED osiągnięcie EQE na imponującym poziomie powyżej 36%. (**Rys. 15a**) Bardzo dobrą efektywność w zakresie niebiesko-zielonym wykazuje wprowadzona struktura **DMAC-TRZ**, w której dimetyloakrydyny redukuje ΔE_{ST} do wartości ok. 50 meV, dając EQE na poziomie 26%.¹¹⁷ W kolejnym niebieskim emiterze **PhICzDPA**, z donorami difenyloaminowymi, uzyskano EQE również powyżej 30%. Ostatnim, bardzo istotnym w tej grupie jest **Mes₃DiKTa**, stanowiący flagowe osiągnięcie w klasie układów multirezonansowych (MR-TADF), których rozwój zapoczątkował zespół Zysman-Colmana.¹¹⁸ (**Rys. 15a**) Poza rozdzielaniem orbitali HOMO i LUMO poprzez osadzenie atomów azotu i grup karbonylowych naprzemiennie, autorzy wprowadzili również grupy mezytylowe (Mes), aby uniknąć agregacji cząsteczek.

Układy emitujące w zakresie zielonym wykazują najwyższe sprawności kwantowe i fotostabilność dzięki optymalnemu dopasowaniu energetycznemu matrycy i dopanta.⁷⁵ (**Rys. 15b**) Wybitne parametry aplikacyjne z EQE sięgającym powyżej 27% wykazuje emiter **DTCBPy** oparty na symetrycznym rdzeniu karbazolo-pirydynowym, w którym grupy cyjanowe wzmacniają charakter.¹¹⁹ Zbliżoną strategię reprezentuje struktura **AI-Cz**, łącząca pochodną azaindolu z fragmentami karbazolowymi.¹²⁰ Z kolei Cheng i Liu dla emitera **CzDBA** wykazali spektakularne EQE rzędu 37%.¹²¹ (**Rys. 15b**) Zastosowana w tym układzie silnie akceptorowa jednostka diboroantracena (DBA) obniża poziom LUMO, co drastycznie zwiększa szybkość emisji opóźnionej (k_{RISC}).

Emisja TADF w zakresie czerwonym napotyka bariery fizyczne wynikające bezpośrednio z reguły przerwy energetycznej (ang. *energy gap law*), według której niska przerwa energetyczna przyspiesza bezpromienisty straty wibracyjne, wymuszając stosowanie sztywne i spolaryzowanych akceptorów. (**Rys. 15c**) W emiterze **NAI-DPAC** ograniczenie to zbalansowano poprzez połączenie sztywnego akceptora naftalenoimidowego (NAI) z donorem difenylakrydynowym (DPAC), co zapewniło silny charakter CT i pozwoliło osiągnąć czerwoną emisję z EQE nawet do 29%.¹²² (**Rys. 15c**) Z kolei, emiter **TPA-PZCN**, mimo że emituje aż w zakresie powyżej 620 nm wykazał w urządzeniu OLED bardzo podobną efektywność (>27%).¹²³ Po raz kolejny bardzo dobre parametry OLED uzyskano dla emitera boroorganicznego **dmAcDBA**. Tym razem z zastosowaniem donora dimetyloakrydynowego, pozwalając na osiągnięcie maksymalnego EQE blisko 25% w zakresie czerwonym.¹²⁴ (**Rys. 15c**)

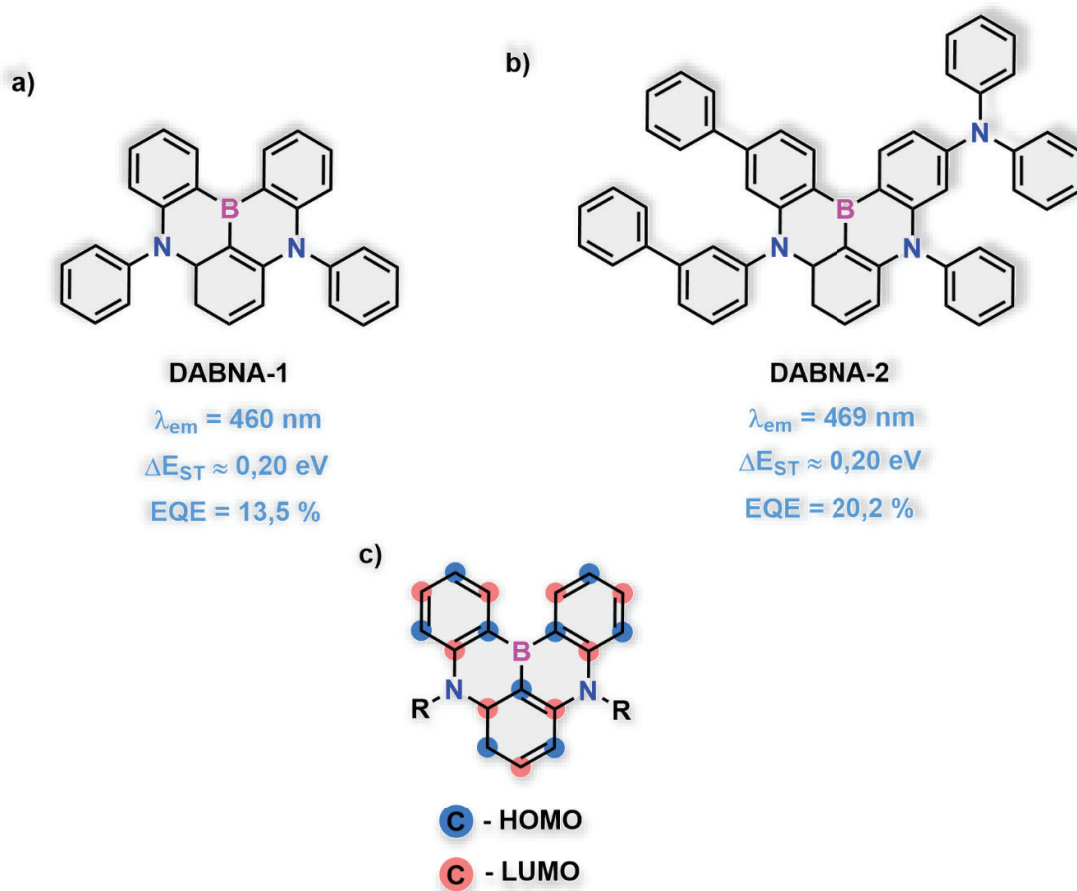
Wraz z rozwojem emiterów jednocząsteczkowych rozpoczęto badania nad układami, w których transfer ładunku oraz mała przerwa ΔE_{ST} pojawiają się dopiero po utworzeniu stanu wzbudzonego między przestrzennie oddzielnym donorem i akceptorem. Proces ten, określany jako przeniesienie ładunku przez przestrzeń (TSCT, ang. *through space CT*), stanowi fundament rozwoju nowej klasy emiterów nazywanych *exciplex TADF*.^{125,126} W takich układach mała luka singlet-tryplet jest właściwością całego złożonego stanu donor-akceptor tworzącego się w warstwie emisyjnej. Prace Zysman-Colmana i współpracowników pokazały, że mechanizm ten można skutecznie wykorzystywać nie tylko w klasycznych OLED, ale również w diodach LEEC oraz układach przetwarzanych z roztworu.¹²⁷

Komplementarne podejście do badań nad tą grupą emiterów rozwinęli wraz ze swoimi grupami Data, Hung i Monkman, którzy szeroko badali eksciplexowe układy TADF zarówno jako samodzielne emitery, jak hosty oraz sensybilizatory. (**Rys. 16**) W układach tworzonych przez odpowiednio dobrane donory karbazolowe, takie jak **TCTA**, **TAPC**, czy **Tris-PCz** oraz silne akceptory, między innymi triazyny i benzonitryle, uzyskiwano wartości ΔE_{ST} rzędu 0,05 eV, wraz z wysokim PLQY, co pozwoliło na skuteczne wychwytywanie ekscytonów trypletowych w białych i hybrydowych OLED.¹²⁷⁻¹³¹ Data i współautorzy zaproponowali donor TAPC w połączeniu z pochodną utlenionego dibenzotiofenu (**2d**) w roli akceptora. W efekcie otrzymali architekturę typu D-A-D, która została zaimplementowana jako wydajny zielony emiter do urządzenia OLED.¹³² (**Rys. 16a**) Ten sam kolor emisji uzyskał Hung w wyniku połączenia karbazolowego donora **Tris-PCz** z akceptorem triazynowym.¹³⁰ (**Rys. 16b**)



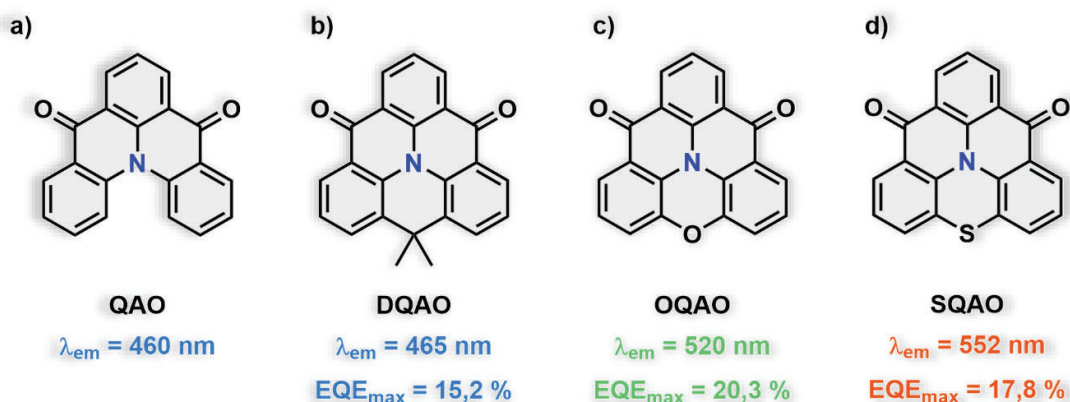
Rysunek 16. Przykładowe pary układów ekscyplasy donor-akceptor. Kolor niebieski – donory: **TAPC** i **Tris-PCz**. Kolor czerwony – akceptory: sulfonowy **2d** oraz triazynowy **CN-T2T**.

Kolejnym ważnym etapem rozwoju emiterów TADF było pojawienie się materiałów MR-TADF, w których steruje się wielkością ΔE_{ST} poprzez precyzyjne rozmieszczenie centrów donorowych i akceptorowych w obrębie jednego, sztywnego rdzenia aromatycznego. (**Rys. 17c**) Kluczowe znaczenie miały tutaj prace Hatakeyamy nad rodziną DABNA.^{133,134} (**Rys. 17a, b**) Analiza właściwości emiterów **DABNA-1** i **DABNA-2** wykazała, że odpowiednio zaprojektowany układ zawierający bor i azot wykazuje małą wartość ΔE_{ST} , szybkie przejścia promieniste oraz wyjątkowo wąskie pasma emisji, o szerokości połówkowej (FWHM) rzędu 30-40 nm.¹³³ Dzięki temu materiały te bardzo szybko stały się punktem odniesienia dla nowoczesnych emiterów o wysokiej czystości barwy.



Rysunek 17. a), b) Emitery multirezonanowe DABNA; c) schematyczne przedstawienie separacji orbitali HOMO-LUMO w emiterach MR-TADF.

Kolejne rodziny struktur multirezonansowych to m. in. szkielety nanografenowe i układy amina-karbonyl. Szczególnie interesujące, z perspektywy niniejszej pracy, są mostkowane pochodne trifenyloaminy rozwijane przez Jianga i Liao.^{135,136} W pracach tych pokazano, że częściowo skondensowany układ **QAO** może zachowywać się jak lokalny rdzeń MR, w którym donorowy atom azotu i grupy karbonylowe wyznaczają krótkozasięgowy rozdział ładunku. (**Rys. 18a**) Rozwinięcie tej koncepcji doprowadziło do całkowicie mostkowanych pochodnych **DQAO**, **OQAO** i **SQAO**, w których trzeci mostek dodatkowo usztywnia i planaryzuje rdzeń. Wszystkie trzy emitery wykazują ΔE_{ST} rzędu 0,16-0,19 eV oraz stosunkowo wąskie pasma emisji, o szerokości połówkowej 34-54 nm. (**Rys. 18b-d**) OLED wykorzystujące **DQAO**, **OQAO** i **SQAO** osiągają odpowiednio EQE_{max} około 15,2% dla emisji niebieskiej przy 472 nm, 20,3% dla emisji zielonej przy 532 nm oraz 17,8% dla emisji żółtej przy 564 nm. Istotne jest przy tym to, że efekt MR-TADF uzyskano bez udziału boru, wyłącznie dzięki architekturze amina-karbonyl i kontrolowanemu, lokalnemu rozdzielaniu ładunku.¹³⁵ (**Rys. 18**)

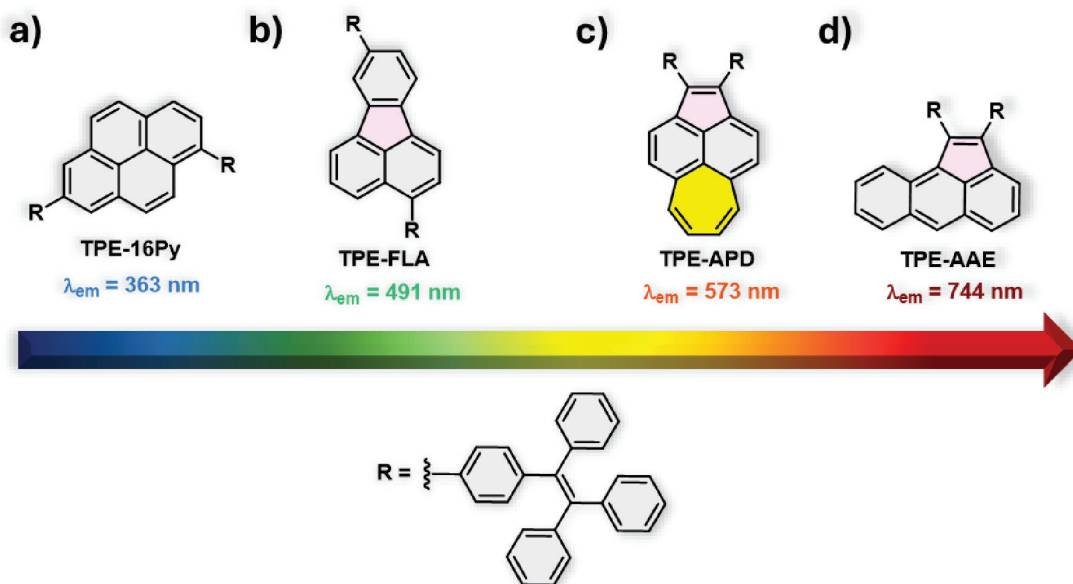


Rysunek 188. Multirezonansowe pochodne trifenyloaminy o różnych zakresach długości fali emisji. a) emiter referencyjny **QAO**; b) emiter niebieski **DQAO** zawierający w strukturze dimetyloakrydę; c) emiter zielony **OQAO** zawierający w strukturze fenoksazynę; d) emiter jasnoczerwony **SQAQO** zawierający w strukturze fenotiazynę.

Jeszcze inną ścieżkę rozwoju stanowią czysto węglowodorowe emitery TADF, w których nie wykorzystuje się klasycznych silnych donorów ani akceptorów, a właściwości fotofizyczne wynikają głównie z topologii szkieletu oraz lokalnego rozkładu aromatyczności i antyaromatyczności. W tym kontekście szczególnie interesujące są niedawne prace Huanga i współpracowników dotyczące izomerów pirenu.¹³⁷ (**Rys. 19**) Wykazano w nich, że wprowadzenie do szkieletu nieheksagonalnych pierścieni pozwala modulować położenie stanów wzbudzonych w bardzo szerokim zakresie, od nadfioletu do bliskiej podczerwieni (NIR). Analizy NICS i 2D-ICSS pokazały, że to właśnie zmiany lokalnej aromatyczności i antyaromatyczności decydują o położeniu stanów S_1 , charakterze mechanizmu wzbudzenia oraz wartości ΔE_{ST} . W wybranych przypadkach, zwłaszcza dla pochodnej **TPE-APD**, obserwuje się wyraźne cechy TADF bez odwoływania się do klasycznej architektury donor-akceptor.¹³⁷

Dalsza funkcjonalizacja tych rdzeni przez wprowadzenie jednostek tetrafenyletylenowych (TPE) doprowadziła do otrzymania emiterów wykazujących silny efekt emisji indukowanej agregacją (AIE) oraz wysokie PLQY w filmach o dużym stężeniu. Wśród nich **TPE-APD** wykazuje jednoznacznie TADF, z ΔE_{ST} około 0,15 eV i czasem życia komponentu opóźnionego rzędu 8,8 μs . (**Rys. 19c**) Z kolei **TPE-16Py** i **TPE-FLA** osiągają w urządzeniach EQE_{max} odpowiednio około 7,2% i 9,1%, przy bardzo niewielkim spadku sprawności przy 1000 cd/m^2 . (**Rys. 19a,b**) Są to jedne z najlepszych wyników osiągniętych dotąd dla czysto węglowodorowych emiterów OLED.¹³⁷

Rozwój emiterów TADF prowadził zatem od stosunkowo prostych, skręconych układów donor-akceptor, przez architektury D-A-D i układy ekscypleksowe, aż po emitery MR-TADF i czysto węglowodorowe szkielety. Wspólnym mianownikiem tych podejść pozostaje dążenie do jednoczesnej kontroli położenia orbitali granicznych, charakteru stanów wzbudzonych oraz sztywności rdzenia emisyjnego.¹³⁸ W tym miejscu naturalnie pojawia się przestrzeń dla

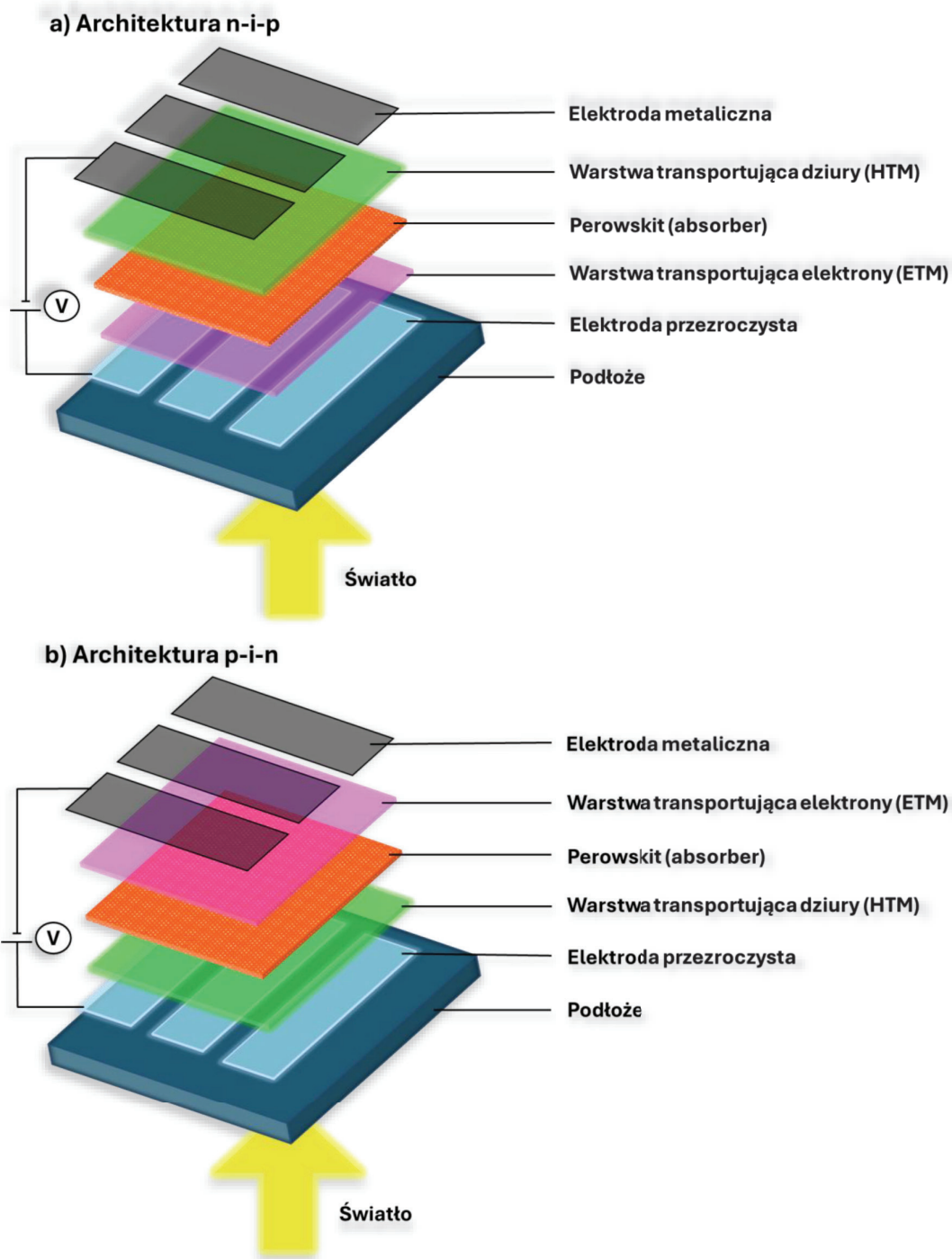


Rysunek 199. Struktury czterech izomerów pirenu – emiterów o szerokiej gamie barw emisji, uzależnionych od modyfikacji strukturalnych rdzenia.

zakrzywionych, N-domieszkowanych PAHs. Łączą one kilka motywów rozwijanych równolegle w chemii TADF: lokalny charakter donorowo-akceptorowy, wpływ topologii na ΔE_{ST} , znaczenie sztywności szkieletu oraz rolę aromatyczności i antyaromatyczności w kształtowaniu struktury elektronicznej. W takich układach TADF i RTP nie muszą być traktowane jako dwa niezależne zjawiska, lecz jako alternatywne sposoby relaksacji wzbudzonego rdzenia, wynikające z tej samej architektury molekularnej.¹³⁹ To właśnie w tym miejscu sytuują się projektowane w niniejszej pracy N-PAHs, które łączą lokalny charakter przeniesienia ładunku, kontrolowaną krzywiznę i możliwość współistnienia mechanizmów TADF oraz RTP.¹⁴⁰

3.6. Niedomieszkowane HTMs w ogniwach perowskitowych

Perowskitowe ogniwa słoneczne (PSC, ang. *perovskite solar cell*) to jedna z najprężniej rozwijających się technologii fotowoltaicznych.¹⁴¹ Łączy ona bardzo korzystne właściwości optoelektroniczne materiału aktywnego oraz możliwość stosunkowo prostego i



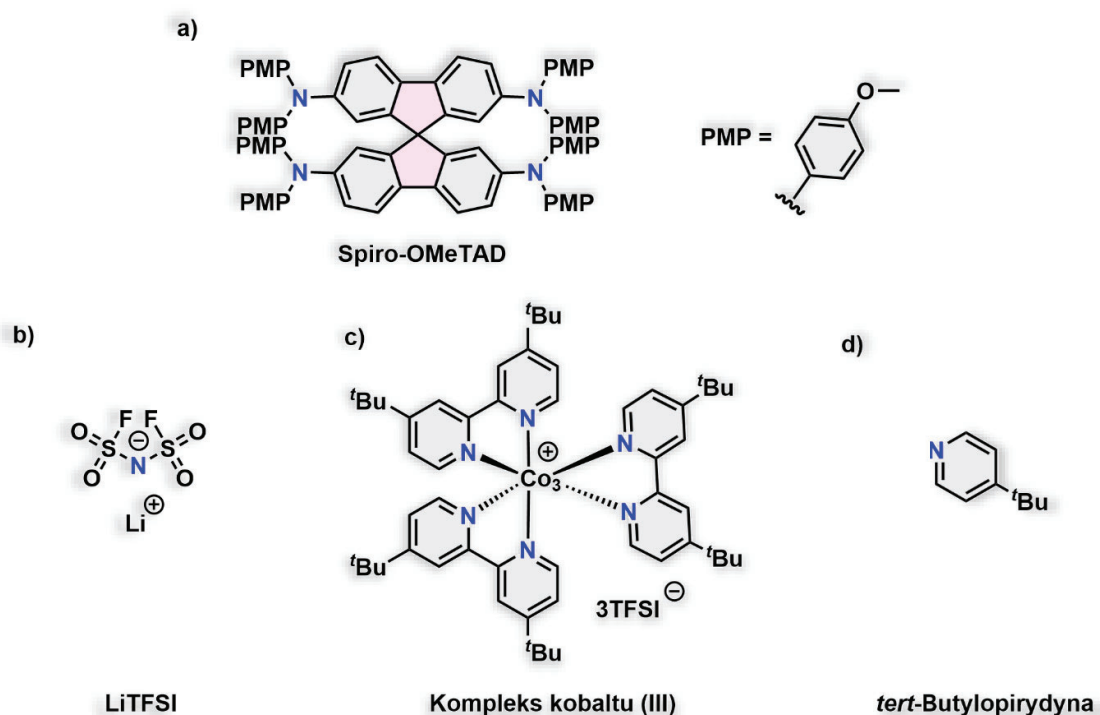
Rysunek 20. Schemat budowy ogniwa PSC z wyszczególnionymi warstwami w dwóch wariantach: a) dla klasycznej architektury typu *n-i-p*; b) dla architektury odwrotnej typu *p-i-n*.

niedrogiego przetwarzania.¹⁴² Warstwę absorbującą światło w PSC stanowią perowskity, czyli związki nieorganiczne o strukturze typu ABX_3 , w których A jest kationem organicznym lub nieorganicznym, B jonem metalu, zazwyczaj Pb^{2+} lub Sn^{2+} , a X halogenkiem.¹⁴³ (**Rys. 20**) Do wyjątkowych własności tej klasy materiałów zalicza się przede wszystkim wysoki współczynnik absorpcji światła, długi zasięg dyfuzji nośników, niewielka gęstość pułapek oraz możliwość strojenia przerwy energetycznej przez zmianę składu kationowego i anionowego. Z tego względu perowskity łączą wydajną absorpcję promieniowania z efektywnym transportem ładunku, co przekłada się na wysoką wydajność konwersji energii (PCE).^{144,145}

W typowej architekturze *n-i-p* warstwa perowskitu (i) znajduje się pomiędzy materiałem transportującym elektrony (n, ETM) i materiałem transportującym dziury (p, HTM). (**Rys. 20a**) Fotoindukowane pary elektron-dziura, powstające po absorpcji światła, są skutecznie rozdzielane i odprowadzane do odpowiednich elektrod.^{146,147} Ostateczna sprawność urządzenia nie zależy jedynie od perowskitu, ale również od jakości i właściwości materiałów pozostających w kontakcie z warstwą aktywną. W szczególności, rola warstwy HTM w projektowanych PSCs wykracza poza samo przewodzenie ładunku.^{148,149}

Warstwa HTM w ogniwach perowskitowych pełni kilka funkcji jednocześnie. Podstawową i najważniejszą jest wydajny transport dziur z warstwy perowskitu do elektrody przy jednoczesnym blokowaniu elektronów, co wymaga odpowiedniego dopasowania poziomów energetycznych.¹⁵⁰ Poziom HOMO materiału HTM powinien być dobrze dopasowany do górnej krawędzi pasma walencyjnego perowskitu, natomiast poziom LUMO powinien być na tyle wysoki, aby utrudniać przepływ elektronów w niepożądanym kierunku.¹⁵¹ Dobrze zaprojektowany HTM może jednocześnie ograniczać rekombinację na granicy faz, pasywować defekty powierzchniowe perowskitu oraz tworzyć dodatkową barierę dla wilgoci i tlenu. W konsekwencji ten materiał wpływa zarówno na samą sprawność urządzenia, jaki i jego stabilność termiczną i trwałość operacyjną.^{152,153}

Najczęściej opisywanym w literaturze wzorcowym HTM dla architektury *n-i-p* jest związek o akronimie **spiro-OMeTAD**, (**Rys. 21a**) który pozwolił na osiągnięcie sprawności PCE powyżej 20% w ogniwach PSC.¹⁵³ Nie jest to jednak materiał wolny od ograniczeń, użyty samodzielnie wykazuje zbyt niską przewodność, dlatego w praktyce wymaga zastosowania dodatków, takich jak **LiTFSI**, **tert-butylopirydyna** czy **kompleksy kobaltu (III)** (utleniacze).¹⁵⁴ (**Rys. 21b-d**) Takie domieszkowanie zwiększa koncentrację nośników i poprawia przewodnictwo warstwy, jednocześnie powodując problemy ze stabilnością.^{155,156} Higroskopijność soli litu oraz lotność dodatków przyspieszają degradację warstwy HTM i samego perowskitu, szczególnie w warunkach wilgoci i podwyższonej temperaturze. **Spiro-OMeTAD** jest zatem najczęściej punktem odniesienia w testach nowych materiałów HTM.

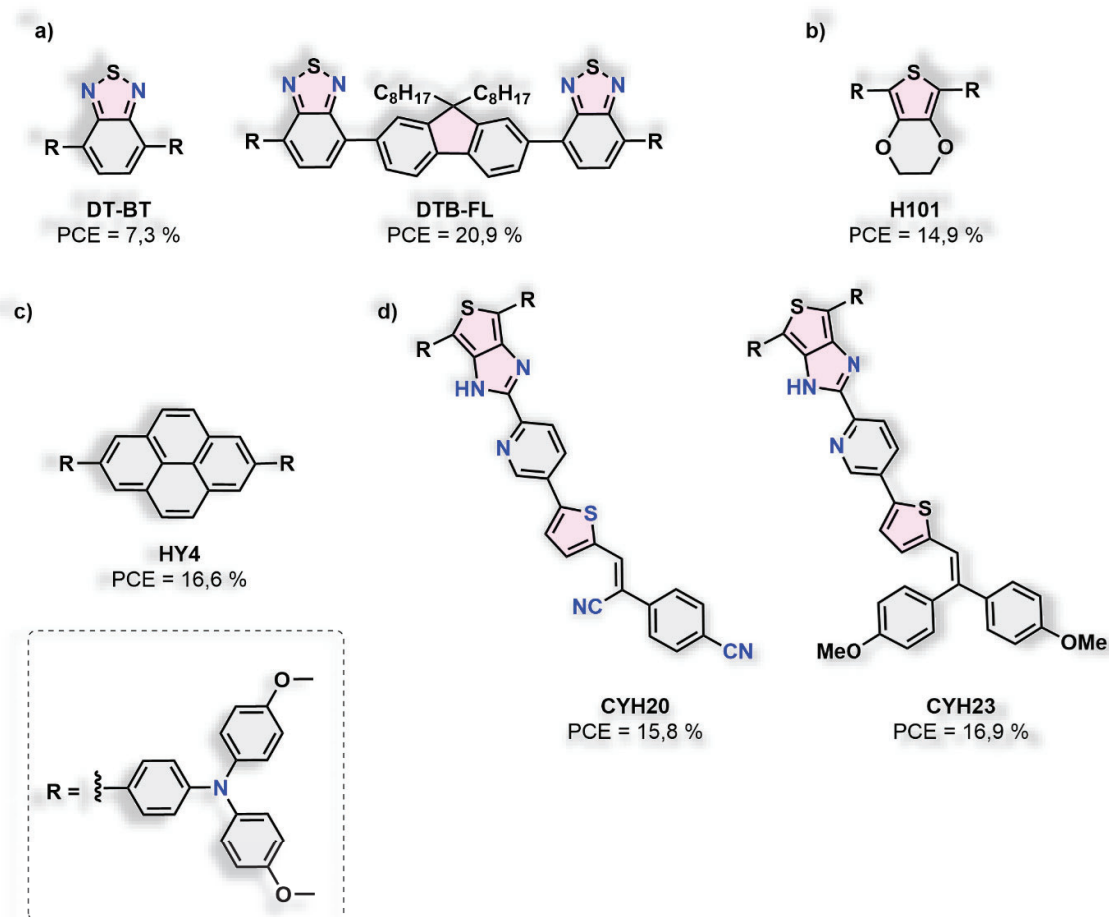


Rysunek 21. a) Struktura **Spiro-OMeTAD** oraz jego powszechnie stosowanych dodatków: b) **LiTFSI**; c) jeden z **kompleksów kobaltu (III)**, który korzystnie wpłynął na przewodnictwo i mobilność dziur; d) **tert-Butylopirydyna**.

Materiały HTM można podzielić na dwie grupy: domieszkowane i niedomieszkowane. Pierwsze podejście polega na zastosowaniu zewnętrznych domieszek typu p, które umożliwiają wysoką przewodność. W drugim przypadku, w materiałach określanymi jako *dopant-free*, właściwości transportowe wynikają bezpośrednio z budowy pojedynczej cząsteczki lub polimeru.¹⁵⁷ W HTMs domieszkowanych główny nacisk kładzie się zwykle na położenie poziomów HOMO i LUMO, rozpuszczalność czy zdolność do utleniania, natomiast za zwiększenie przewodności odpowiadają domieszki zewnętrzne.¹⁵³ Rozwiązanie to, mimo że skuteczne, wykazuje ograniczenia analogiczne do zidentyfikowanych w przypadku

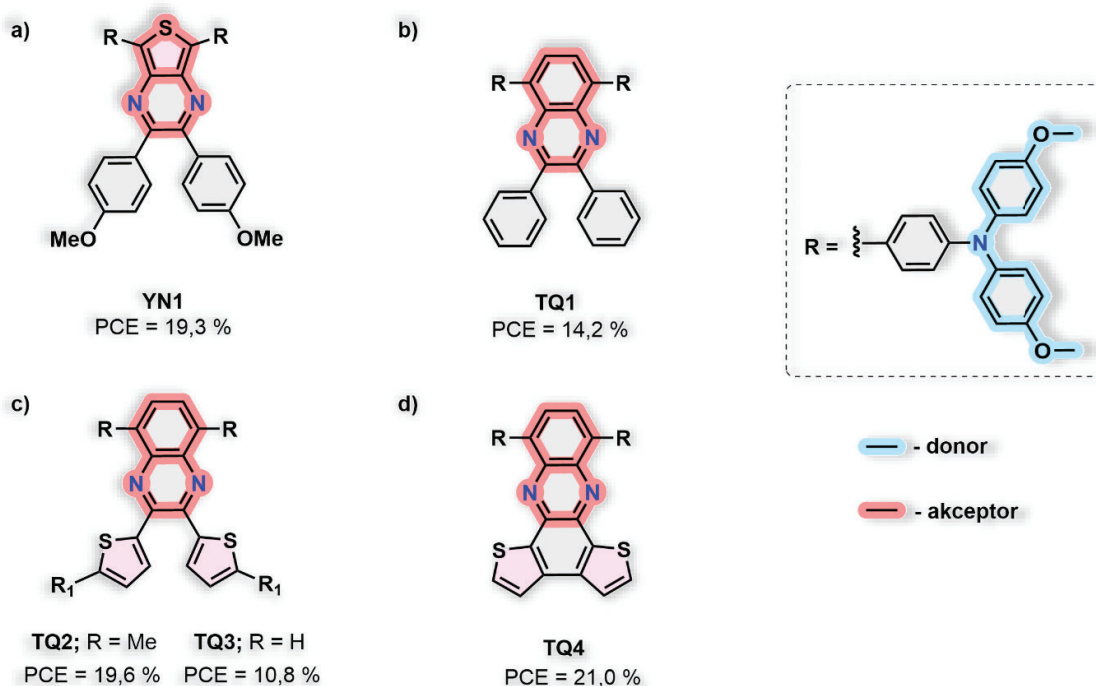
zastosowania **Spiro-OMeTAD**: ryzyko migracji domieszek oraz pogorszenie długoterminowej stabilności urządzenia przy ekspozycji na wilgoć i temperaturę.¹⁵⁸

Strategia *dopant-free* zakłada, że pojedynczy materiał musi sam zapewnić wysoką ruchliwość dziur, korzystne dopasowanie energetyczne, odpowiednią morfologię filmu i możliwie dużą hydrofobowość. Z tego względu projektowanie takich struktur π -sprzężonych wymaga wysokiej precyzji, najczęściej z wykorzystaniem układów D-A-D. Przykłady literaturowe w obrębie tej dziedziny pokazują, że najbardziej obiecujące niedomieszkowane HTMs należą do klasy małych cząsteczek lub polimerów zawierających rdzenie akceptorowe, takie jak benzotiadiazol,¹⁵⁹ (DT-BT, DTB-FL) benzooksadiazol, chinoksalina czy tienoimidazol,¹⁶⁰ (CYH20, CYH23) zintegrowane z rozbudowanymi fragmentami donorowymi, najczęściej triaryloaminowymi lub karbazolowymi. (Rys. 22) Takie kombinacje pozwoliły uzyskać dopasowane poziomy energetyczne, wysoką ruchliwość dziur i dobrą stabilność w warunkach pracy urządzenia.^{161–163}



Rysunek 22. Niedomieszkowane materiały HTM zaproponowane w literaturze w ostatnich latach wraz z maksymalną wartością sprawności PCE w ogniwach PSC; a) HTMs oparte na benzotiadiazolu; b) HTM oparty na etylenodioksytyofenie; c) HTM oparty na pireninie; d) HTMs oparte na tienoimidazolu.

Wśród polimerowych alternatyw dla **Spiro-OMeTAD** szczególne zainteresowanie wzbudziły szkielety oparte na fenantrokarbazolu, w których sztywny rdzeń z odpowiednio dobranymi łańcuchami bocznymi pozwolił uzyskać wysoką ruchliwość dziur, dobrą hydrofobowość oraz dopasowanie poziomów HOMO-LUMO.¹⁶⁴ Z kolei w grupie małych cząsteczek zaproponowano m. in. układy typu D-A- π -A-D, w których odpowiedni dobór akceptorów doprowadził do poprawy przewodnictwa, oddziaływania z powierzchnią perowskitu oraz pasywacji jej defektów.¹⁶⁵ Kolejną ważną grupę stanowią układy typu D-A-D zawierające rdzenie chinoksalinowe i pokrewne heterocykle w strukturze.¹⁶⁶ Wnoszą one ważne informacje dla wyznaczenia wpływu sztywności rdzenia cząsteczki, stopnia wypłaszczenia struktury oraz obecności donorowych ramion triaryloaminowych. (**Rys. 23**)



Rysunek 23. Struktury znanych z literatury niedomieszkowanych, sztywnych HTMs z akceptorem fenazyńowym wraz z maksymalnymi wartościami PCE otrzymanymi w ogniwach PSC z ich wykorzystaniem.

W pracy Hua i współpracowników wykazano, że zastosowanie tienopirazyny jako silnego rdzenia akceptorowego w materiale o akronimie **YN1** pozwala jednocześnie dostroić poziomy energetyczne i poprawić uporządkowanie w cienkim filmie, m. in. dzięki korzystnym oddziaływaniom π - π oraz S-S.¹⁶⁷ (**Rys. 23a**) W rezultacie uzyskano PCE rzędu 19,3% w architekturze typu *dopant-free*. Z kolei Wu i Zhu opisali serię chinoksalin z wbudowanym pierścieniem benzenowym **TQ1** lub tiofenowym **TQ2-TQ4**, w których stopniowe usztywnianie i rozszerzenie szkieletu π -sprzężonego prowadziło do wzrostu ruchliwości dziur ($2,08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dla **TQ4** i sprawności przekraczających 21%, bez konieczności stosowania domieszek.^{168,169} (**Rys. 23b-d**) Powyższe przykłady pokazują, że sztywny, płaski lub częściowo płaski rdzeń akceptorowy, połączony z aryloaminowymi

fragmentami donorowymi, stanowią efektywną platformę dla HTMs niedomieszkowanych. Jednocześnie nadmierna planaryzacja może sprzyjać agregacji i pogarszać właściwości ogniwa PCE, co z punktu widzenia praktycznych zastosowań pozostaje istotnym ograniczeniem.

Wspólną cechą przedstawionych wyżej projektów było dążenie do uzyskania wysokiej przewodności bez stosowania chemicznych domieszek, m. in. przez zwiększenie delokalizacji ładunku, uporządkowanie warstwy w fazie krystalicznej oraz wprowadzenie motywów zdolnych do pasywacji defektów powierzchniowych perowskitu.¹⁷⁰ Wraz z rozwojem tej dziedziny coraz wyraźniej widoczne jest przejście od układów płaskich do bardziej złożonych struktur przestrzennych, w których analizowana jest krzywizna, sztywność konformacyjna, moment dipolowy oraz oddziaływania międzycząsteczkowe.¹⁷¹

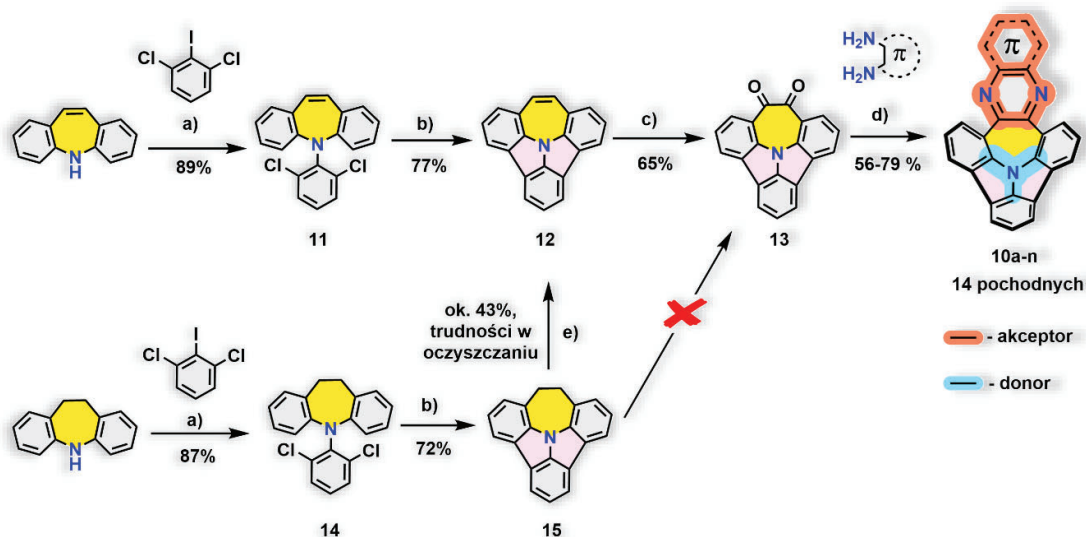
4. Badania własne

4.1. Modelowy układ D-A oparty na cyklazynie

Punktem wyjścia dla moich badań było stworzenie unikalnego szkieletu molekularnego, który łączyłby zalety zakrzywionych układów typu *buckybowl* z wydajną luminescencją typu TADF i RTP. Dotychczas znane domieszkowane azotem N-PAHs, jak N-heterotrianguleny, były głównie płaskie, co sprzyjało niepożądanemu oddziaływaniu π - π i wygaszaniu emisji w stanie stałym.^C

Zaproponowana przeze mnie koncepcja opierała się na wykorzystaniu siedmioczłonowego pierścienia azepiny jako centralnego łącznika. Pierwszą przesłanką, popierającą ten wybór była indukcja krzywizny.¹ Sąsiedztwo dwóch pięcioczłonowych pierścieni wokół siedmioczłonowego rdzenia wymusza ujemną krzywiznę Gaussa, nadając cząsteczce trwały kształt misy. Drugą przyczyną był antyaromatyczny charakter siedmioczłonowego mostka, co potwierdziły analizy IMS i ACID.

Ta lokalna antyaromatyczność centralnego pierścienia azepinowego stanowi kluczowy czynnik determinujący architekturę elektronową badanych układów D-A. Obecność tego motywu strukturalnego, charakteryzującego się silnym indukowanym prądem paratropowym, generuje istotną barierę ograniczającą sprzężenie elektronów π .^{172,173} W efekcie tego, ruch chmur elektronowych pomiędzy fragmentem donorowym (azotem azepinowym) a akceptorowym (fenazynowym) zostaje efektywnie ograniczony. Ta specyficzna bariera elektronowa wymusza przestrzenną separację orbitali granicznych, lokalizując orbital HOMO na bogatym w elektrony motywie donorowym, a orbital LUMO na

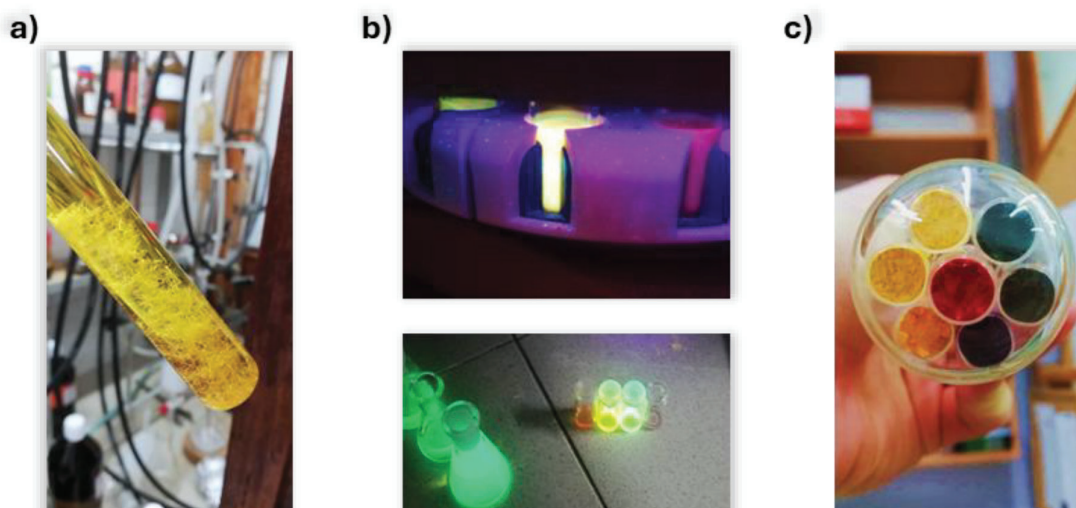


Rysunek 24. Schemat syntezy emiterów typu D-A.

^C W rozdziale 'Badania własne' stosuję numerację i nazewnictwo poszczególnych struktur zgodnie z użytymi w publikacjach, dlatego niektóre numery związków mogą się powtarzać.

ubogim w elektrony akceptorze, co prowadzi do istotnego zredukowania ΔE_{ST} i aktywacji mechanizmu TADF.⁵⁸

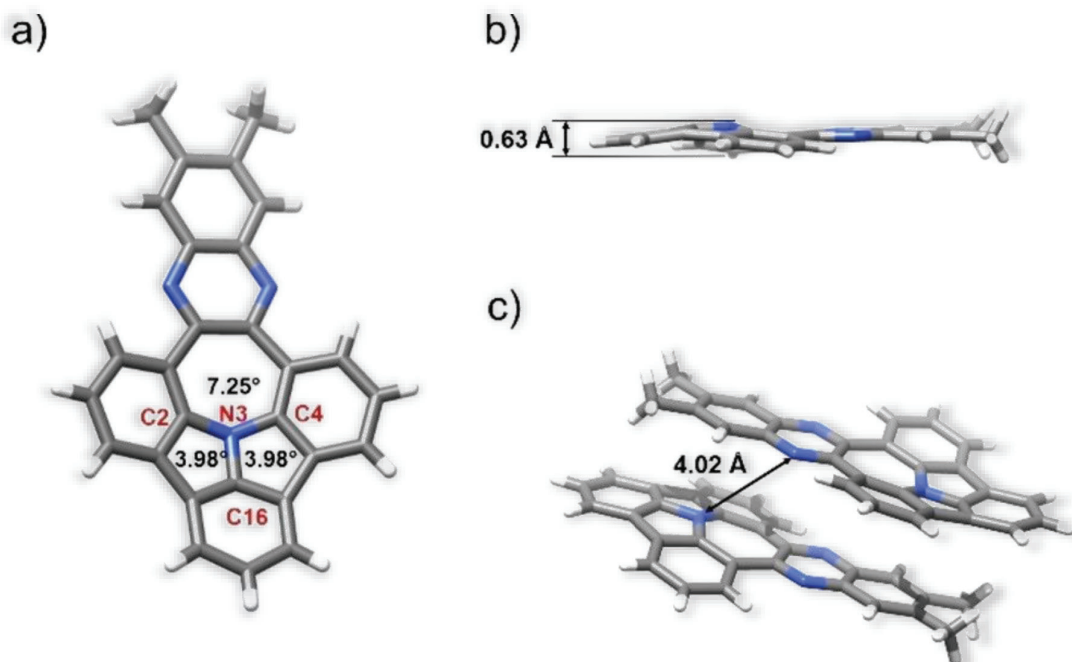
Opracowanie wydajnej metody wymagało weryfikacji pierwotnych założeń, w których wykorzystywałem dihydrodibenzo[*b,f*]azepinę.^D (Rys. 24a) Próby utleniania wiązania pojedynczego C-C pierścienia siedmioczłonowego **15** nie przyniosły pożądanego rezultatu, dlatego zmieniłem koncepcję i użyłem dibenzo[*b,f*]azepiny z wiązaniem podwójnym C=C jako prekursora. Syntezę rozpocząłem od aminowania Buchwalda-Hartwiga z 2,6-dichlorojodobenzenem. (Rys. 24, 11) Kolejnym, kluczowym etapem była jednoczesna anulacja dwóch pierścieni pięcioczłonowych. (Rys. 24, 12) Zastosowałem tu modyfikację procedury Scotta¹⁷⁴, wykorzystując bezpośrednio arylowanie wewnątrzcząsteczkowe wspomagane mikrofalami. (Rys. 24b) Optymalizacja ilości katalizatora palladowego pozwoliła uzyskać związek **12** z wydajnością do 87% w skali kilkugramowej, skracając czas reakcji do 50 minut. Największym wyzwaniem syntetycznym było wprowadzenie grup karbonylowych. Pierwotnie testowany układ RuCl₃/NaIO (standardowy dla pirenów)¹⁷⁵ dawał niską wydajność (19%), spowodowaną konkurencyjnym post-utlenianiem. Rozwiązaniem okazało się zastosowanie bezwodnika kwasu benzenoseleninowego (BSA, ang. *benzeneseleninic acid anhydride*) w suchym chlorobenzenu, co pozwoliło podnieść wydajność diketonu **13** do 65%. (Rys. 24c) Synteza prekursora dikarbonylowego była w pełni skalowalna, rozpoczynając od kilkudziesięciu miligramów, kończąc na kilku gramach, ponadto większość etapów nie wymagała oczyszczania na kolumnie chromatograficznej. Produkty izolowałem w wysokiej czystości poprzez przemywanie gorącym rozpuszczalnikiem lub krystalizację z heksanu, DCMu, lub mieszaniny heksan/DCM. (Rys. 25a)



Rysunek 25. Zdjęcia wykonane podczas pracy laboratoryjnej: a) Krystalizacja związku **13** z DCMu, b) silna fluorescencja emiterów typu D-A w trakcie reakcji oraz oczyszczania; c) różnorodność barw otrzymanych emiterów D-A w zależności od użytego akceptora.

^D Schematy syntez w tej części rozprawy zawierają jedynie skróte informacje dotyczące warunków reakcji. Pełne procedury są zawarte w suplementach poszczególnych publikacji.

Diketon **13** posłużył jako uniwersalna platforma, którą poddałem kondensacji z szeroką gamą 1,2-diamin aromatycznych. (**Rys. 24d**) Pozwoliło to na otrzymanie serii 14 emiterów o odmiennych od siebie właściwościach elektronowych - od prostych układów fenylowych (**10a**) po silnie elektronoakceptorowe grupy nitylowe (**10f**) czy chinonowe (**10d**). (**Rys. 27**)



Rysunek 26. Struktura krystalograficzna **10I**: a) widok z góry z zaznaczonymi kątami POAV strategicznych atomów; b) perspektywa boczna ze zmierzoną głębokością misy; c) wzajemne ułożenie cząsteczek w sieci krystalicznej i obliczonym dystansem pomiędzy atomami azotu (donorowym cząsteczki dolnej i akceptorowym cząsteczki górnej). Cząsteczki rozpuszczalników oraz wszystkie atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości. Grafika została skopiowana z publikacji.

Potwierdzeniem sukcesu syntetycznego była analiza rentgenowska wykonana dla kryształów związku **10I**. (**Rys. 26**) Przede wszystkim potwierdziła ona geometrię misy. Głębokość wklęsłości wyniosła 0,63 Å, a kąt POAV dla centralnego azotu 7,25°. (**Rys. 26a, b**) Choć krzywizna ta jest mniejsza niż przykładowo w sumanenie, wystarcza ona, aby zapobiec niekorzystnemu nakładaniu się orbitali granicznych. Kolejnym wnioskiem z tej analizy było unikalne ułożenie cząsteczek w sieci krystalicznej w sposób antyrównoległy typu "głowa do ogona". (**Rys. 26c**) Dzięki temu donorowa część jednej cząsteczki sąsiaduje z akceptorową częścią drugiej (odległość 4,02 Å), co eliminuje wygaszanie emisji i pozwala obserwować silną luminescencję w ciele stałym.

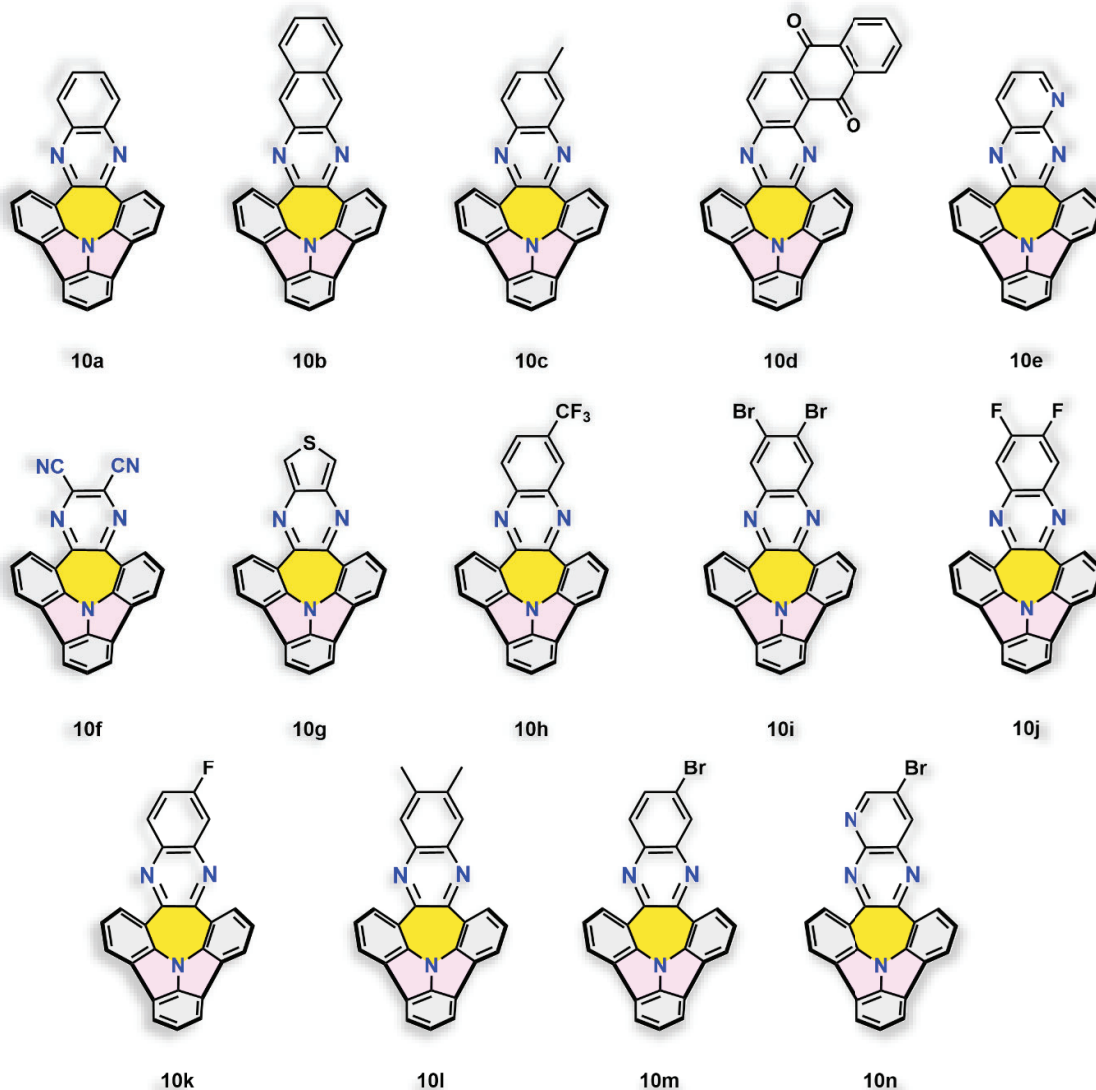
Projekt był od początku wspierany zaawansowanym modelowaniem teoretycznym (DFT, TD-DFT oraz ADC(2)), wykonanym przez grupę prof. A. Kubasa. Obliczenia te pomogły zweryfikować geometrię i potwierdzić indukcję ujemnej krzywizny Gaussa. Istotna była także, wspomniana wyżej, analiza NICS, ICSS oraz ACID, która rozróżniła charakter

aromatyczny i antyaromatyczny pierścieni. Obliczenia wykazały, że antyaromatyczny łącznik odseparowuje orbitale graniczne (FMO), co redukuje całki nakładania i minimalizuje ΔE_{ST} .

We współpracy z grupą prof. P. Daty została przeprowadzona pełna charakterystyka fotofizyczna całej serii związków, obejmująca pomiary stacjonarne (absorpcja i emisja UV-vis) oraz zaawansowane analizy czasowo-rozdzielcze. W celu uniknięcia artefaktów wynikających z agregacji, badania prowadzono w dwóch różnych matrycach stałych:

- *Zeonex*: Niepolarny polimer, który pozwala na stworzenie środowiska imitującego warunki roztworu (minimalizacja oddziaływań międzycząsteczkowych) przy zachowaniu makroskopowej formy ciała stałego.
- CBP (4,4'-bis(karbazol-9-ilo)bifenyl): Częsteczka gospodarza (*host*) stosowany standardowo w urządzeniach OLED, pozwalający ocenić potencjał aplikacyjny emiterów w realnych warunkach pracy.

Pomiary luminescencji czasowo-rozdzielczej w szerokim zakresie (od nanosekund do milisekund) oraz w funkcji temperatury pozwoliły na precyzyjne określenie mechanizmów emisji. Wykazaliśmy, że zmiana podstawnika w części akceptorowej pozwala na płynne przełączanie między mechanizmami TADF, RTP oraz podwójną emisją.



Rysunek 27. Struktury wszystkich otrzymanych emiterów typu D-A z różnymi fragmentami akceptorowymi (fenazynowymi).

Zwieńczeniem pierwszej publikacji była konstrukcja i charakterystyka prototypowych OLED. Związki zostały zaimplementowane jako warstwy EML (10% domieszki w matrycy CBP). Dzięki zróżnicowaniu strukturalnemu części akceptorowej, wykazaliśmy możliwość kontroli nad mechanizmami emisji. Spośród 14 pochodnych na szczególną uwagę zasługują następujące:

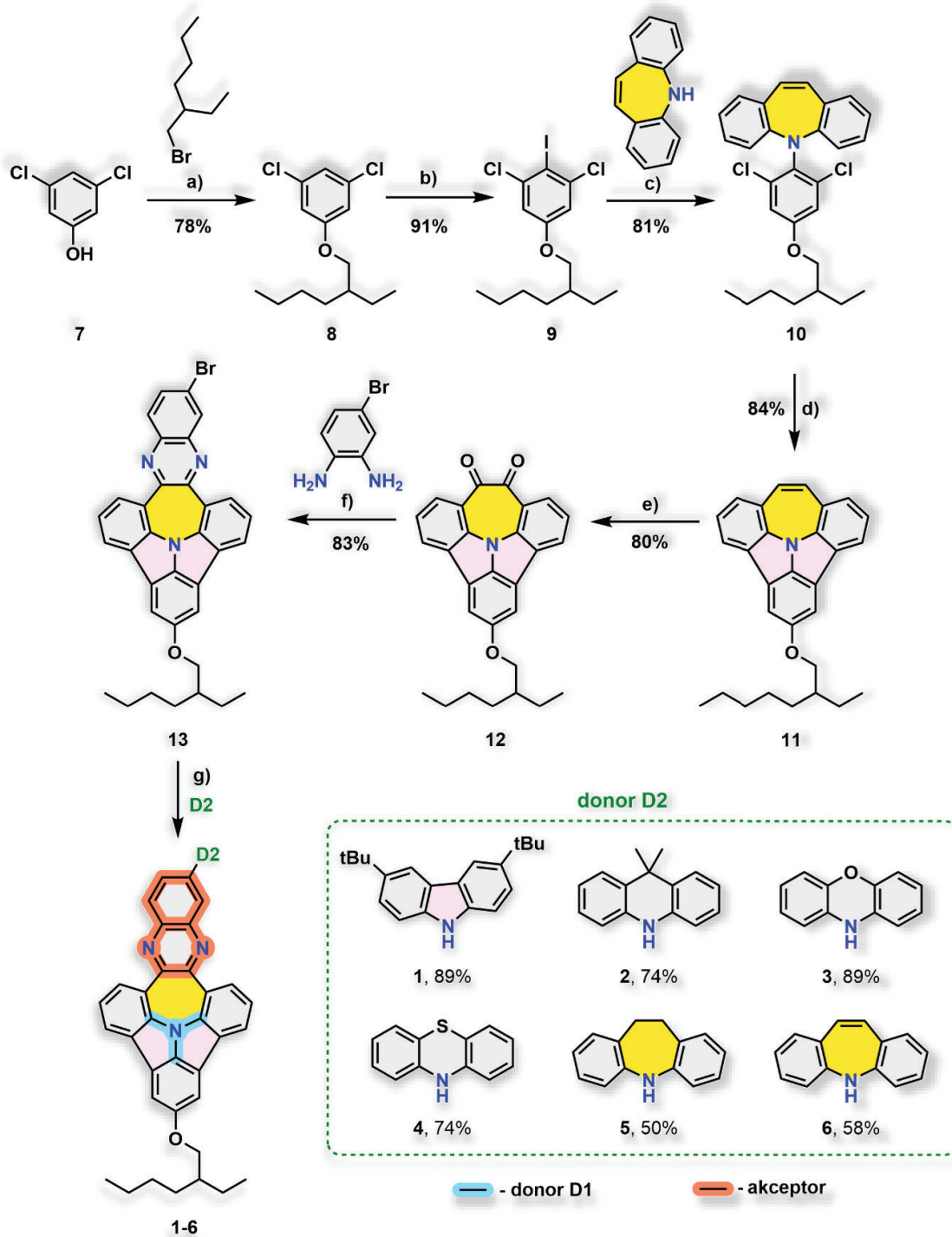
- Związek **10h** (najwyższa wydajność): Dzięki obecności grupy $-CF_3$ we fragmencie fenazynowym osiągnął rekordową dla tej klasy związków zewnętrzną wydajność kwantową EQE w prototypowym urządzeniu OLED sięgającą 12%. Bardzo wysoki stosunek DF/PF sugeruje niemal całkowite wykorzystanie stanów trypletowych w procesie RISC.

- Związek **10f** (inwersja stanów singlet-tryplet): Bardzo ważna obserwacja, wymagająca jednak bardzo dokładnej dalszej analizy, gdyż temat nie jest jeszcze dobrze opisany w literaturze eksperymentu. Dla tej pochodnej zaobserwowaliśmy eksperymentalną inwersję poziomów energetycznych, gdzie tryplet znajduje się o 0,34 eV powyżej singletu, co zaowocowało najwyższym PLQY na poziomie 86% w matrycy CBP.
- Związki **10d** i **10g** (przełączalność): Wykazaliśmy, że rodzaj matrycy (hosta) może całkowicie zmienić mechanizm emisji. Dla **10g** zmiana z Zeonexu na CBP wyłącza TADF na rzecz czystej fosforescencji w temperaturze pokojowej(RTP).

4.2. Architektura D-A-D i rozwiązanie problemu rozpuszczalności

Ważnym etapem dalszego rozwijania szkieletu cyklazynowego było rozwiązanie problemu słabej rozpuszczalności zabudowanych N-PAHs, który stanowił istotne ograniczenie analityczne w pierwszym projekcie. W związku z tym po kilku nieudanych próbach wprowadzenia grupy *tert*-butylowej do fragmentu policyklicznego, postanowiłem wprowadzić łańcuch O-alkilowy (w formie grupy 2-etyloheksylowej) już na początkowym etapie syntezy.¹⁷⁶ Poza znaczącą poprawą rozpuszczalności, grupa ta jest również bogatą w elektrony, co w założeniu miało wzmocnić charakter donorowy tego fragmentu cząsteczki. **(Rys. 28)**

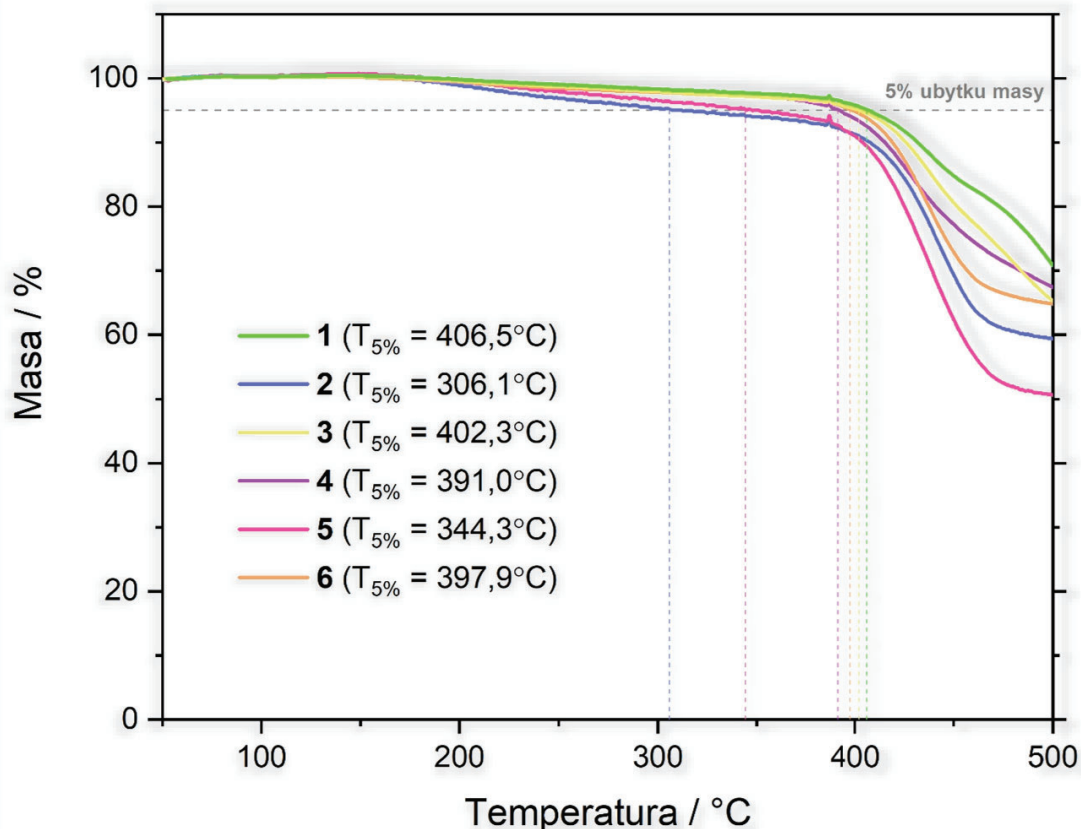
Sukces pierwszej serii wklęsłych emiterów potwierdził słuszność wykorzystania dibenzo[*b,f*]azepiny do separacji orbitali granicznych. Niemniej jednak, poza umiarkowaną rozpuszczalnością, układy D-A wykazywały relatywnie długie czasy życia fluorescencji opóźnionej, co prowadziło do spadku wydajności (*roll-off*) przy wyższych jasnościach. W odpowiedzi na te ograniczenia postanowiłem zaimplementować dodatkową jednostkę donorową (D2) w pozycji *meta* skrajnego pierścienia fenylowego chinoksaliny (akceptora). **(Rys. 28)** Założeniem było zwiększenie charakteru CT poprzez wzmocnienie oddziaływania donor-akceptor całego układu, co powinno skutkować dalszą minimalizacją ΔE_{ST} . Dodatkowo, dzięki przestrzennemu skręceniu donora D2 względem płaszczyzny akceptora, proces RISC powinien zachodzić szybciej, co skutkuje skróceniem czasu życia stanu trypletowego. Wprowadzenie objętościowych podstawników eliminuje również niepożądane oddziaływania międzycząsteczkowe, co wpływa na poprawę stabilności i luminancji. Opracowana przeze mnie nowa strategia syntetyczna obejmowała początkową implementację fragmentu solubilizującego. Rozpocząłem od alkilowania 3,5-dichlorofenolu (**7**) bromkiem 2-etyloheksylu, co pozwoliło na wprowadzenie długiego, rozgałęzionego łańcucha O-alkilowego. **(Rys. 28a)** Kolejnym etapem było jodowanie z wykorzystaniem układu I_2/Ag_2SO_4 w acetonitrylu, co dało pochodną **9** z wydajnością 91%. Ten związek stanowił prekursor aminowania z dibenzo[*b,f*]azepiną oraz następczego bezpośredniego arylowania mikrofalowego. **(Rys. 28c, d)** Podobnie, jak w przypadku wcześniejszego projektu, synteza była w pełni skalowalna, ograniczana jedynie objętością naczynia w reaktorze mikrofalowym. Kluczowym etapem umożliwiającym przejście do układów D-A-D



Rysunek 28. Schemat syntezy układów typu D-A-D opartych na motywie cyklazyny.

było utlenianie z BSA do dionu **12** z wydajnością 80% oraz jego następcza kondensacja z 4-bromo-1,2-diaminobenzemem w obecności kwasu octowego. (Rys. 28e, f) Otrzymany związek **13** stanowił uniwersalny prekursor z wbudowanym atomem bromu w części

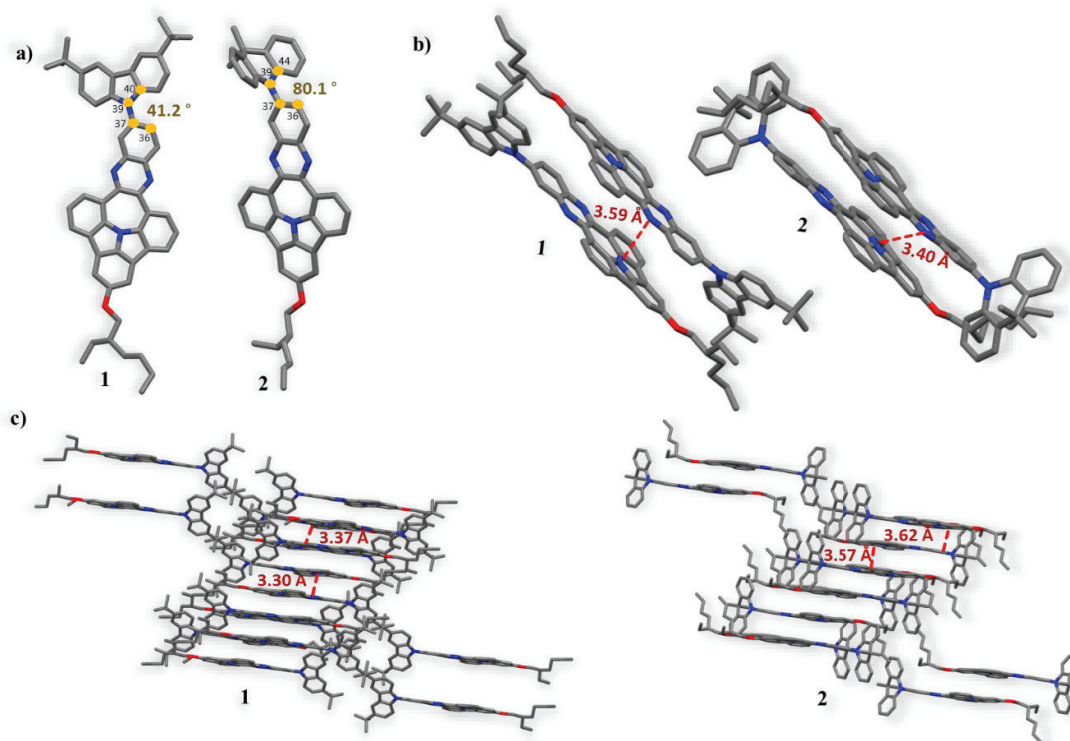
akceptorowej, gotowy do wprowadzenia różnych podstawników donorowych. Ostatni etap polegał na sprzęganiu Buchwalda-Hartwiga związku **13** z sześcioma różnymi aminami aromatycznymi: karbazolem (**1**), 9,9-dimetyloakrydyną (**2**), fenoksazyną (**3**), fenotiazyną (**4**), dihydrodibenzo[*b,f*]azepiną (**5**) i dibenzo[*b,f*]azepiną (**6**). Większość tych reakcji przebiegała z bardzo wysokimi wydajnościami (do 89%), a produkty były możliwe do wydzielenia poprzez strącanie. (Rys. 28g) Analiza termograwimetryczna (TGA) dowiodła również znacznej poprawy stabilności termicznej (do 406 °C). (Rys. 29)



Rysunek 29. Analiza termograwimetryczna (TGA) otrzymanych emiterów typu D-A-D.

Najciekawszym wynikiem analizy rentgenograficznej monokryształów związków **1** i **2** była obserwacja ich planarnej geometrii w sieci krystalicznej, co stało w sprzeczności z obliczeniami teoretycznymi wskazującymi na strukturę wklęsłą. (Rys. 30) Dokładna analiza struktury **2** (z dimetyloakrydyną) wykazała, że silnie elektronodonorowy charakter grupy O-alkilowej oraz dodatkowego donora powoduje wydłużenie wiązań w szkielecie cyklazyny, co sprzyja zmniejszeniu naprężeń i planaryzacji. Podobnie jak w pierwszej publikacji, cząsteczki układają się antyrównoległe z dystansem wynoszącym 3,40 - 3,59 Å. (Rys. 30b) Zatem wypłaszczenie struktury może być też efektem silnych oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy bogatą w elektrony częścią donorową jednej cząsteczki a ubogą w elektrony

częścią akceptorową drugiej. Ponadto, dodatkowe donory (D2) są skręcone względem rdzenia pod kątami od 41,2° (karbazol) do aż 80,1° (dimetyloakrydyna), co skutecznie minimalizuje nakładanie się orbitali HOMO-LUMO. (Rys. 30a)



Rysunek 29. Struktury krystalograficzne **1** i **2**; a) widok z góry ze zmierzonymi kątami dwuściennymi pomiędzy donorem D2 a płaszczyzną akceptora; b), c) upakowanie molekuł w stanie krystalicznym wyznaczone dla **1** i **2**, ze zmierzonymi odległościami pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami. Cząsteczki rozpuszczalników oraz wszystkie atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

Wprowadzenie drugiego donora doprowadziło do imponującej poprawy właściwości luminescencyjnych w porównaniu do serii D-A:

- **Wyższe wartości PLQY:** Związek **3** (z fenoksazyną) osiągnął PLQY na poziomie 96% w matrycy CBP, co jest wartością niemal dwukrotnie wyższą niż dla bazowego związku **10a** z pierwszej pracy.
- **Dostrojenie wartości ΔE_{ST} :** Dzięki zastosowaniu architektury D-A-D udało się uzyskać wyjątkowo małe przerwy singlet-tryplet. Dla pochodnych fenoksazynowej (**3**) i fenotiazynowej (**4**) różnica ta wynosiła 0,03-0,04 eV. Tak mała bariera energetyczna pozwala na błyskawiczny proces RISC. Co więcej, wszystkie emitery wykazywały emisję TADF.

- **Wpływ konformacji:** Pokazaliśmy, że donory przyjmujące konformację quasi-ekwatorialną (kąt bliski 90°, np. w **1** i **2**) wykazują silniejszy charakter CT i wydajniejszy proces TADF w porównaniu do układów quasi-aksjalnych (np. **5** i **6**).



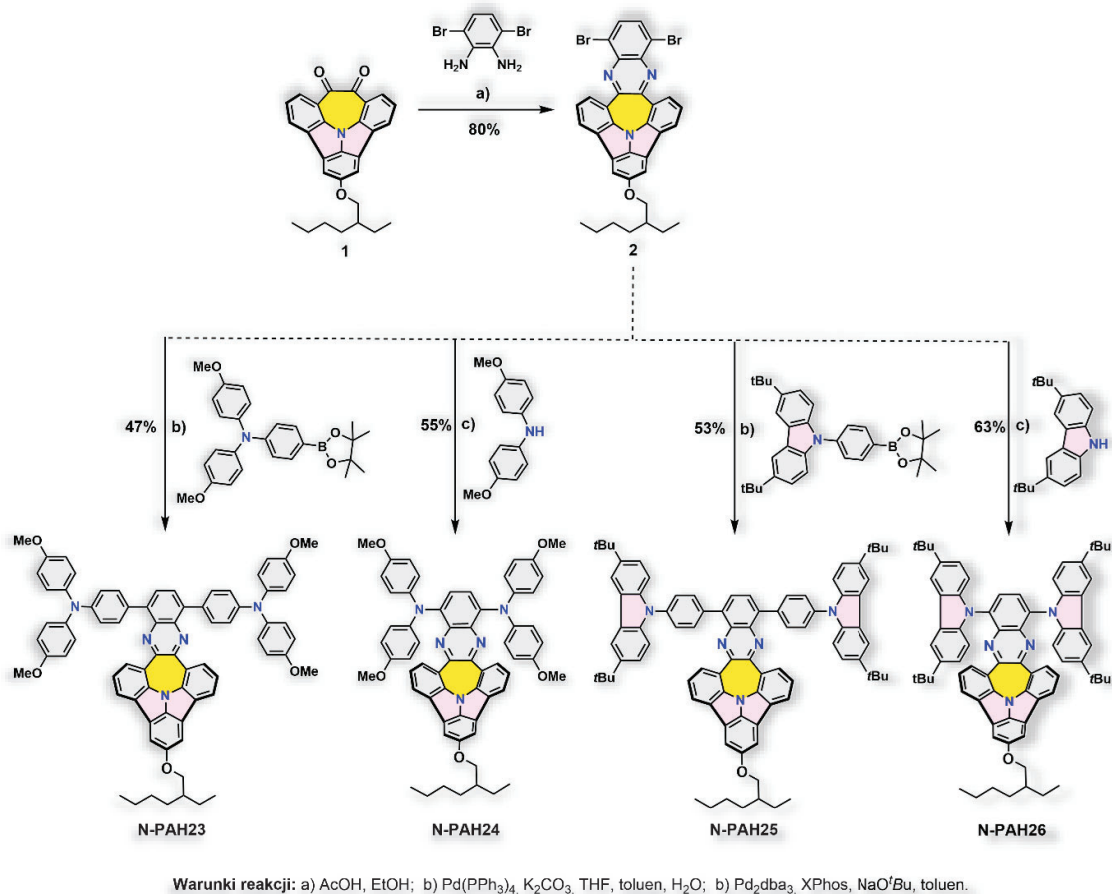
Rysunek 31. Zdjęcie pochodnych typu D-A-D, emitujących w ciele stałym.

Wyniki aplikacyjne w urządzeniach OLED uzyskane we współpracy z grupą prof. Daty potwierdziły potencjał otrzymanych emiterów jako jednych z najlepszych w tej klasie związków. Najważniejsze obserwacje to:

- **Wzrost wydajności EQE:** Maksymalna zewnętrzna wydajność kwantowa wzrosła z 12% (w pierwszej pracy) do 21,9% dla urządzenia opartego na emiterze **3**.
- **Rekordowa luminancja:** Wszystkie badane urządzenia osiągnęły jasności w zakresie 20 000-30 100 cd/m². W porównaniu do wyników z pierwszej pracy (gdzie jasności rzadko przekraczały 500 cd/m²), stanowi wzrost wartości tego parametru o ponad dwa rzędy, co jest kluczowe pod kątem zastosowań komercyjnych.
- **Niski roll-off:** Dzięki szybkiemu mechanizmowi TADF, urządzenia te zachowują wysoką wydajność nawet przy wysokich gęstościach prądu i wysokiej luminancji. Przykładowo dla urządzenia opartego na emiterze **3** względny roll-off, czyli spadek EQE przy luminancji wynoszącej 1 000 cd/m² wynosi zaledwie 13,7% (utrata EQE z wartości maksymalnej 21,9% do 18,9%).

4.3. Materiały HTM: rozszerzenie potencjału aplikacyjnego

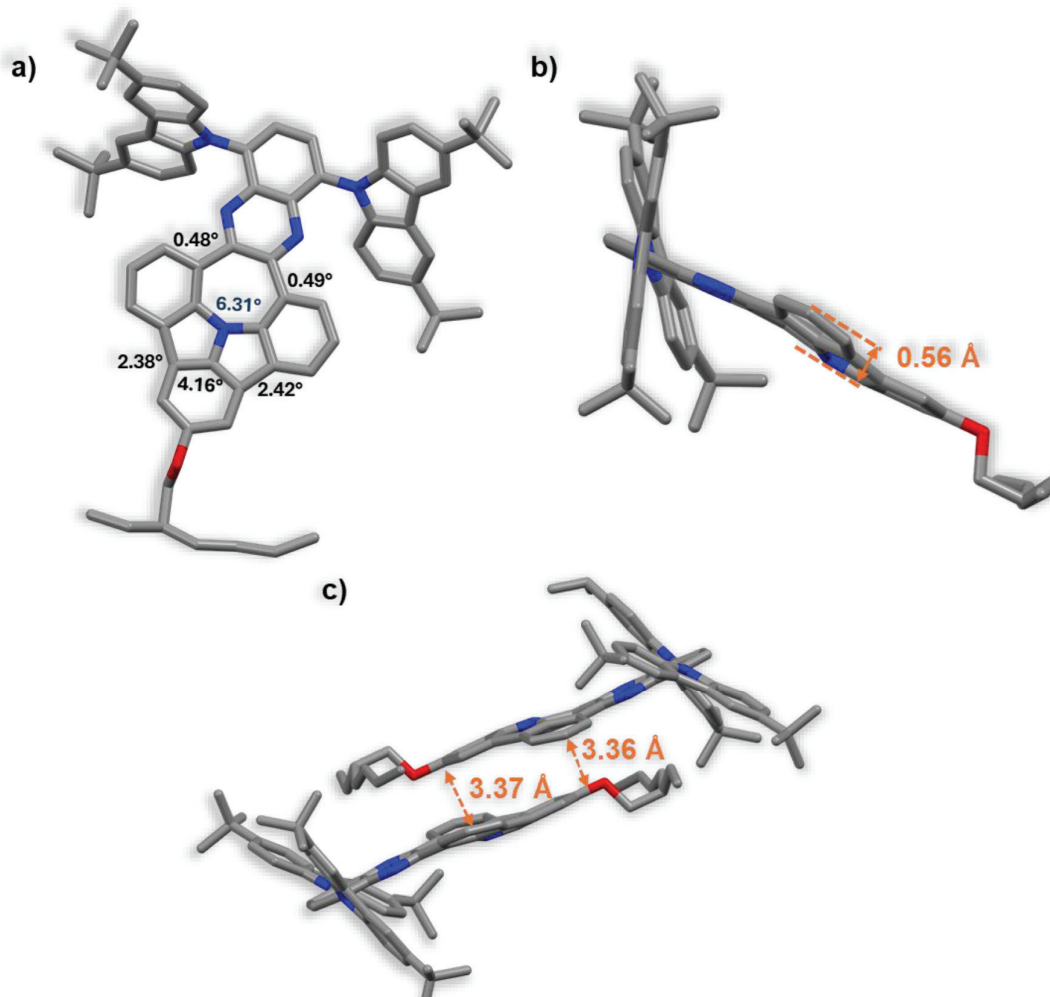
Ostatnia część badań wychodzi poza ramy OLED, skupiając się na wykorzystaniu opracowanego wcześniej wklęsłego rdzenia cyklazynowego w fotowoltaice perowskitowej (PSC) jako niedomieszkowanego materiału transportującego dziury (HTM). Motywacją do podjęcia tej tematyki były ograniczenia obecnie stosowanego HTM, **spiro-OMeTAD**, który wymaga stosowania higroskopijnych domieszek (takich jak sole litu), co drastycznie obniża stabilność ogniw PSC.



Rysunek 30. Schemat syntezy niedomieszkowanych HTMs sfunkcjonalizowanych bocznie.

Zaprojektowaliśmy nową architekturę molekularną o topologii podstawników w kształcie litery T, w której wklęsły rdzeń N-PAH został symetrycznie rozbudowany o fragmenty donorowe w części akceptorowej.¹⁷⁷ Taka boczna funkcjonalizacja (w pozycjach 3 i 6 pierścienia fenazynowego) miała pozwolić na precyzyjne dopasowanie poziomu energii HOMO do pasma walencyjnego perowskitu (~5.4 eV). Koncepcja zakrzywienia rdzenia miała zapobiec niekontrolowanej agregacji, a jednocześnie umożliwić bliskie, ale uporządkowane oddziaływania między cząsteczkami, co jest konieczne dla transportu ładunku.

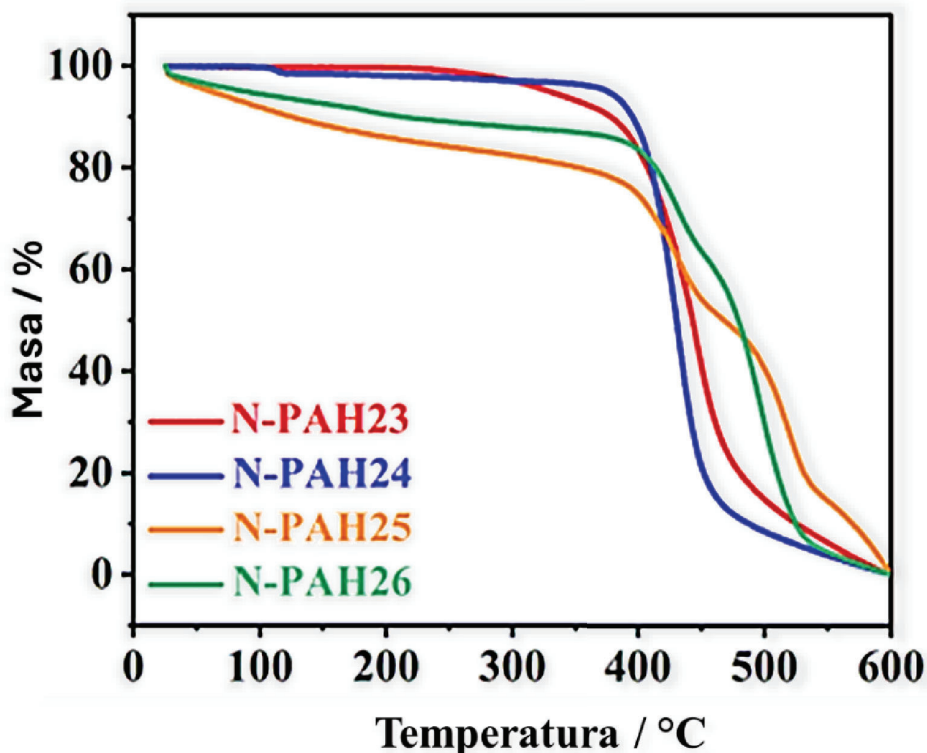
Strategia syntetyczna czterech docelowych związków (akronim: **N-PAH23-26**) została zrealizowana w oparciu o skalowalną ścieżkę syntezy, w której kluczowym krokiem było wprowadzenie reaktywnych centrów w pozycjach bocznych akceptora. (**Rys. 32a**) W pierwszych etapach wykorzystałem wcześniej zoptymalizowany diketon **1** (z łańcuchem 2-etyloheksylowym), który poddałem kwasowej kondensacji z 1,2-diamino-3,6-dibromobenzenem. Reakcja ta, prowadzona w mieszaninie AcOH/EtOH, pozwoliła na otrzymanie dibromopochodnej **2** z wysoką wydajnością 84%. (**Rys. 32a**) Ten związek stanowił uniwersalny prekursor do wprowadzenia jednostek donorowych z wykorzystaniem dwóch różnych technik sprzęgania katalizowanego palladem. Do syntezy **N-PAH23** i **N-PAH25** w reakcji Suzuki-Miyaura wykorzystałem odpowiednie kwasy boronowe z mostkiem fenylowym, co pozwoliło na wydłużenie bocznych ramion cząsteczki (wydajność 49-53%). (**Rys. 32b**) W przypadku **N-PAH24** i **N-PAH26** te same aminy drugorzędowe, (bis(4-



Rysunek 31. Struktura krystalograficzna **N-PAH26**. a) widok z góry z obliczonymi wartościami kątów POAV dla strategicznych atomów; b) perspektywa boczna z zaznaczonym zakrzywieniem i wyliczoną głębokością misy; c) ułożenie "głowa do ogona" dwóch sąsiadujących molekuł w sieci krytalicznej z obliczonymi najkrótszymi odległościami pomiędzy nimi.

metoksyfenylo)aminę i 3,6-di-*tert*-butylokarbazol, połączyłem bezpośrednio z rdzeniem w reakcji Buchwalda-Hartwiga, co skutkowało krótszymi, bardziej sztywnymi podstawnikami (wydajność 56-63%). (**Rys. 32c**) Istotnym sukcesem syntetycznym było opracowanie metod oczyszczania, w większości przypadków, opartych głównie na krystalizacji i szybkiej filtracji przez złożę żelu krzemionkowego, co wyeliminowało potrzebę pełnej chromatografii kolumnowej na końcowym etapie i zapewniło wysoką czystość materiałów, niezbędną do pracy w ogniwach słonecznych.

Jednym z najciekawszych aspektów tej pracy była analiza wpływu formy podstawnika donorowego na geometrię cząsteczki. Na podstawie obliczeń DFT oraz rentgenografii strukturalnej monokryształu związku **N-PAH26**, zaobserwowaliśmy wyraźną korelację między strukturą boczną a głębokością misy rdzenia. (**Rys. 33**) Wprowadzenie łącznika fenyłowego w **N-PAH23** (głębokość 0,38 Å) prowadzi do względnego wypłaszczenia struktury w porównaniu do **N-PAH24** (głębokość 0,65 Å), gdzie donor jest przyłączony bezpośrednio. Ta subtelna zmiana ma kluczowy wpływ na transport ładunku. Symulacje dimerów wykazały, że wydłużone ramiona w **N-PAH23** sprzyjają bliższemu kontaktowi między sąsiednimi cząsteczkami (odległości C-C rzędu 3,35-3,38 Å), co ułatwia przeskoki ładunku (ang. *charge hopping*). Ponadto, uzyskany monokryształ **N-PAH26** (układ trójskośny, grupa przestrzenna *P-1*) potwierdził głębokość wklęsłości na poziomie 0,56 Å



Rysunek 32. Analiza termogravimetryczna (TGA) niedomieszkowanych HTMs **N-PAH23-26**. Grafika została skopiowana z publikacji.

oraz specyficzne, przesunięte upakowanie typu antyrównoległego, stabilizowane przez oddziaływanie między grupą alkilową a fenzyną sąsiedniej cząsteczki (2,63 Å). (**Rys. 33c**)

Wszystkie zsyntetyzowane związki wykazały stabilność termiczną do temperatury około 300°C (pomiar TGA, 5% ubytku masy), co jest w pełni wystarczające do stabilnej pracy ogniwa PSC. Zauważyłem jednak, że pochodne z grupami *tert*-butylowymi (**N-PAH25, 26**) wykazują nieco niższą stabilność niż pochodne metoksyłowe, co przypisuję tendencji grup ^tBu do rozkładu w wyniku reakcji odwrotnych. (**Rys. 34**)

Przed wykorzystaniem N-PAHs w ogniwach PSC potwierdzona została ich wysoka hydrofobowość. Kąt zwilżania wodą dla **N-PAH23** wyniósł aż 94,13°, co jest wartością znacznie wyższą niż standardowego **spiro-OMeTAD** (75,80°). Ta właściwość pozwala nowym materiałom pełnić rolę bariery chroniącej warstwę perowskitu przed wpływem wilgoci z atmosfery.

W tym projekcie współpracowaliśmy z grupą Prof. D. Prochowicza, która przygotowała ogniwa PSC z wykorzystaniem zsyntezowanych **N-PAH23-24** jako HTM. Najważniejsze obserwacje wynikające z tych testów to:

- Wyznaczona eksperymentalnie energia HOMO dla **N-PAH23** wynosi -5,22 eV, co zapewnia doskonałe dopasowanie do pasma walencyjnego perowskitu i skuteczną ekstrakcję dziur.
- Ogniwa oparte na niedomieszkowanym **N-PAH23** osiągnęły maksymalną wydajność konwersji mocy (PCE) na poziomie 20,39% (stabilizowane PCE 20,20%). Jest to wynik lepszy niż uzyskany dla referencyjnego, domieszkowanego materiału **spiro-OMeTAD** (19,54%).
- Wykazaliśmy, że **N-PAH23** posiada wyższą mobilność dziur ($6,17 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) w porównaniu do **N-PAH24** ($2,99 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), co bezpośrednio wynika z opisanego wcześniej ciaśniejszego upakowania w sieci krystalicznej wymuszonego przez dłuższą strukturę ramion.

IX. Podsumowanie

Zrealizowany cykl badań, stanowiący podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej, doprowadził do zaprojektowania, syntezy oraz szczegółowej charakterystyki nowej klasy zakrzywionych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych domieszkowanych azotem (N-PAHs), opartych na unikalnym rdzeniu cyklazynowym. Głównym osiągnięciem naukowym pracy jest pozytywna weryfikacja hipotezy, według której świadome wprowadzenie ujemnej krzywizny Gaussa do szkieletu aromatycznego pozwala na skuteczne przełamanie barier limitujących wydajność klasycznych, płaskich emiterów organicznych. Kluczowe znaczenie miała tutaj implementacja topologii 5-7-5, w której siedmioczłonowy pierścień azepinowy sąsiaduje z dwoma pierścieniami pięcioczłonowymi, co wymusza wklęsłą geometrię (*aza-buckybowls*). Taka koncepcja molekularna pozwoliła na zminimalizowanie niepożądanych oddziaływań typu π - π (π -*stacking*), co zostało potwierdzone analizą rentgenograficzną, wskazującą na unikalne upakowanie cząsteczek typu "głowa do ogona", zapobiegające wygaszaniu emisji w ciele stałym.

Z perspektywy chemii syntetycznej, praca zaowocowała opracowaniem wydajnej i w pełni skalowalnej strategii typu *bottom-up*, opartej na uniwersalnym policyklicznym prekursorze dikarbonylowym. Procedura syntetyczna została wyróżniona przez Synlett. Wprowadzenie do niej metod takich jak mikrofalowe bezpośrednie arylowanie oraz zastosowanie BSA jako wysoce efektywnego odczynnika utleniającego, umożliwiło sprawne otrzymywanie zestawu 14 zróżnicowanych emiterów. Modularność opracowanej metody okazała się kluczowa dla dalszego rozwoju projektu, pozwalając na płynne przechodzenie od prostych układów D-A do bardziej rozbudowanych D-A-D oraz sfunkcjonalizowanych bocznie układów w kształcie litery T.

Ważnym aspektem mojej pracy doktorskiej była zaawansowana inżynieria stanów wzbudzonych, wspierana obliczeniami kwantowo-chemicznymi, która pozwoliła na precyzyjne sterowanie mechanizmami emisji poprzez uważne obserwowanie zależności struktura-właściwości. Wykazaliśmy, że siedmioczłonowy pierścień jest antyaromatyczny i efektywnie rozdziela orbitale HOMO-LUMO, a w konsekwencji pozwala na uzyskanie emisji typu TADF. Szczególnie ciekawą obserwacją było odkrycie eksperymentalnej inwersji stanów singlet-tryplet dla jednej pochodnej. Te wyróżniające się właściwości fotofizyczne przełożyły się na sukces aplikacyjny w prototypowych urządzeniach OLED, które w przypadku architektury D-A-D osiągnęły EQE na poziomie 21,9% oraz rekordową luminancję przekraczającą 30 100 cd/m².

W ostatnim etapie wykazaliśmy wszechstronność modelowego rdzenia cyklazynowego w zastosowaniach optoelektronicznych. Zaprojektowane i zsyntetyzowane niedomieszkowane materiały transportujące dziury (HTM) o architekturze T-kształtnej pozwoliły na uzyskanie sprawności konwersji mocy (PCE) na poziomie 20,39%, przewyższając wyniki dla standardowego materiału spiro-OMeTAD. Co więcej, wysoka

hydrofobowość otrzymanych warstw N-PAHs przyczyniła się do znaczącej poprawy stabilności ogniów poprzez skuteczną ochronę warstwy perowskitu przed warunkami zewnętrznymi.

Wyniki przedstawione w rozprawie stanowią istotny wkład w rozwój chemii materiałów organicznych, udowadniając, że synergia między precyzyjną syntezą i świadomym kształtowaniem geometrii cząsteczki otwiera nowe perspektywy w budowie wydajnych i stabilnych urządzeń optoelektronicznych przyszłości.

X. Bibliografia

- (1) Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (27), e202202232. <https://doi.org/10.1002/anie.202202232>.
- (2) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (3) Strupinski, W.; Grodecki, K.; Wyszomolek, A.; Stepniewski, R.; Szkopek, T.; Gaskell, P. E.; Grüneis, A.; Haberer, D.; Bozek, R.; Krupka, J.; Baranowski, J. M. Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC. *Nano Lett.* **2011**, *11* (4), 1786–1791. <https://doi.org/10.1021/nl200390e>.
- (4) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81* (1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- (5) Liu, Z.; Fu, S.; Liu, X.; Narita, A.; Samorì, P.; Bonn, M.; Wang, H. I. Small Size, Big Impact: Recent Progress in Bottom-Up Synthesized Nanographenes for Optoelectronic and Energy Applications. *Adv. Sci.* **2022**, *9* (19), 2106055. <https://doi.org/10.1002/advs.202106055>.
- (6) Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K. New Advances in Nanographene Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6616–6643. <https://doi.org/10.1039/C5CS00183H>.
- (7) Guo, X.; Yuan, Z.; Zhu, Y.; Li, Z.; Huang, R.; Xia, Z.; Zhang, W.; Li, Y.; Wang, J. A Nitrogen-Doped Hexapole [7]Helicene versus Its All-Carbon Analogue. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (47), 16966–16972. <https://doi.org/10.1002/anie.201907972>.
- (8) Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K. Bottom-Up Synthesis of Chemically Precise Graphene Nanoribbons. *Chem. Rec.* **2015**, *15* (1), 295–309. <https://doi.org/10.1002/tcr.201402082>.
- (9) Li, Z.; Young, R. J.; Backes, C.; Zhao, W.; Zhang, X.; Zhukov, A. A.; Tillotson, E.; Conlan, A. P.; Ding, F.; Haigh, S. J.; Novoselov, K. S.; Coleman, J. N. Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene. *ACS Nano* **2020**, *14* (9), 10976–10985. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03916>.
- (10) Zhang, Y.; Pun, S. H.; Miao, Q. The Scholl Reaction as a Powerful Tool for Synthesis of Curved Polycyclic Aromatics. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (18), 14554–14593. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00186>.
- (11) Krzeszewski, M.; Ito, H.; Itami, K. Infinitene: A Helically Twisted Figure-Eight [12]Circulene Topoisomer. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (2), 862–871. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10807>.
- (12) Matsuoka, W.; Ito, H.; Itami, K. Rapid Access to Nanographenes and Fused Heteroaromatics by Palladium-Catalyzed Annulative π -Extension Reaction of Unfunctionalized Aromatics with Diiodobiaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (40), 12224–12228. <https://doi.org/10.1002/anie.201707486>.
- (13) Huo, G.-F.; Xu, W.-T.; Hu, J.; Han, Y.; Fan, W.; Wang, W.; Sun, Z.; Yang, H.-B.; Wu, J. Perylene-Embedded Helical Nanographenes with Emission up to 1010 Nm: Synthesis, Structures, and Chiroptical Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64* (4), e202416707. <https://doi.org/10.1002/anie.202416707>.
- (14) Gao, H.; Wang, Z.; Cao, J.; Lin, Y. C.; Ling, X. Advancing Nanoelectronics Applications: Progress in Non-van Der Waals 2D Materials. *ACS Nano* **2024**, *18* (26), 16343–16358. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c01177>.
- (15) Borrisov, B.; Beneventi, G. M.; Fu, Y.; Qiu, Z.; Komber, H.; Deng, Q.; Greißel, P. M.; Cadranel, A.; Guldi, D. M.; Ma, J.; Feng, X. Deep-Saddle-Shaped Nanographene Induced by Four Heptagons: Efficient Synthesis and Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (40), 27335–27344. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c09224>.

- (16) Daría, A. M. S.; González-Sánchez, L.; Gómez, S. Coronene: A Model for Ultrafast Dynamics in Graphene Nanoflakes and PAHs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *26* (1), 174–184. <https://doi.org/10.1039/D3CP03656A>.
- (17) Chen, L.; Puniredd, S. R.; Tan, Y.-Z.; Baumgarten, M.; Zschieschang, U.; Enkelmann, V.; Pisula, W.; Feng, X.; Klauk, H.; Müllen, K. Hexathienocoronenes: Synthesis and Self-Organization. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (43), 17869–17872. <https://doi.org/10.1021/ja3082395>.
- (18) Domenico, J.; Schneider, A. M.; Sohlberg, K. From Benzene to Graphene: Exploring the Electronic Structure of Single-Layer and Bilayer Graphene Using Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96* (10), 2225–2237. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00331>.
- (19) Mughal, E. U.; Naeem, N.; Kainat, S. F.; Sadiq, A.; Ogaly, H. A. Nanographene Horizons: The Emerging Role of Hexa-Peri-Hexabenzocoronene in Functional Material Design. *RSC Adv.* **2025**, *15* (37), 30490–30551. <https://doi.org/10.1039/D5RA04623H>.
- (20) Liang, Y.; Xing, W.; Liu, L.; Sun, Y.; Xu, W.; Zhu, D. Charge Transport Behaviors of a Novel 2:1 Charge Transfer Complex Based on Coronene and HAT(CN)6. *Org. Electron.* **2020**, *78*, 105608. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105608>.
- (21) Hughes, J. M.; Hernandez, Y.; Aherne, D.; Doessel, L.; Müllen, K.; Moreton, B.; White, T. W.; Partridge, C.; Costantini, G.; Shmeliov, A.; Shannon, M.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. High Quality Dispersions of Hexabenzocoronene in Organic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (29), 12168–12179. <https://doi.org/10.1021/ja303683v>.
- (22) Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (4), 3479–3716. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00076>.
- (23) Wang, J.; Wei, H.; Guan, J.; Müllen, K.; Yin, M. Perylene- and Perylene Diimide-Based Framework Materials Constructed through Metal Coordination. *Chem. – Eur. J.* **2025**, *31* (3), e202403234. <https://doi.org/10.1002/chem.202403234>.
- (24) Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniaha, L.; Wong, W.-S.; Żyła-Karwowska, M.; Stępień, M. Recent Advances in Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (1), 565–788. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00449>.
- (25) Zhang, F.; Ma, Y.; Chi, Y.; Yu, H.; Li, Y.; Jiang, T.; Wei, X.; Shi, J. Self-Assembly, Optical and Electrical Properties of Perylene Diimide Dyes Bearing Unsymmetrical Substituents at Bay Position. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 8208. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26502-5>.
- (26) Ran, X.; Ali, M. A.; Hu, Z.; Li, P.; Xia, Y.; Zhang, H.; Yang, L.; Chen, Y. State-of-the-Art Techniques on Asymmetrical Perylene Diimide Derivatives: Efficient Electron-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (10), 5114–5124. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08138>.
- (27) Mateo-Alonso, A. Pyrene-Fused Pyrazaacenes: From Small Molecules to Nanoribbons. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (17), 6311–6324. <https://doi.org/10.1039/C4CS00119B>.
- (28) Ajayakumar, M. R.; Ma, J.; Feng, X. π -Extended Peri-Acenes: Recent Progress in Synthesis and Characterization. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022* (13), e202101428. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202101428>.
- (29) Jin, P.; Song, T.; Xiao, J.; Zhang, Q. Recent Progress in Using Pyrene-4,5-Diketones and Pyrene-4,5,9,10-Tetraketones as Building Blocks to Construct Large Acenes and Heteroacenes. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7* (11), 2130–2146. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800039>.
- (30) Rickhaus, M.; Mayor, M.; Juriček, M. Chirality in Curved Polyaromatic Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (6), 1643–1660. <https://doi.org/10.1039/C6CS00623J>.
- (31) Pun, S. H.; Miao, Q. Toward Negatively Curved Carbons. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (7), 1630–1642. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00140>.
- (32) Wu, Y.-T.; Siegel, J. S. Aromatic Molecular-Bowl Hydrocarbons: Synthetic Derivatives, Their Structures, and Physical Properties. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 4843–4867. <https://doi.org/10.1021/cr050554q>.

- (33) Sygula, A. Chemistry on a Half-Shell: Synthesis and Derivatization of Buckybowls. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011 (9), 1611–1625. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201001585>.
- (34) Sygula, A.; Rabideau, P. W. Non-Pyrolytic Syntheses of Buckybowls: Corannulene, Cyclopentacorannulene, and a Semibuckminsterfullerene. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (34), 7800–7803. <https://doi.org/10.1021/ja991169j>.
- (35) Scott, L. T.; Cheng, P.-C.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S.; Meyer, D. T.; Warren, H. B. Corannulene. A Three-Step Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (45), 10963–10968. <https://doi.org/10.1021/ja972019g>.
- (36) Sygula, A.; Rabideau, P. W. Non-Pyrolytic Syntheses of Buckybowls: Corannulene, Cyclopentacorannulene, and a Semibuckminsterfullerene. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (34), 7800–7803. <https://doi.org/10.1021/ja991169j>.
- (37) Báti, G.; Laxmi, S.; Stuparu, M. C. Mechanochemical Synthesis of Corannulene: Scalable and Efficient Preparation of A Curved Polycyclic Aromatic Hydrocarbon under Ball Milling Conditions. *ChemSusChem* **2023**, 16 (20), e202301087. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301087>.
- (38) Stuparu, M. C. Corannulene: A Curved Polyarene Building Block for the Construction of Functional Materials. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54 (13), 2858–2870. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00207>.
- (39) Kawasumi, K.; Zhang, Q.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K. A Grossly Warped Nanographene and the Consequences of Multiple Odd-Membered-Ring Defects. *Nat. Chem.* **2013**, 5 (9), 739–744. <https://doi.org/10.1038/nchem.1704>.
- (40) Feng, C.-N.; Hsieh, Y.-C.; Wu, Y.-T. Metal-Catalyzed Cascade Reactions: Useful Synthetic Tools for the Preparation of Polycyclic Arenes. *Chem. Rec.* **2015**, 15 (1), 266–279. <https://doi.org/10.1002/tcr.201402066>.
- (41) Sakurai, H.; Daiko, T.; Hirao, T. A Synthesis of Sumanene, a Fullerene Fragment. *Science* **2003**, 301 (5641), 1878–1878. <https://doi.org/10.1126/science.1088290>.
- (42) Chen, Y.; Zhang, L. Buckybowl-Based Nanocarbons: Synthesis, Properties, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2025**, 58 (5), 762–776. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00812>.
- (43) Sanyal, S.; Manna, A. K.; Pati, S. K. Functional Corannulene: Diverse Structures, Enhanced Charge Transport, and Tunable Optoelectronic Properties. *ChemPhysChem* **2014**, 15 (5), 885–893. <https://doi.org/10.1002/cphc.201301050>.
- (44) Xu, G.; Yang, Y.; Chen, Q.; Xie, S.-Y.; Zhang, Q. Bowl-Shaped Conjugated Organic Semiconductors: From Structural Design, Molecular Assembly to Device Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2026**, 36 (36), e28875. <https://doi.org/10.1002/adfm.202528875>.
- (45) Amaya, T.; Sakane, H.; Muneishi, T.; Hirao, T. Bowl-to-Bowl Inversion of Sumanene Derivatives. *Chem. Commun.* **2008**, No. 6, 765–767. <https://doi.org/10.1039/B712839H>.
- (46) Jaafar, R.; Pignedoli, C. A.; Bussi, G.; Ait-Mansour, K.; Groening, O.; Amaya, T.; Hirao, T.; Fasel, R.; Ruffieux, P. Bowl Inversion of Surface-Adsorbed Sumanene. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (39), 13666–13671. <https://doi.org/10.1021/ja504126z>.
- (47) Lee, C.-W.; Liu, E.-C.; Wu, Y.-T. Palladium-Catalyzed Reaction of Haloarenes with Diarylethyne: Synthesis, Structural Analysis, and Properties of Methylene-Bridged Arenes. *J. Org. Chem.* **2015**, 80 (21), 10446–10456. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02111>.
- (48) Muzammil, E. M.; Halilovic, D.; Stuparu, M. C. Synthesis of Corannulene-Based Nanographenes. *Commun. Chem.* **2019**, 2 (1), 58. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0160-1>.
- (49) Xu, G.; Yang, Y.; Chen, Q.; Xie, S.-Y.; Zhang, Q. Bowl-Shaped Conjugated Organic Semiconductors: From Structural Design, Molecular Assembly to Device Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2026**, 36 (36), e28875. <https://doi.org/10.1002/adfm.202528875>.
- (50) Wang, W.; Shao, X. Synthesis and Derivatization of Hetera-Buckybowls. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19 (1), 101–122. <https://doi.org/10.1039/D0OB01931C>.
- (51) Nakamura, K.; Ochiai, K.; Yubuta, A.; He, D.; Miyajima, D.; Ito, S. Pyridine-Fused Azacorannulene: Fine-Tuning of the Structure and Properties of Nitrogen-Embedded Buckybowls. *Precis. Chem.* **2023**, 1 (1), 29–33. <https://doi.org/10.1021/prechem.3c00004>.

- (52) Zhou, L.; Zhang, G. A Nanoboat with Fused Concave N-Heterotriangulene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (23), 8963–8968. <https://doi.org/10.1002/anie.202002869>.
- (53) Yokoi, H.; Hiraoka, Y.; Hiroto, S.; Sakamaki, D.; Seki, S.; Shinokubo, H. Nitrogen-Embedded Buckybowl and Its Assembly with C60. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 8215. <https://doi.org/10.1038/ncomms9215>.
- (54) Tan, Q.; Higashibayashi, S.; Karanjit, S.; Sakurai, H. Enantioselective Synthesis of a Chiral Nitrogen-Doped Buckybowl. *Nat. Commun.* **2012**, *3* (1), 891. <https://doi.org/10.1038/ncomms1896>.
- (55) Tokimaru, Y.; Ito, S.; Nozaki, K. A Hybrid of Corannulene and Azacorannulene: Synthesis of a Highly Curved Nitrogen-Containing Buckybowl. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (31), 9818–9822. <https://doi.org/10.1002/anie.201805678>.
- (56) Fei, Y.; Liu, J. Synthesis of Defective Nanographenes Containing Joined Pentagons and Heptagons. *Adv. Sci.* **2022**, *9* (19), 2201000. <https://doi.org/10.1002/adv.202201000>.
- (57) Gliemann, B. D.; Strauss, V.; Hitzemberger, J. F.; Dral, P. O.; Hampel, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Drewello, T.; Thiel, W.; Guldi, D. M.; Kivala, M. Dithiafulvenyl-Extended N-Heterotriangulenes and Their Interaction with C60: Cooperative Fluorescence. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (50), 12353–12362. <https://doi.org/10.1002/chem.201701625>.
- (58) Hu, J.-T.; Yang, G.-X.; Li, M.; Li, Z.; Zeng, Y.; Yang, Z.; Fu, Y.; Cheng, X.; Ren, Y.; Chen, S.; Liu, K.; Su, S.-J. Antiaromatic Azepino[3,2,1-Jk]Carbazole-Based π -Extended Molecular Engineering for High-Efficiency and Stable BT.2020 Green OLEDs. *Adv. Opt. Mater.* **2025**, *13* (22), 2501147. <https://doi.org/10.1002/adom.202501147>.
- (59) Oki, K.; Takase, M.; Mori, S.; Shiotari, A.; Sugimoto, Y.; Ohara, K.; Okujima, T.; Uno, H. Synthesis, Structures, and Properties of Core-Expanded Azacoronene Analogue: A Twisted π -System with Two N-Doped Heptagons. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (33), 10430–10434. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06079>.
- (60) Ji, Y.; Ma, Z.; Wan, L.; Wang, W.; Zhang, G. A Heptagon-Embedded Structural Isomer of Azacorannulene. *Org. Lett.* **2025**, *27* (29), 7939–7943. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5c02269>.
- (61) Zhu, G.; Song, Y.; Zhang, Q.; Ding, W.; Chen, X.; Wang, Y.; Zhang, G. Modulating the Properties of Buckybowls Containing Multiple Heteroatoms. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8* (4), 727–735. <https://doi.org/10.1039/D0QO01452D>.
- (62) Luo, H.; Liu, J. Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Nanographenes with Joined Nonhexagons via a Ring Expansion Strategy. *Angew. Chem.* **2023**, *135* (21), e202302761. <https://doi.org/10.1002/ange.202302761>.
- (63) Nebauer, J.; Neiß, C.; Krug, M.; Vogel, A.; Fehn, D.; Ozaki, S.; Rominger, F.; Meyer, K.; Kamada, K.; Guldi, D. M.; Görling, A.; Kivala, M. Oxidative Cyclodehydrogenation of Trinaphthylamine: Selective Formation of a Nitrogen-Centered Polycyclic π -System Comprising 5- and 7-Membered Rings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (39), e202205287. <https://doi.org/10.1002/anie.202205287>.
- (64) Ma, F.; Zhao, G.; Zheng, Y.; He, F.; Hasrat, K.; Qi, Z. Molecular Engineering of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with Aggregation-Induced Emission via Introducing Intramolecular Hydrogen-Bonding Interactions for Efficient Solution-Processed Nondoped OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (1), 1179–1189. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17545>.
- (65) Meng, G.; Liu, L.; He, Z.; Hall, D.; Wang, X.; Peng, T.; Yin, X.; Chen, P.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E.; Wang, N.; Wang, S. Multi-Resonant Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Based on Tetracoordinate Boron-Containing PAHs: Colour Tuning Based on the Nature of Chelates. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (6), 1665–1674. <https://doi.org/10.1039/D1SC05692A>.
- (66) Misselwitz, E.; Martins, L.; Leonhardt, M.; Hellmann, J.; Rominger, F.; Kivala, M. Naphthyl-Separated Stone–Wales Defect-Type Nanographene via Scholl Cyclization of Tetra(1-

- Naphthyl)Naphthalene. *Org. Lett.* **2025**, *27* (32), 9019–9023. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5c02721>.
- (67) Wang, C.; Deng, Z.; Phillips, D. L.; Liu, J. Extension of Non-Alternant Nanographenes Containing Nitrogen-Doped Stone-Thrower-Wales Defects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (35), e202306890. <https://doi.org/10.1002/anie.202306890>.
- (68) Mishra, S.; Krzeszewski, M.; Pignedoli, C. A.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Gryko, D. T. On-Surface Synthesis of a Nitrogen-Embedded Buckybowl with Inverse Stone–Thrower–Wales Topology. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1714. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04144-5>.
- (69) Pérez-Elvira, E.; Wu, F.; Hwang, J. H.; Ma, J.; Palomino-Ruiz, L.; Canola, S.; Barragán, A.; Lauwaet, K.; Gallego, J. M.; Miranda, R.; Perrin, M. L.; Écija, D.; Gallardo, A.; Borin Barin, G.; Feng, X.; Urgel, J. I. On-Surface Synthesis and Characterization of Cumulene-Linked Stone-Wales Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64* (37), e202506803. <https://doi.org/10.1002/anie.202506803>.
- (70) Krzeszewski, M.; Dobrzycki, Ł.; Sobolewski, A. L.; Cyrański, M. K.; Gryko, D. T. Bowl-Shaped Pentagon- and Heptagon-Embedded Nanographene Containing a Central Pyrrolo[3,2-b]Pyrrole Core. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (27), 14998–15005. <https://doi.org/10.1002/anie.202104092>.
- (71) Boekelheide, V.; Gall, W. G. A Synthesis of Quinolizinium and Dehydroquinolizinium Derivatives1. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (7), 1832–1836. <https://doi.org/10.1021/ja01636a029>.
- (72) Boekelheide, V.; Windgassen, R. J. Jr. Syntheses of Pyrrocolines Unsubstituted in the Five-Membered Ring1. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (6), 1456–1459. <https://doi.org/10.1021/ja01515a044>.
- (73) Farquhar, D.; Gough, T. T.; Leaver, D. Heterocyclic Compounds with Bridgehead Nitrogen Atoms. Part V. Pyrido[2,1,6-de]Quinolizines (Cycl[3.3.3]Azines). *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1976**, No. 3, 341–355. <https://doi.org/10.1039/P19760000341>.
- (74) Skabeev, A.; Zschieschang, U.; Zagranjarski, Y.; Klauk, H.; Müllen, K.; Li, C. Carbonyl-Functionalized Cyclazines as Colorants and Air-Stable n-Type Semiconductors. *Org. Lett.* **2018**, *20* (5), 1409–1412. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00183>.
- (75) Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (9), 2005630. <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>.
- (76) Dos Santos, J. M.; Hall, D.; Basumatary, B.; Bryden, M.; Chen, D.; Choudhary, P.; Comerford, T.; Crovini, E.; Danos, A.; De, J.; Diesing, S.; Fatahi, M.; Griffin, M.; Gupta, A. K.; Hafeez, H.; Hämmerling, L.; Hanover, E.; Haug, J.; Heil, T.; Karthik, D.; Kumar, S.; Lee, O.; Li, H.; Lucas, F.; Mackenzie, C. F. R.; Mariko, A.; Matulaitis, T.; Millward, F.; Olivier, Y.; Qi, Q.; Samuel, I. D. W.; Sharma, N.; Si, C.; Spierling, L.; Sudhakar, P.; Sun, D.; Tankelevičiūtė, E.; Duarte Tonet, M.; Wang, J.; Wang, T.; Wu, S.; Xu, Y.; Zhang, L.; Zysman-Colman, E. The Golden Age of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Design and Exploitation. *Chem. Rev.* **2024**, *124* (24), 13736–14110. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00755>.
- (77) Forrest, S. r.; Bradley, D. d. c.; Thompson, M. e. Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (13), 1043–1048. <https://doi.org/10.1002/adma.200302151>.
- (78) Clark, J. A.; Kusy, D.; Vakuliuk, O.; Krzeszewski, M.; Kochanowski, K. J.; Koszarna, B.; O’Mari, O.; Jacquemin, D.; Gryko, D. T.; Vullev, V. I. The Magic of Biaryl Linkers: The Electronic Coupling through Them Defines the Propensity for Excited-State Symmetry Breaking in Quadrupolar Acceptor–Donor–Acceptor Fluorophores. *Chem. Sci.* **2023**, *14* (46), 13537–13550. <https://doi.org/10.1039/D3SC03812B>.
- (79) Cho, E.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. Organic Neutral Radical Emitters: Impact of Chemical Substitution and Electronic-State Hybridization on the Luminescence Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (41), 17782–17786. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08997>.

- (80) Cocchi, C.; Prezzi, D.; Ruini, A.; Caldas, M. J.; Molinari, E. Anisotropy and Size Effects on the Optical Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (33), 6507–6513. <https://doi.org/10.1021/jp503054j>.
- (81) Sato, T.; Uejima, M.; Tanaka, K.; Kaji, H.; Adachi, C. A Light-Emitting Mechanism for Organic Light-Emitting Diodes: Molecular Design for Inverted Singlet–Triplet Structure and Symmetry-Controlled Thermally Activated Delayed Fluorescence. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (4), 870–878. <https://doi.org/10.1039/C4TC02320J>.
- (82) Ramírez-Barroso, S.; Romeo-Gella, F.; Fernández-García, J. M.; Feng, S.; Martínez-Fernández, L.; García-Fresnadillo, D.; Corral, I.; Martín, N.; Wannemacher, R. Curved Nanographenes: Multiple Emission, Thermally Activated Delayed Fluorescence, and Non-Radiative Decay. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (38), 2212064. <https://doi.org/10.1002/adma.202212064>.
- (83) Monkman, A. Why Do We Still Need a Stable Long Lifetime Deep Blue OLED Emitter? *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (18), 20463–20467. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c09189>.
- (84) Liu, M.; Li, C.; Duan, L.; Zhang, D. Recent Advances in Blue Multiple-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials and Their Applications in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.* **2026**, *14* (1), e03140. <https://doi.org/10.1002/adom.202503140>.
- (85) Tankelevičiūtė, E.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. The Blue Problem: OLED Stability and Degradation Mechanisms. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15* (4), 1034–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c03317>.
- (86) Wang, Z.; Li, M.; Gan, L.; Cai, X.; Li, B.; Chen, D.; Su, S.-J. Predicting Operational Stability for Organic Light-Emitting Diodes with Exciplex Cohosts. *Adv. Sci.* **2019**, *6* (7), 1802246. <https://doi.org/10.1002/advs.201802246>.
- (87) Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y. J.; Seo, J.-A.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (5), 1946–1963. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05324>.
- (88) Murawski, C.; Leo, K.; Gather, M. C. Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (47), 6801–6827. <https://doi.org/10.1002/adma.201301603>.
- (89) Sandanayaka, A. S. D.; Matsushima, T.; Adachi, C. Degradation Mechanisms of Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (42), 23845–23851. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07084>.
- (90) Alipour, M.; Safari, Z. Photophysics of OLED Materials with Emitters Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence and Used in Hole/Electron Transporting Layer from Optimally Tuned Range-Separated Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (1), 746–761. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11681>.
- (91) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51* (12), 913–915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
- (92) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices. *Nature* **1998**, *395* (6698), 151–154. <https://doi.org/10.1038/25954>.
- (93) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (18), 4304–4312. <https://doi.org/10.1021/ja003693s>.
- (94) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. *Nature* **2012**, *492* (7428), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
- (95) Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (22), 1605444. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.
- (96) Li, W.; Pan, Y.; Yao, L.; Liu, H.; Zhang, S.; Wang, C.; Shen, F.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular

- Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2* (9), 892–901. <https://doi.org/10.1002/adom.201400154>.
- (97) Nakanotani, H.; Masui, K.; Nishide, J.; Shibata, T.; Adachi, C. Promising Operational Stability of High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (1), 2127. <https://doi.org/10.1038/srep02127>.
- (98) Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Emitters. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 4016. <https://doi.org/10.1038/ncomms5016>.
- (99) Bartkowski, K.; Crocomo, P. Z.; Kochman, M. A.; Kumar, D.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Tandem Rigidification and π -Extension as a Key Tool for the Development of a Narrow Linewidth Yellow Hyperfluorescent OLED System. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (34), 10119–10128. <https://doi.org/10.1039/D2SC03342A>.
- (100) Aizawa, N.; Pu, Y.-J.; Harabuchi, Y.; Nihonyanagi, A.; Ibuka, R.; Inuzuka, H.; Dhara, B.; Koyama, Y.; Nakayama, K.; Maeda, S.; Araoka, F.; Miyajima, D. Delayed Fluorescence from Inverted Singlet and Triplet Excited States. *Nature* **2022**, *609* (7927), 502–506. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05132-y>.
- (101) de Silva, P. Inverted Singlet–Triplet Gaps and Their Relevance to Thermally Activated Delayed Fluorescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (18), 5674–5679. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02333>.
- (102) Aizawa, N.; Harabuchi, Y.; Maeda, S.; Pu, Y.-J. Kinetic Prediction of Reverse Intersystem Crossing in Organic Donor–Acceptor Molecules. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3909. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17777-2>.
- (103) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. Recent Advances in Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 915–1016. <https://doi.org/10.1039/C6CS00368K>.
- (104) Xu, Y.; Wan, L.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Ma, X.; Hu, Y.; Liu, F.; Wang, Y.; Lu, P. Highly Efficient Multiple Resonance TADF Emitters by Hybridizing Long-Range and Short-Range Charge Transfer Characteristics to Enable Narrowband and Low Roll-off OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2025**, *13* (36), 18674–18680. <https://doi.org/10.1039/D5TC02393A>.
- (105) Fan, X.-C.; Wang, K.; Shi, Y.-Z.; Cheng, Y.-C.; Lee, Y.-T.; Yu, J.; Chen, X.-K.; Adachi, C.; Zhang, X.-H. Ultrapure Green Organic Light-Emitting Diodes Based on Highly Distorted Fused π -Conjugated Molecular Design. *Nat. Photonics* **2023**, *17* (3), 280–285. <https://doi.org/10.1038/s41566-022-01106-8>.
- (106) Che, W.; Xie, Y.; Li, Z. Structural Design of Blue-to-Red Thermally-Activated Delayed Fluorescence Molecules by Adjusting the Strength between Donor and Acceptor. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9* (9), 1262–1276. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202000128>.
- (107) Cho, Y. J.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. Cool and Warm Hybrid White Organic Light-Emitting Diode with Blue Delayed Fluorescent Emitter Both as Blue Emitter and Triplet Host. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 7859. <https://doi.org/10.1038/srep07859>.
- (108) Dias, F. B.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5* (1), 012001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa537e>.
- (109) Phan Huu, D. K. A.; Saseendran, S.; Dhali, R.; Franca, L. G.; Stavrou, K.; Monkman, A.; Painelli, A. Thermally Activated Delayed Fluorescence: Polarity, Rigidity, and Disorder in Condensed Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (33), 15211–15222. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05537>.
- (110) Shuaib, A.; Salah, L.; Prlj, A.; Rajendran, N.; Etherington, M. K.; Nazeer, A. A.; Ponseca, C. S.; Monkman, A. P.; Danos, A.; Makhseed, S. Singlet–Triplet Gaps for Evaluating Thermally Activated Delayed Fluorescence: Which One Is the (b)EST? *J. Mater. Chem. C* **2026**, *14* (11), 4353–4361. <https://doi.org/10.1039/D5TC03735B>.
- (111) Etherington, M. K.; Gibson, J.; Higginbotham, H. F.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. Revealing the Spin–Vibronic Coupling Mechanism of Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 13680. <https://doi.org/10.1038/ncomms13680>.

- (112) Cao, X.; Zhang, D.; Zhang, S.; Tao, Y.; Huang, W. CN-Containing Donor–Acceptor-Type Small-Molecule Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (31), 7699–7714. <https://doi.org/10.1039/C7TC02481A>.
- (113) Madayanad Suresh, S.; Hall, D.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E. Multiresonant Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Based on Heteroatom-Doped Nanographenes: Recent Advances and Prospects for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (33), 1908677. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908677>.
- (114) Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Park, I. S.; Adachi, C. X-Shaped Benzoylbenzophenone Derivatives with Crossed Donors and Acceptors for Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8356–8359. <https://doi.org/10.1039/C4DT03608E>.
- (115) Zhu, X.-D.; Peng, C.-C.; Kong, F.-C.; Yang, S.-Y.; Li, H.-C.; Kumar, S.; Wang, T.-T.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. Acceptor Modulation for Improving a Spiro-Type Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (25), 8579–8584. <https://doi.org/10.1039/D0TC00743A>.
- (116) Lin, T.-A.; Chatterjee, T.; Tsai, W.-L.; Lee, W.-K.; Wu, M.-J.; Jiao, M.; Pan, K.-C.; Yi, C.-L.; Chung, C.-L.; Wong, K.-T.; Wu, C.-C. Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (32), 6976–6983. <https://doi.org/10.1002/adma.201601675>.
- (117) Tsai, W.-L.; Huang, M.-H.; Lee, W.-K.; Hsu, Y.-J.; Pan, K.-C.; Huang, Y.-H.; Ting, H.-C.; Sarma, M.; Ho, Y.-Y.; Hu, H.-C.; Chen, C.-C.; Lee, M.-T.; Wong, K.-T.; Wu, C.-C. A Versatile Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Both Highly Efficient Doped and Non-Doped Organic Light Emitting Devices. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (71), 13662–13665. <https://doi.org/10.1039/C5CC05022G>.
- (118) Hall, D.; Suresh, S. M.; dos Santos, P. L.; Duda, E.; Bagnich, S.; Pershin, A.; Rajamalli, P.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Beljonne, D.; Köhler, A.; Samuel, I. D. W.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E. Improving Processability and Efficiency of Resonant TADF Emitters: A Design Strategy. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8* (2), 1901627. <https://doi.org/10.1002/adom.201901627>.
- (119) Rajamalli, P.; Senthilkumar, N.; Gandeepan, P.; Huang, P.-Y.; Huang, M.-J.; Ren-Wu, C.-Z.; Yang, C.-Y.; Chiu, M.-J.; Chu, L.-K.; Lin, H.-W.; Cheng, C.-H. A New Molecular Design Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence for Highly Efficient Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (2), 628–634. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10950>.
- (120) Li, M.; Liu, Y.; Duan, R.; Wei, X.; Yi, Y.; Wang, Y.; Chen, C.-F. Aromatic-Imide-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (30), 8818–8822. <https://doi.org/10.1002/anie.201704435>.
- (121) Wu, T.-L.; Huang, M.-J.; Lin, C.-C.; Huang, P.-Y.; Chou, T.-Y.; Chen-Cheng, R.-W.; Lin, H.-W.; Liu, R.-S.; Cheng, C.-H. Diboron Compound-Based Organic Light-Emitting Diodes with High Efficiency and Reduced Efficiency Roll-Off. *Nat. Photonics* **2018**, *12* (4), 235–240. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0112-9>.
- (122) Zeng, W.; Lai, H.-Y.; Lee, W.-K.; Jiao, M.; Shiu, Y.-J.; Zhong, C.; Gong, S.; Zhou, T.; Xie, G.; Sarma, M.; Wong, K.-T.; Wu, C.-C.; Yang, C. Achieving Nearly 30% External Quantum Efficiency for Orange–Red Organic Light Emitting Diodes by Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Composed of 1,8-Naphthalimide-Acridine Hybrids. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (5), 1704961. <https://doi.org/10.1002/adma.201704961>.
- (123) Wang, S.; Yan, X.; Cheng, Z.; Zhang, H.; Liu, Y.; Wang, Y. Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (44), 13068–13072. <https://doi.org/10.1002/anie.201506687>.
- (124) *Acceptor-Donor-Acceptor π -Stacking Boosts Intramolecular Through-Space Charge Transfer towards Efficient Red TADF and High-Performance OLEDs.* <https://doi.org/10.34133/2022/9892802>.
- (125) Weisenseel, S.; Gottscholl, A.; Bönnighausen, R.; Dyakonov, V.; Sperlich, A. Long-Lived Spin-Polarized Intermolecular Exciplex States in Thermally Activated Delayed Fluorescence-Based

- Organic Light-Emitting Diodes. *Sci. Adv.* **2021**, *7* (47), eabj9961. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abj9961>.
- (126) Song, Y.; Tian, M.; Yu, R.; He, L. Through-Space Charge-Transfer Emitters Developed by Fixing the Acceptor for High-Efficiency Thermally Activated Delayed Fluorescence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (50), 60269–60278. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17707>.
- (127) dos Santos, P. L.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. Investigation of the Mechanisms Giving Rise to TADF in Exciplex States. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (32), 18259–18267. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05198>.
- (128) Chapran, M.; Pander, P.; Vasylieva, M.; Wiosna-Salyga, G.; Ulanski, J.; Dias, F. B.; Data, P. Realizing 20% External Quantum Efficiency in Electroluminescence with Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Exciplex. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (14), 13460–13471. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18284>.
- (129) Data, P.; Kurowska, A.; Pluczyk, S.; Zassowski, P.; Pander, P.; Jedrysiak, R.; Czwartos, M.; Otulakowski, L.; Suwinski, J.; Lapkowski, M.; Monkman, A. P. Exciplex Enhancement as a Tool to Increase OLED Device Efficiency. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (4), 2070–2078. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11263>.
- (130) Hung, W.-Y.; Chiang, P.-Y.; Lin, S.-W.; Tang, W.-C.; Chen, Y.-T.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T.; Hung, Y.-T.; Wong, K.-T. Balance the Carrier Mobility To Achieve High Performance Exciplex OLED Using a Triazine-Based Acceptor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (7), 4811–4818. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11895>.
- (131) Hung, Y.-T.; Luo, D.; Chen, L.-M.; Huang, D.-C.; Wu, J.-Z.; Chen, Y.-S.; Chang, C.-H.; Wong, K.-T. Harnessing Bipolar Acceptors for Highly Efficient Exciplex-Forming Systems. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (12), 4748–4756. <https://doi.org/10.1039/D1TC04700K>.
- (132) Jankus, V.; Data, P.; Graves, D.; McGuinness, C.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. Highly Efficient TADF OLEDs: How the Emitter–Host Interaction Controls Both the Excited State Species and Electrical Properties of the Devices to Achieve Near 100% Triplet Harvesting and High Efficiency. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (39), 6178–6186. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400948>.
- (133) Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO–LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (14), 2777–2781. <https://doi.org/10.1002/adma.201505491>.
- (134) Ochi, J.; Yamasaki, Y.; Oda, S.; Kondo, M.; Kondo, Y.; Hayakawa, M.; Hatakeyama, T. Improving the TADF Properties of Deep-Blue Multiple-Resonance Emitters by Strategic Oxygen–Sulfur Replacement. *Mater. Horiz.* **2025**, *12* (22), 9556–9561. <https://doi.org/10.1039/D5MH01353D>.
- (135) Zou, S.-N.; Peng, C.-C.; Yang, S.-Y.; Qu, Y.-K.; Yu, Y.-J.; Chen, X.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. Fully Bridged Triphenylamine Derivatives as Color-Tunable Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Org. Lett.* **2021**, *23* (3), 958–962. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c04159>.
- (136) Liu, F.-M.; Qu, Z.-H.; Zuo, P.; Yu, Y.-J.; Li, M.-T.; Liao, L.-S.; Zhou, D.-Y.; Jiang, Z.-Q. Ternary Wrapped Nitrogen/Carbonyl Multiresonance TADF Emitters with Quenching-Resistant Abilities. *ACS Mater. Lett.* **2024**, *6* (4), 1380–1387. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00210>.
- (137) Huang, H.; Li, N.; Fu, S.; Mo, X.; Cao, X.; Yin, X.; Yang, C. Pure Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Isomerides with Delayed Fluorescence and Anti-Kasha Emission: High-Efficiency Non-Doped Fluorescence OLEDs. *Adv. Sci.* **2023**, *10* (31), 2304204. <https://doi.org/10.1002/advs.202304204>.
- (138) Kretzschmar, A.; Patze, C.; Schwaebel, S. T.; Bunz, U. H. F. Development of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with Shortened Emissive Lifetimes. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (18), 9126–9131. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01496>.
- (139) Wang, C.; Ding, Y.; Wang, X.; Huang, W.; An, Z. Organic Room Temperature Phosphorescence by Confining Isolated Chromophores. *Acc. Mater. Res.* **2025**, *6* (12), 1383–1395. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.5c00155>.

- (140) Song, T.; Liu, H.; Ren, J.; Wang, Z. Achieving TADF and RTP with Stimulus-Responsiveness and Tunability from Phenothiazine-Based Donor–Acceptor Molecules. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12* (1), 2301215. <https://doi.org/10.1002/adom.202301215>.
- (141) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506–514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- (142) Fei, C.; Zhang, Y.; Wang, M.; Yang, Y.; Shi, X.; Wang, S.; Guo, H.; Guo, C.; Liu, H.; Li, M.; Gu, H.; Barlow, S.; You, W.; Wang, M.; Marder, S. R.; Huang, J. Limiting Phosphonic Acid Interlayer–Perovskite Reactivity to Stabilize Perovskite Solar Modules. *Science* **2026**, *391* (6780), eadz7969. <https://doi.org/10.1126/science.adz7969>.
- (143) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
- (144) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- (145) Lee, H.; Jung, H. R.; Pak, S.; Kwon, N.; Kim, S. H.; Na, J.; Ko, S.; Yoon, S.; Kim, W. M.; Jeong, J.; Kim, D.; Park, S.; Kim, G. Y. Unveiling NiOx/Perovskite Interfaces: Charge Transport and Device Performance in Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, *17* (37), 52263–52275. <https://doi.org/10.1021/acsami.5c13836>.
- (146) Park, N.-G. Halide Perovskite Photovoltaics: History, Progress, and Perspectives. *MRS Bull.* **2018**, *43* (7), 527–533. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.152>.
- (147) Raju, T. D.; Murugadoss, V.; Nirmal, K. A.; Dongale, T. D.; Kesavan, A. V.; Kim, T. G. Advancements in Perovskites for Solar Cell Commercialization: A Review. *Adv. Powder Mater.* **2025**, *4* (2), 100275. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2025.100275>.
- (148) Liu, F.; Li, Q.; Li, Z. Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7* (11), 2182–2200. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800398>.
- (149) Calió, L.; Kazim, S.; Grätzel, M.; Ahmad, S. Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (47), 14522–14545. <https://doi.org/10.1002/anie.201601757>.
- (150) Liang, A.; Zhong, S.; Yang, Y.; Liu, J.; Chen, J.; Li, J.; Xie, G.; Liao, X.; Hua, Y.; Duan, C.; Chen, Y. Molecular Engineering of Spiro-Type Hole-Transporting Materials with N-Heterocycles for Robust Perovskite Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, *17* (50), 67998–68008. <https://doi.org/10.1021/acsami.5c19218>.
- (151) Park, N.-G. Research Direction toward Scalable, Stable, and High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (13), 1903106. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903106>.
- (152) Zhou, J.; Tan, L.; Liu, Y.; Li, H.; Liu, X.; Li, M.; Wang, S.; Zhang, Y.; Jiang, C.; Hua, R.; Tress, W.; Meloni, S.; Yi, C. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells via a Multifunctional Hole Transporting Material. *Joule* **2024**, *8* (6), 1691–1706. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.02.019>.
- (153) Yin, X.; Song, Z.; Li, Z.; Tang, W. Toward Ideal Hole Transport Materials: A Review on Recent Progress in Dopant-Free Hole Transport Materials for Fabricating Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (11), 4057–4086. <https://doi.org/10.1039/D0EE02337J>.
- (154) Ren, G.; Han, W.; Deng, Y.; Wu, W.; Li, Z.; Guo, J.; Bao, H.; Liu, C.; Guo, W. Strategies of Modifying Spiro-OMeTAD Materials for Perovskite Solar Cells: A Review. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (8), 4589–4625. <https://doi.org/10.1039/D0TA11564A>.
- (155) Lee, I.; Yun, J. H.; Son, H. J.; Kim, T.-S. Accelerated Degradation Due to Weakened Adhesion from Li-TFSI Additives in Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (8), 7029–7035. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14089>.
- (156) Ye, J.; Zhou, L.; Zhu, L.; Zhang, X.; Shao, Z.; Pan, X.; Dai, S. Bipyridine Type Co-Complexes as Hole-Transporting Material Dopants in Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2016**, *6* (21), 17354–17359. <https://doi.org/10.1039/C5RA25753K>.

- (157) Komissarova, E. A.; Kuklin, S. A.; Ozerova, V. V.; Maskaev, A. V.; Akbulatov, A. F.; Emelianov, N. A.; Mumyatov, A. V.; Gutsev, L. G.; Frolova, L. A.; Troshin, P. A. Dopant-Free Polymeric Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells: Simple Is Best! *ACS Appl. Energy Mater.* **2025**, *8* (7), 4072–4079. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02631>.
- (158) Valero, S.; Collavini, S.; Völker, S. F.; Saliba, M.; Tress, W. R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Delgado, J. L. Dopant-Free Hole-Transporting Polymers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Macromolecules* **2019**, *52* (6), 2243–2254. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00165>.
- (159) Niu, T.; Zhu, W.; Zhang, Y.; Xue, Q.; Jiao, X.; Wang, Z.; Xie, Y.-M.; Li, P.; Chen, R.; Huang, F.; Li, Y.; Yip, H.-L.; Cao, Y. D-A- π -A-D-Type Dopant-Free Hole Transport Material for Low-Cost, Efficient, and Stable Perovskite Solar Cells. *Joule* **2021**, *5* (1), 249–269. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.12.003>.
- (160) Akula, S. B.; Tingare, Y. S.; Su, C.; Hsu, C.-Y.; Lin, H.-J.; Lin, C.-H.; Lin, M.-Y.; Lin, J.-H.; Wu, Z.-T.; Wu, C.-W.; Guo, C.-R.; Li, W.-R. Thienimidazole-Pyridine Based Small Molecule Hole Transport Materials for Dopant-Free, Efficient Inverted Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12* (47), 19163–19169. <https://doi.org/10.1039/D4TC03250K>.
- (161) Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y.; Zou, Y. Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* **2019**, *3* (4), 1140–1151. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>.
- (162) Liu, H.; Chen, Q.; Wu, F.; Liu, X. Pyrene Core-Based Dopant-Free Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: A Theoretical Design and Experimental Verification. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (1), 160–168. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09845>.
- (163) Li, H.; Fu, K.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. A Simple 3,4-Ethylenedioxythiophene Based Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (16), 4085–4088. <https://doi.org/10.1002/anie.201310877>.
- (164) Guo, Y.; He, L.; Guo, J.; Guo, Y.; Zhang, F.; Wang, L.; Yang, H.; Xiao, C.; Liu, Y.; Chen, Y.; Yao, Z.; Sun, L. A Phenanthrocarbazole-Based Dopant-Free Hole-Transport Polymer with Noncovalent Conformational Locking for Efficient Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (6), e202114341. <https://doi.org/10.1002/anie.202114341>.
- (165) Wang, Y.-D.; Wang, Y.; Shao, J.-Y.; Lan, Y.; Lan, Z.-R.; Zhong, Y.-W.; Song, Y. Defect Passivation by a D–A–D Type Hole-Transporting Interfacial Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (5), 2030–2037. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00531>.
- (166) Zhang, H.; Wu, Y.; Zhang, W.; Li, E.; Shen, C.; Jiang, H.; Tian, H.; Zhu, W.-H. Low Cost and Stable Quinoxaline-Based Hole-Transporting Materials with a D–A–D Molecular Configuration for Efficient Perovskite Solar Cells. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (27), 5919–5928. <https://doi.org/10.1039/C8SC00731D>.
- (167) Xu, P.; Liu, P.; Li, Y.; Xu, B.; Kloo, L.; Sun, L.; Hua, Y. D–A–D-Typed Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells: Tuning Photovoltaic Properties via the Acceptor Group. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (23), 19697–19703. <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b04003>.
- (168) Guo, H.; Zhang, H.; Shen, C.; Zhang, D.; Liu, S.; Wu, Y.; Zhu, W.-H. A Coplanar π -Extended Quinoxaline Based Hole-Transporting Material Enabling over 21 % Efficiency for Dopant-Free Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (5), 2674–2679. <https://doi.org/10.1002/anie.202013128>.
- (169) Zhang, H.; Wu, Y.; Zhang, W.; Li, E.; Shen, C.; Jiang, H.; Tian, H.; Zhu, W.-H. Low Cost and Stable Quinoxaline-Based Hole-Transporting Materials with a D–A–D Molecular Configuration for Efficient Perovskite Solar Cells. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (27), 5919–5928. <https://doi.org/10.1039/C8SC00731D>.
- (170) Liang, L.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Wang, J.; Feng, K.; Ma, S.; Li, Y.; Guo, X.; Gao, P. Core Fusion Engineering of Hole-Transporting Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (2), 1250–1258. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02531>.

- (171) Zhao, X.; Lin, X.; Meng, C.; Liu, Y.; An, T.; Weng, T.; Cui, L.; Zhang, M.; Liu, B. Molecular Planarity Tailored Hole-Transporting Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *Chem. Eng. J.* **2025**, *526*, 171365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.171365>.
- (172) Dardonville, C.; Jimeno, M. L.; Alkorta, I.; Elguero, J. Homoheteroaromaticity: The Case Study of Azepine and Dibenzazepine. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2* (11), 1587–1591. <https://doi.org/10.1039/B314742H>.
- (173) Ruan, L.; Luo, W.; Zhang, H.; Liu, P.; Shi, Y.; An, P. Cycl[2,2,4]Azine-Embedded Non-Alternant Nanographenes Containing Fused Antiaromatic Azepine Ring. *Chem. Sci.* **2024**, *15* (4), 1511–1519. <https://doi.org/10.1039/D3SC05515A>.
- (174) Steinberg, B. D.; Jackson, E. A.; Filatov, A. S.; Wakamiya, A.; Petrukina, M. A.; Scott, L. T. Aromatic π -Systems More Curved Than C60. The Complete Family of All Indenocorannulenes Synthesized by Iterative Microwave-Assisted Intramolecular Arylations. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (30), 10537–10545. <https://doi.org/10.1021/ja9031852>.
- (175) Hu, J.; Zhang, D.; Harris, F. W. Ruthenium(III) Chloride Catalyzed Oxidation of Pyrene and 2,7-Disubstituted Pyrenes: An Efficient, One-Step Synthesis of Pyrene-4,5-Diones and Pyrene-4,5,9,10-Tetraones. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (2), 707–708. <https://doi.org/10.1021/jo048509q>.
- (176) Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>.
- (177) Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16* (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>.

XI. Publikacje oryginalne



Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms**

Jakub Wagner⁺, Paola Zimmermann Crocomo⁺, Michał Andrzej Kochman⁺, Adam Kubas,^{*} Przemysław Data,^{*} and Marcin Lindner^{*}

Dedicated to Professor Klaus Müllen on the occasion of his 75th birthday

Abstract: Although bowl-shaped N-pyrrolic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can achieve excellent electron-donating ability, their application for optoelectronics is hampered by typically low photoluminescence quantum yields (PLQYs). To address this issue, we report the synthesis and characterization of a series of curved and fully conjugated nitrogen-doped PAHs. Through structural modifications to the electron-accepting moiety, we are able to switch the mechanism of luminescence between thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room-temperature phosphorescence (RTP), and to tune the overall PLQY in the range from 9% to 86%. As a proof of concept, we constructed solid-state organic light-emitting diode (OLED) devices, which has not been explored to date in the context of concave N-doped systems being TADF/RTP emitters. The best-performing dye, possessing a peripheral trifluoromethyl group adjacent to the phenazine acceptor, exhibits yellow to orange emission with a maximum external quantum efficiency (EQE) of 12%, which is the highest EQE in a curved D-A embedded N-PAH to date.

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)^[1–3] designed within the last two decades find use in a number of applications, including as chemical sensors,^[4] organic field-effect transistors (OFETs),^[5] organic solar cells,^[6] fluorescence imaging labels,^[7,8] liquid crystals,^[9,10] and organic light-emitting diodes (OLEDs).^[11] One of the most fruitful approaches to tuning their physicochemical properties is doping with elements other than carbon, either at the periphery of the

molecule, or within the polycyclic system. The dopant atoms alter both the electronic properties, such as the MO energy levels, and molecular geometry. This latter factor is of particular importance for nitrogen-doped PAHs.^[12,13] A centrally positioned N-heteroatom surrounded solely by six-membered rings leads to various planar or only slightly bent architectures, such as the carbonyl-, dimethyl-, O-, and S-bridged N-heterotriangulenes (Figure 1a, structures **1–4b**).^[14–17] Even though the latter examples prove to be strong electron donors, their relatively poor thermal and chemical stabilities, and strong tendencies towards π -stacking interactions, impede their practical application.

Conversely, when the N-dopant is partially or fully surrounded by five- and/or seven-membered rings, the ring system adopts a concave, or bowl-shaped geometry. In turn, the curvature of the molecular skeleton has a strong effect on the photophysical properties of the N-doped PAHs.^[12,13] In contrast to their planar analogues, relatively few examples of π -extended N-embedded PAHs (selected examples are shown in Figure 1b) have been reported thus far, as their preparation typically requires tedious and multistep syntheses. Notably, seminal works on the pyrrole-embedded curved PAHs **5a** and **5b** were independently reported by Nozaki^[18] and Shinokubo,^[19] whereas further modifications of this scaffold were explored by Ito^[20,21] and Feng.^[22] More recently, Zhang and co-workers reported PAHs containing acridone (**6** and **7**)^[23–25] and phenothiazine (**8**)^[26], as suitable building blocks to ensure the desired curvature for the construction of concave and boat-like conformations, respectively. Moreover, the Gryko research group demonstrated the utility of pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole in forming a

[*] J. Wagner,⁺ Dr. M. Lindner
 Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences
 Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw (Poland)
 E-mail: mlindner@icho.edu.pl

Dr. M. A. Kochman,⁺ Dr. A. Kubas
 Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences
 Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw (Poland)
 E-mail: akubas@ichf.edu.pl

P. Zimmermann Crocomo,⁺ Prof. P. Data
 Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology
 M. Strzody 9, 44-100 Gliwice (Poland)
 E-mail: przemyslaw.data@polsl.pl

[⁺] These authors contributed equally to this work.

[**] A previous version of this manuscript has been deposited on a preprint server (<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-dt3j3>).

© 2022 The Authors. Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

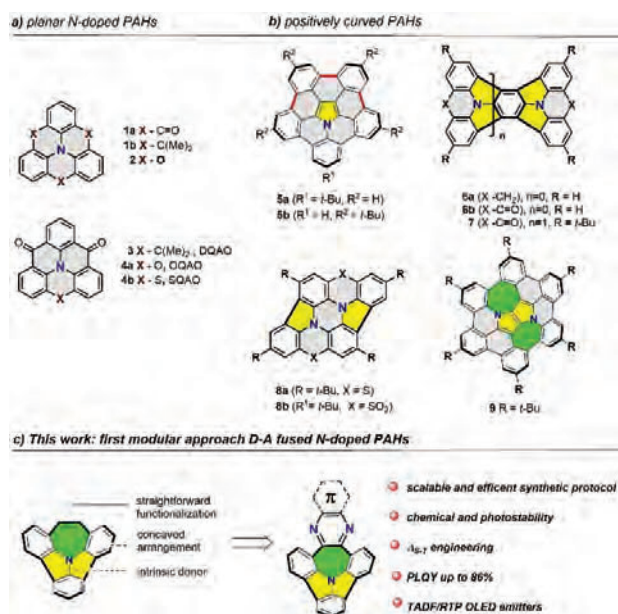


Figure 1. Chemical evolution of N-doped PAHs.

buckybowl-like system, with inverse Stone–Thrower–Wales defects, first through “on surface”,^[27] and subsequently “in solution”^[28] approaches (Figure 1b, **9**). Despite the promising structural alignment of an electron-donating group (D), exploration of curved N-PAHs as prospective optoelectronic materials is limited by their relatively low emission efficiency. The tailoring of their band gaps and singlet–triplet (S-T) states through modification of the periphery of the π -scaffold is the most straightforward method to optimize these properties. However, this approach is complicated by the need to attach solubilizing groups in what are often the most reactive positions of N-PAHs, which prevents further synthetic transformations with electron-accepting species (A). Partially for this reason, the rational design of nonplanar and thoroughly conjugated N-PAHs with a D-A electronic structure that compensates for the desired functions and synthetic availability has remained elusive.

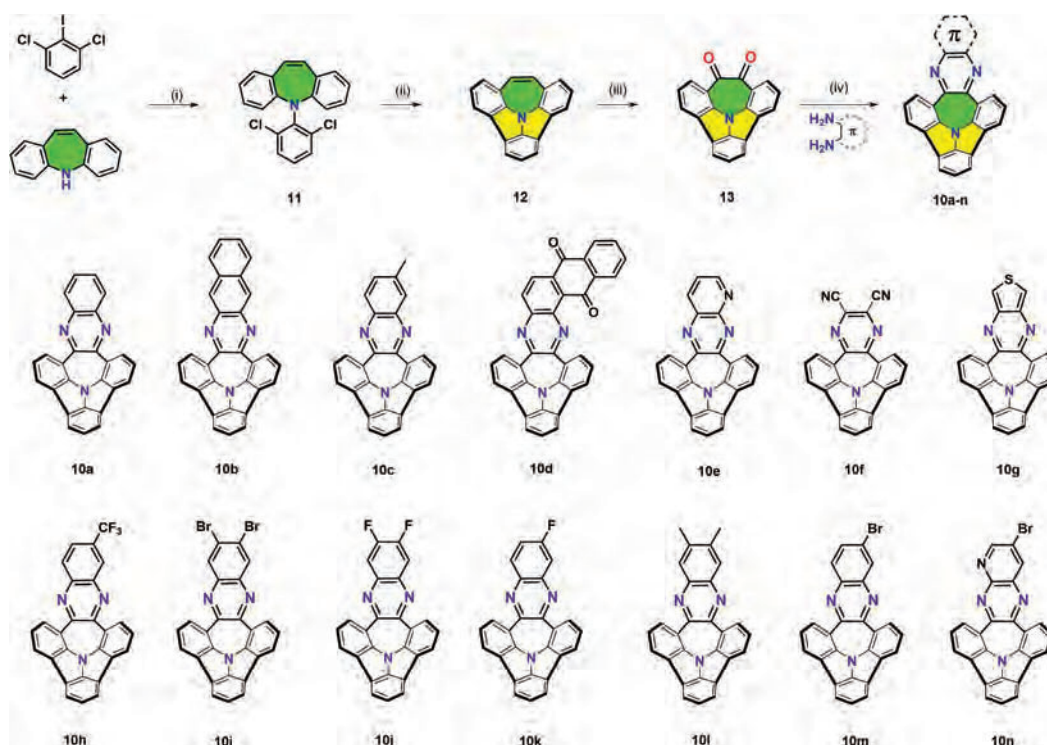
The phenomenon of thermally activated delayed fluorescence (TADF) shows great promise for the enhancement of the external quantum efficiencies (EQEs) of organic light-emitting diodes (OLEDs). In principle at least, TADF-active organic emitters can quantitatively harvest the excitons generated in the emitting layer through electrical excitation and convert them into light through efficient reverse intersystem crossing (rISC).^[29–32] The key issue in designing efficient TADF emitters is the acceleration of a spin-forbidden and endothermic rISC process ($T_1 \rightarrow S_1$). D-A π -conjugated systems with a sizeable D-A dihedral angle and vibrational motion achieve this by minimizing the singlet–triplet energy gap ($\Delta E_{ST} < 0.2$ eV) to lower the activation energy for rISC and mixing excited charge-transfer (CT) and localized energy (LE) states to allow spin-flip electronic transitions. Therefore, the development of TADF active organic materials has so far relied on

planar and branched D-A species. A significant drawback of this architecture is that the radiative emission cross-sections are typically small. This effect adversely influences photoluminescence quantum yield (PLQY). On the other hand, when a moderate ΔE_{ST} (0.3–0.6 eV) is identified, in competition with TADF, photon emission can take place through room-temperature phosphorescence (RTP).^[33] Consequently, the molecular design targeted strictly at TADF or RTP is fundamentally important from the viewpoint of future applications in the domains of sensors, data encryption, and white light-emitting OLEDs (WOLEDs).^[34]

Herein, we report a concise and efficient synthetic strategy towards a new class of nonplanar N-PAHs with intrinsic D-A electronic structures which are, for the first time, applied as yellow to orange TADF/RTP OLED emitters (Figure 1c). These compounds owe their attractive photophysical properties, such as the spatial separation of the HOMO and the LUMO, to an antiaromatic seven-membered ring located between the electron-donating and -accepting moieties. The entirely fused, and curved system leads to the small $\Delta_{S,T}$ energy and enables control of the emission mechanisms (TADF vs RTP) with respect to the acceptor applied. Their strength contributes to the remarkable PLQY amplification (up to 86%) determined for the most electron-poor derivative. Thus, the OLEDs fabricated with the developed N-PAHs as TADF/RTP emitters are unprecedented for this class of compounds and can achieve an EQE as high as 12% along with satisfactory operational stability and a low roll-off process.

Results and Discussion

We envisaged our ambipolar N-PAHs as suitable architectures for TADF/RTP emitters because of the built-in separation of frontier molecular orbitals (FMOs) and thus adjusting S–T energy levels (implementation of curvature could minimize FMOs overlap and narrow ΔE_{ST}). Thus, appropriate selection of building blocks is fundamental to simultaneously maintain (i) the desired curvature (caused by two pentagons and one heptagon) around an electron-donating nitrogen atom, (ii) insert an electron-poor unit on the periphery of PAHs so as to afford an efficient separation of orbitals. Taking this into account, we utilized commercially available dibenz[*b,f*]azepine to face the design requirements (i/ii). Therefore, the synthetic pathway demonstrated in Scheme 1 starts from its chemoselective Buchwald–Hartwig amination^[35] with 2,6-dichloro-1-iodobenzene delivering amine **11** in excellent 89% yield. Subsequent annulation of two 5-membered rings by microwave-assisted direct arylation was achieved through modification of reaction conditions first reported by the Scott^[36] group (only 5 mol % of Pd catalyst was implemented) in which the dichlorinated precursor was subjected to heating for 50 min to obtain compound **12** in 77% yield on a multigram scale. Inclusion of the antiaromatic (for a detailed discussion on the antiaromaticity of our N-PAHs, see the Supporting Information, section SI-10) seven-membered ring of azepine in this structure allows for further oxidation to diketone **13**. The



Scheme 1. The synthetic path towards D-A arranged N-PAHs with an array of electronically diverse phenazines. Reagents and conditions: (i) Pd(OAc)₂, P(*t*Bu)₃HBF₄, NaO*t*Bu, toluene; 89%. (ii) [Pd(Pcy)₃]Cl₂, DBU, DMAc, MW, 77%. (iii) RuCl₃, NaIO₄, NMI, THF/DCM/H₂O, 37% or BSA, *o*-dichlorobenzene, 65%. (iv) AcOH/EtOH, 1:1, 56–79%.

first oxidative approach we examined was that commonly used for the selective oxidation of pyrene-embedded PAHs.^[37] Using this approach, the synthesis of the key intermediate **13** was achieved with an unsatisfying 37% yield. The use of benzeneseleninic acid anhydride (BSA)^[38] proved significantly more effective, however, and the oxidation efficiency was raised to 65%. Planar analogues of dione **13** are known to readily undergo acid-promoted condensation with various 1,2-aromatic diamines to yield π -extended phenazines.^[39] Accordingly, a series of 14 phenazine derivatives (**10a–10n**) were created from appropriate diamines to give curved N-PAH derivatives with a range of electron-accepting properties and points of further functionalization. Each synthetic step was found to be readily scalable, and three of them (Supporting Information, section SI-3) could be performed without chromatographic separation, which increases the prospective applicability of the current methodology. Incorporation of such a diverse range of fused phenazine derivatives with electronically varied substituents allows for strict control of the strength of the acceptor. With such molecular engineering, we anticipated that fine control of the optoelectronic features of our N-PAHs, such as a tunable emission mechanism (TADF vs RTP), could be achieved with a great emphasis on excited states energies.

Single crystals of **10l** suitable for single-crystal X-ray analysis were obtained by slow evaporation of a dichloromethane/tetrahydrofuran solvent mixture at room temper-

ature. This compound crystallizes in the *P*-1 space group with two molecules in the unit cell. Analysis of the obtained structure, displayed in Figure 2, unambiguously confirmed the proposed concave geometry. The distance of the central nitrogen atom and the plane of the three carbon atoms of the peripheral benzene rings indicate the depth to be 0.63 Å (Figure 2b). The less pronounced depth of **10l** compared to **6b** and **7** is due to the lower strain produced by the seven-membered ring in the N-PAHs reported herein. This finding

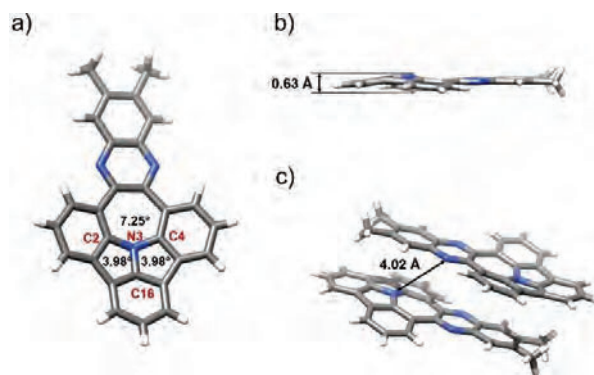


Figure 2. Crystal structure of **10l**: a) view of the crystal structure of **10l** from the concave face and POAV angles; b) side view of the crystal structure of **10l** with measured depth; c) the molecular packing in the crystalline state.

can be tracked with the π -orbital axis vector (POAV) angle (Figure 2b), that is a distinctive index for nonplanar compounds. In this consideration, the nitrogen POAV angle for **101** (7.25°) was evaluated compared to those of **5a/b** ($\approx 7.55^\circ$)^[18,19] and **6a/b**, **7**, and **9** (15° – 16.4°).^[23,24,28] An analogous deviation was measured for inner carbon atoms (C2, C4, C16) that occur in between 3.98° – 5.25° .

Interestingly, nearly all previously reported curved systems^[23–25] stack in a concave–convex manner assembled in the same direction, thus promoting undesirable π – π stacking. In contrast, molecules of compound **101** in the crystal phase adopt a “head-to-tail” antiparallel arrangement. As can be seen in Figure 2c, the electron-donating group of one molecule in the unit cell is in contact with the electron-accepting group of the other molecule with almost parallel orientation of the D–A units. The short distances were measured to be 4.02 Å, which reveals a lack of unwanted π – π interactions (for further proof see the optical studies in solution, Supporting Information, section SI-5, Figure S21). This spatial arrangement of molecules in the crystal phase could promote the formation of excitons, which is advantageous from the standpoint of photophysics and possible applications in TADF/RTP OLEDs.

The crystal structure of **101** presented the intended curvature of the designed molecular scaffold. In order to examine the relationship between the structures and the optical properties of compounds **10a–10n**, their electronic excitation spectra were simulated with second-order algebraic diagrammatic construction theory with spin-component scaling (SCS-ADC(2)).^[40,41] For the sake of brevity, in the main body of our paper we focus on compound **101** as a representative example. The vertical excitation energies for

the other compounds in the series **10a–10n** are given in Table S2 (Supporting Information, section SI-2). The electronic structures of the low-lying excited states of compound **101** were visualized by plotting electron density difference maps (EDDMs). An EDDM is defined simply as a difference between the electron density of the excited state and that of the ground state at the same nuclear geometry. Thus, the EDDM shows the redistribution of electron density associated with a given vertical transition. Figure 3 presents a summary of the simulation results. According to our calculations, the lowest singlet excited state (S_1) of compound **101** is a ${}^1\pi\pi^*$ -type state with a vertical excitation energy of 3.455 eV. The inspection of its EDDM (see the lower left panel of Figure 3) shows that this state has a partial donor-to-acceptor character. In the canonical MO picture, the S_1 state arises mainly from a HOMO→LUMO excitation. The S_0 → S_1 transition is characterized by an appreciably large oscillator strength, considerably larger than the transitions into the other low-lying singlet excited states. Thus, the lowest photo-absorption band of **101** can be assigned mainly to the transition into the S_1 state. In what follows, we refer to the analogous singlet CT-type states of compounds **10a–10n** simply as the 1 CT states. The S_1 state is closely followed by the S_2 state with a vertical excitation energy of 3.522 eV. The S_2 state is mainly localized on the donor group, as evidenced by its EDDM (see the upper left panel of Figure 3). It does not exhibit a significant CT character. In the canonical MO picture, this state arises predominantly from a HOMO→LUMO+1 excitation, with smaller contributions from other electronic configurations. The S_0 → S_2 transition displays a relatively low oscillator strength. Other compounds in the series **10a–10n** exhibit

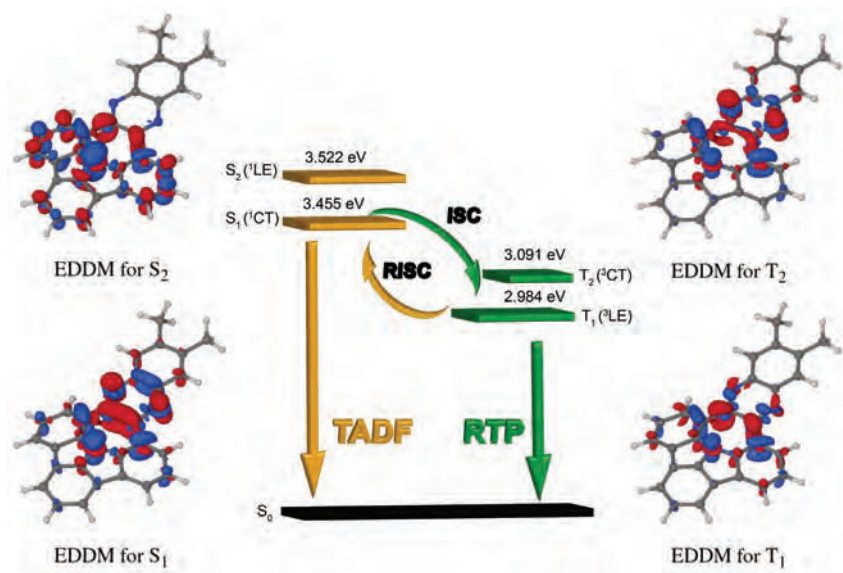


Figure 3. Energy level diagram for compound **101**. The energy scale is qualitative. The main nonradiative transitions and luminescence processes are marked with arrows, while the insets on either side of the diagram show EDDMs for the relevant excited electronic states calculated at the ground-state equilibrium geometry. The EDDMs are plotted in the form of isosurfaces with isovalues of $\pm 0.002 e/a_0^3$. The red and blue isosurfaces delimit regions in which the electron density is increased and decreased, respectively, relative to the S_0 state.

analogous low-lying non-polar $^1\pi\pi^*$ -type states, and in what follows, we will refer to these as the ^1LE (locally excited) states. The S_3 and S_4 states, in turn, are energetically well-separated from the S_1 and S_2 states, and display low oscillator strengths for excitation from the ground state. For this reason, the S_3 and S_4 states are not expected to play a significant role in the photophysics of compound **10l**. The lowest two triplet states of compound **10l** (T_1 and T_2) found at 2.984 eV and 3.091 eV, respectively. Both these states exhibit pronounced multiconfigurational character, which is presumably because they lie close in energy and interact strongly with one another. We also located T_3 and T_4 states higher in energy, ca. 0.3 eV above the T_2 state. In most of the other compounds in the series **10a–10n**, the electronic structures of the S_1 and S_2 states are qualitatively similar as in **10l**. The two exceptions are compounds **10d** and **10f**. In compound **10d**, the lowest singlet excited state is a spectroscopically dark $^1n\pi^*$ -type state that is localized on the anthraquinone moiety. In compound **10f**, on the other hand, the ordering of the lowest two singlet states is inverted with respect to compound **10l**: in **10f**, the dark $^1\pi\pi^*$ state lies vertically below the bright $^1\pi\pi^*$ state. Furthermore, in compound **10f**, both these states are strongly polar due to donor-to-acceptor CT. Furthermore, for all compounds in the series, the SCS-ADC(2) calculations predict that the lowest triplet excited state (T_1) lies vertically below the lowest singlet excited state (S_1). The lowest singlet–triplet energy gap (ΔE_{ST}) was found for compound **10d** (0.24 eV).

In all cases, the HOMO is predominantly distributed over the electron-donating tertiary amine group, whereas the LUMO is largely localized on the electron-accepting phenazine group (Supporting Information, Figures S1–S14). Thus, the bridging of the electron-donating and -accepting groups with a nonaromatic seven-membered ring achieves our aim of enforcing a spatial separation between the HOMO and the LUMO orbitals.

Having examined the relevant excited electronic states of compounds **10a–10n** through the lens of ab initio calculations, we are now prepared to discuss the results of the spectroscopic measurements. We begin with their photo-absorption and steady-state fluorescence spectra in organic solvents (for plots of the spectra see the Supporting Information, Figure S15). Interestingly, the hybrid ^1LE (toluene) and ^1CT (dichloromethane (DCM)/tetrahydrofuran (THF)) character of the emission was observed, as we have not noticed a dramatic bathochromic shift as a function of the polarity of solvents. The closer inspection into the emission profile through the entire set of compounds showed a significant red-shift with respect to the enlarged π -conjugation (**10a** λ_{em} 505 nm vs **10b** λ_{em} 534 nm) as well as enhanced electron-deficiency. The latter influence was clearly visible for the molecules equipped with the anthraquinone unit (**10d**, λ_{em} 628 nm), 1-azaphenazine moiety (**10e**, λ_{em} 527 nm), and most prominent for the nitrile groups (**10f**, λ_{em} 630 nm), accompanied by the displayed orange-to-red emission (Supporting Information, Figure S15). The largest red-shift noticed for **10f** would imply its increased rigidity in the excited state. The impact of the alkyl as well as halogen groups proved to be less impressive and was

demonstrated in detail in Figure S15 (Supporting Information).

The emissive properties of compounds in **10a–10n** were subsequently investigated by time-resolved luminescence spectroscopy performed in nonpolar Zeonex as the stage between solution and solid-state (its use is aimed at the initial screening of photophysical properties allowing the probability of aggregation in the solid-state moiety to be decreased) and 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) as the host matrixes (Figure 4; Supporting Information, Figures S17–S20, section SI-5). For the entire series of analyzed compounds (**10a–10n**), the groups affect the singlet ^1CT energy state, where the triplet localized energy state remains (^3LE). Under these circumstances, ΔE_{ST} gaps are small enough (Supporting Information, Table S3) to trigger TADF, RTP, or dual TADF and RTP. However, we turned our attention exclusively on **10d**, **f**, **g**, **h**, **m** in which the changes in photophysics emerge to be the most paramount (with respect to the character of the attached substituent). At first we paid attention to the influence of the most electron-accepting groups, nitrile (**10f**) and anthraquinone (**10d**), mounted to the scaffold of N-PAHs. For the dye **10f**, we have mixed TADF and RTP emission where the RTP contribution is higher than 1% (Figure 4e). While tracking the emission change at different delay times (Figure 4g), distinct pure TADF emissions were observed with a micro-second delay, which is relevant for OLED devices. TADF emission starts to be visible in the μs range and circles over the ISC/rISC process to ms delay times where the RTP process is involved. Hence, for compound **10f**, the shift from TADF to pure RTP is around 0.5 ms delay time (Figure 4g) where in the Zeonex matrix dual emission is observed (Figure 4e). In the case of the second complex (**10d**), TADF was observed as delayed emission, but not from an S_1 energy state, rather a higher energy state (S_2). Such experimental findings are consistent with calculations (for more details see the Supporting Information) made for compound **10d**, as a significant f value (“bright” oscillator) for the S_2 state was determined. Nonetheless, the most intriguing behavior was observed for both **10f** and **10d** (Figure 4). Insightful analysis hints at the appearance of an inversion of singlet and triplet energy states in both cases. In the case of **10d**, the prompt fluorescence emission is a set of two signals; one with maxima at 494 nm and the second at 590 nm. The signal at 494 disappears with a circa 10 ns delay time, and only the single emission at 590 nm remains. That means our lowest singlet state is 590 nm (2.10 eV) and our real ΔE_{ST} is equal to -0.25 eV possesses $\Delta E_{\text{ST}} = -0.25$ eV (Figure 4a). A similar, but more visible observation is identified for **10f**, for which the triplet energy state is 0.34 eV higher than the lowest singlet excited state (Figure 4e). It has to be noticed, however, that the experimental values are not in accordance with those extracted from computations (Supporting Information, Table S2). The origin of negative ΔE_{ST} remains an open question and an additional, more targeted molecular design is indispensable to clearly elucidate the observed phenomena. When switched to the more electron-rich thiophene-functionalized N-PAH **10g** (with the highest triplet energy state, Figure 4i) pure TADF emission was

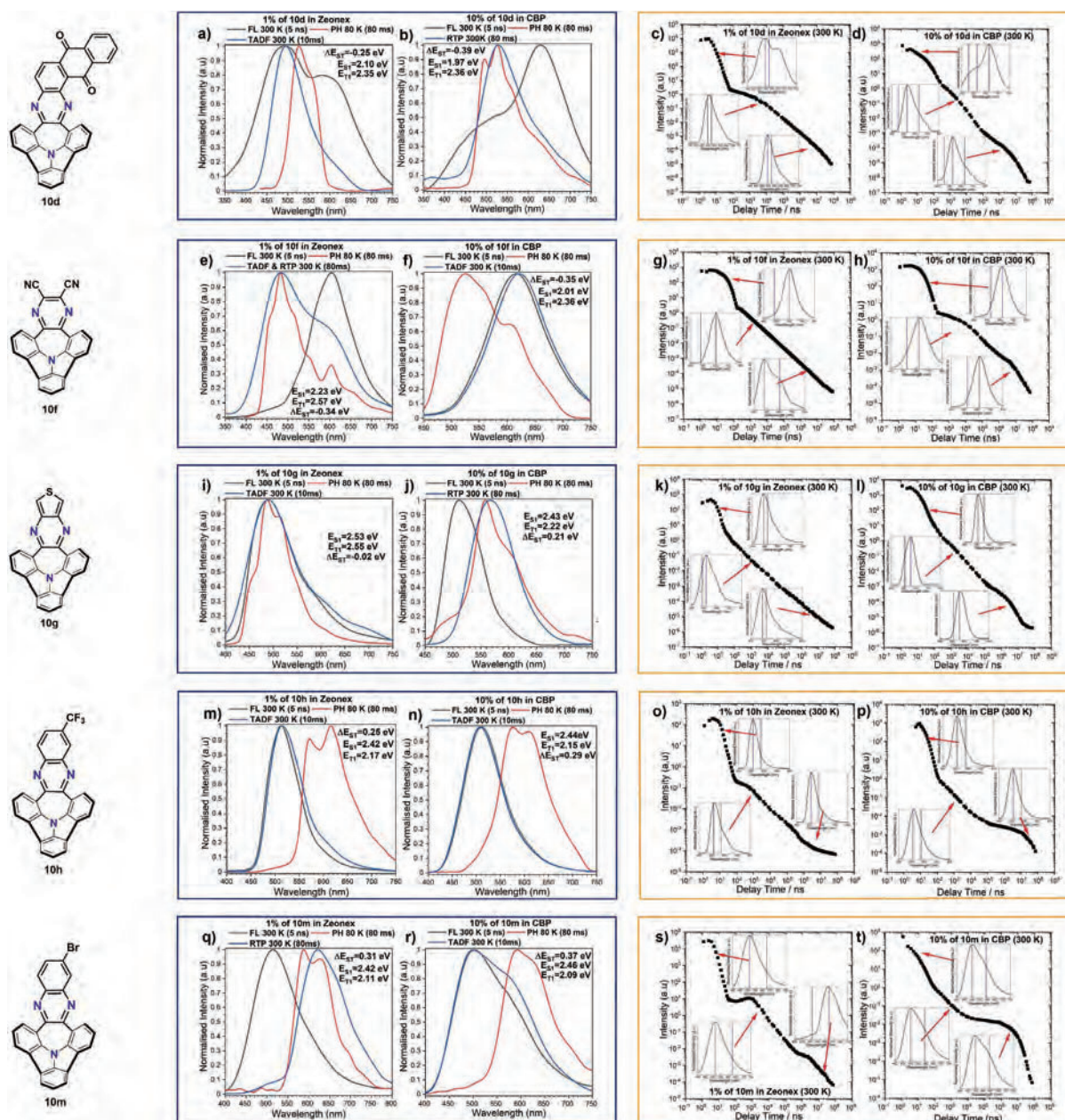


Figure 4. Time-resolved spectra of compounds **10d**, **f**, **g**, **h**, **m** in a Zeonex (a, e, i, m, q) and CBP (b, f, j, n, r) matrix. The energies correspond to the maximum emission peaks. Intensity vs delay time measurement decays with inset spectra collected at particular delay time of compounds in Zeonex (c, g, k, o, s) and CBP matrix (d, h, l, p, t). Estimation of singlet and triplet states was done by emission.

noticed, where delayed emission (80 ms, 300 K) matches the prompt ns emission (Figure 4i).

Closer inspection of the transient curves and inset spectra at microsecond delays revealed that the spectra (Figure 4k) shift slightly to lower energies, which is not so unusual in CT-based emitters and explained by local interactions between the dipole moment of the host and the excited state dipole moment of the TADF molecule.^[42] The phosphorescence part starts to be visible above 1 ms delay time. Interesting results were observed for **10h**, which

exhibit the highest DF properties; both a high PLQY value and DF/PF ratio suggest a very efficient rISC process (Table 1). The delayed emission is very strong in both the Zeonex and CBP matrix and, in both cases, the delayed emission and microsecond region match the prompt emission (Figure 4m,n), which is a TADF process. From this set of compounds, only **10m** with a single bromine group had a purely RTP emission at 80 ms delay time (Figure 4q), whereas at the microsecond range only pure TADF is observed, which means in this case we have a direct shift

Table 1: Photophysical properties of the most representative examples of N-PAHs **10d**, **f**, **g**, **h**, and **m**.

Comp.	λ_{em} [nm] ^[a]	Host	PLQY [%] ^[b]	τ_{PF} [ns] ^[c]	τ_{DF} [μ s] ^[d]	τ_{Ph} [ms] ^[e]	DF/PF ^[e]	S_1 [eV] ^[f]	T_1 [eV] ^[f]	ΔE_{ST} [eV] ^[g]
10d	497	Zeonex	2	3.04 ± 0.04	7.43 ± 0.65	–	0.46	2.10	2.35	–0.25
	456	CBP	16	15.68 ± 0.91	2.42 ± 0.30	–	0.43	1.97	2.36	–0.39
10f	555	Zeonex	6	25.42 ± 1.12	0.94 ± 0.06	–	0.35	2.23	2.57	–0.34
	617	CBP	86	23.74 ± 1.14	1.00 ± 0.09	–	1.89	2.01	2.36	–0.35
10g	490	Zeonex	2	4.73 ± 0.38	0.96 ± 0.08	–	0.38	2.53	2.55	–0.02
	511	CBP	29	7.80 ± 0.17	0.58 ± 0.02	0.72 ± 0.07	0.18	2.43	2.22	0.20
10h	513	Zeonex	50	8.22 ± 0.88	3.99 ± 0.41	–	3.90	2.42	2.17	0.25
	507	CBP	37	9.41 ± 0.24	1.60 ± 0.11	–	5.30	2.44	2.15	0.29
10m	512	Zeonex	1	3.07 ± 0.31	1.58 ± 0.14	3.12 ± 0.23	0.73	2.42	2.11	0.31
	503	CBP	17	5.57 ± 0.36	0.79 ± 0.08	–	65.43	2.46	2.09	0.37

[a] Photoluminescence maximum. [b] Photoluminescence quantum yield. [c] Prompt fluorescence lifetime in the host. [d] Delayed emission lifetime in the host. [e] Delayed fluorescence (DF) to prompt fluorescence (PF) ratio in the host. [f] Singlet and triplet energy in host. Error ± 0.03 eV. [g] Singlet–triplet energy splitting in Zeonex. Error ± 0.05 eV.

between TADF and RTP processes rather than dual emission (Figure 4s).

In order to gauge the potential of compounds **10a–10n** as the active materials in organic light-emitting diode (OLED) structures, their photophysics were studied in the CBP (Figure 4; Supporting Information, Figures S19 and S20). It transpired that the change of the host matrix (CBP vs Zeonex) has a noticeable effect, at ms delay time, on the emission mechanisms for **10d**, **f**, and **g**. Consecutively, TADF was detected for **10f** in CBP (Figure 4f), even at the longest delay times (Figure 4h). When switched to Zeonex matrix, we anticipated singlet–triplet inversion to be observed for **10f** and similarly for **10d** (see above) but, to our surprise, the resulting effect was the opposite. For compound **10f** in Zeonex, dual TADF/RTP emission was exhibited (Figure 4e), while in the case of **10d** in Zeonex, TADF character was determined; in CBP, the emission of **10d** was shifted to RTP (Figure 4a,b). Intriguingly, in both cases (Zeonex and CBP, respectively), the emission from the lowest state is not visible at longer delay times (Figure 4c,d). That means the rISC process is blocked from passing to the lowest state but the excited state follows to a higher singlet state (Zeonex) or stays on the lowest triplet energy state (CBP). A careful examination of emission decay for **10g** disclosed that the pure TADF in Zeonex (Figure 4i) changed to pure RTP in CBP (Figure 4j). If we look at the respective energy levels for **10g** (Table 1), both singlet and triplet energies are lowered but the triplet state is more affected, increasing the ΔE_{ST} to 0.20 eV. This is enough for the TADF process to be turned off and RTP promoted. For the other RTP emitter, **10m**, the RTP is observed already at μ s delay times (Figure 4q), suggesting that this dye should work as RTP emitters in OLEDs. For all compounds (**10d**, **f**, and **g**), which had ΔE_{ST} in Zeonex close to 0, the gap rose significantly by at least 0.15 eV in the CBP matrix (Table 1).

For the other compounds, the change in the gap was less notable and tended to lower values in the range of 0.05 eV. Notably, one of the most important factors describing the TADF impact on the final device is the DF/PF ratio. This factor can qualify how the contribution of the triplet state contributes to the final emission. As it was stated by Dias

et al.^[42] above a ratio of 3 gives a 100% use of generated triplets. In the Zeonex matrix, compounds **10b**, **e**, **h**, **i**, **j**, **k**, **l**, and **n**, showed the highest DF/PF (Supporting Information, Table S3), which demonstrates the high impact of nitrogen insertion and the halogen group to the rISC process. Even though the DF/PF ratio tends to decrease in the CBP matrix, the three compounds (**10h**, **m**, and **n**) exhibit the ratio above the threshold, and two of the compounds (**10f** and **l**) exhibit a ratio at a high value of ca. 2. As for the RTP emitters (**10d** and **g**), in both cases the overall RTP emission is much smaller than the fluorescence (0.43 and 0.18; Supporting Information, Table S3).

Prior to the device fabrication, the thermal stability for the entire set of compounds **10a–10n** was examined by using TGA/DSC techniques. We found that the vast majority of our derivatives were stable around 300 °C (for detailed results see the Supporting Information, Figures S23–S36), which agrees with behavior previously demonstrated for compounds **4a** and **4b**.^[16] To our delight, such stability seems to be sufficient to maintain an efficient electroluminescence in OLED devices. In the final stage, the OLED devices were fabricated and characterized (Figure 5), and the behavior of the emitters in the CBP host was evaluated. The HOMO–LUMO values obtained from electrochemical measurement were used to evaluate the possible OLED device structures. The optimal device structure for the emitters was used in configuration: devices **10a–n** -ITO/NPB [*N,N'*-di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine] (40 nm)/TSBPA [4,4'-(diphenylsilanediyl)bis(*N,N'*-diphenylaniline)] (10 nm)/10% of **10a–n** in CBP (20 nm)/TPBi [2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-*H*-benzimidazole)] (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) (Figure 5). All the devices fabricated with the emitters except for **10d** and **10g** showed electroluminescence, which could be associated with TADF, whereas **10d** and **10g** had RTP emission, which is supported by photophysical analysis. The characteristics of the OLED devices revealed a significant increase in OLED efficiency depending on the structure (Figure 5c,d). The device based on emitter **10h** (Figure 5d) with the trifluoromethyl group was found to be the most efficient (as could be also reflected by the DF/PF ratio, see

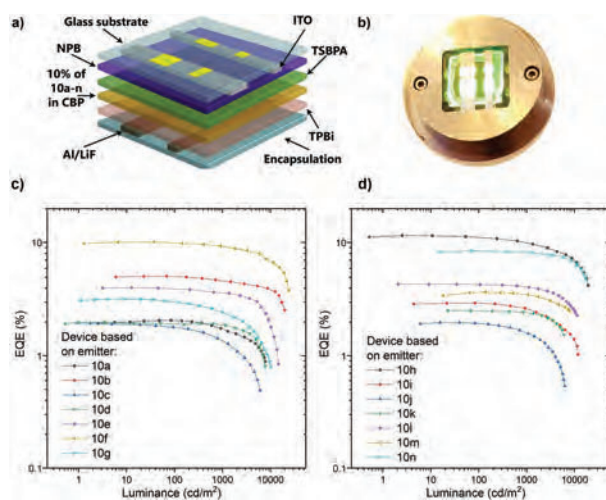


Figure 5. The characteristics of the OLED devices based on emitters **10a–n**. a) OLED structure. b) Device based on emitter **10h**. c, d) EQE = luminance characteristics.

above) with an external quantum efficiency (EQE) around 12 % (Figure 5d).

About 10 % EQE was obtained for the device based on emitter **10f** with double nitrile groups and singlet–triplet inversion effect. The highest RTP-based OLED was obtained for devices based on emitter **10g** with a thiophene unit up to 3 %. All devices except **10d** (Supporting Information, Figure S37a) had an electrical turn-on voltage around 3.0 V; in the case of **10d**, the value was 2.0 V. The highest luminance was obtained for the OLED based on emitter **10f**, with up to 24680 cd m^{-2} , whereas for the RTP based OLED (**10g**), up to 10250 cd m^{-2} was recorded (Supporting Information, Figure S37a). In all the cases, the electroluminescence spectra (Supporting Information, Figure S38a, b) match the delayed emissions at the microsecond region of the time-resolved emission (Supporting Information, Figures S18 and S20). Most of the devices presented greenish emission of the OLEDs; **10g** had a yellow emission and **10f** orange-red. If we think about the molecular structure impact on the final device, the additional benzene ring allows the EQE to increase by 2.5 times (**10a** and **10b**). The insertion of the nitrogen group resulted in doubling of EQE (**10a** and **10e**) and quadrupling with the addition of a bromine group (**10a** and **10n**). Pure halogen groups had only a limited impact on the increase of the overall efficiency (lower than 2 times).

Conclusion

In conclusion, we have introduced a new paradigm for construction of strongly emitting N-doped PAHs. Our design, where N-doping is combined with a nonaromatic bridge between aromatic donor and acceptor groups, leads to superb optical and electronic properties: high photoluminescence quantum yields (PLQYs) of up to 86 %, a

controlled crossover between thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room-temperature phosphorescence (RTP), and an advantageous head-to-tail π -stacked arrangement in the molecular crystal phase. The optoelectronic properties of these nonplanar dyes can be flexibly tuned through an appropriate choice of the electron-accepting group. Showcasing their potential applicability, the N-doped PAHs were incorporated into OLED devices. The best-performing compound in the series, possessing an electron-withdrawing CF_3 group, shows a very high efficiency of 12 %. Our findings demonstrate that the combination of N-doping and nonaromatic bridging is a general strategy towards concave PAHs with excellent optoelectronic properties. This approach could also potentially lead to compounds that exhibit singlet–triplet inversion, which is an ongoing field of research in our laboratory.

Acknowledgements

J.W. and M.L. acknowledge support from the National Science Centre, Poland, Grant No. UMO-2018/31/D/ST5/00426. M.L. is a recipient of a scholarship awarded by the Polish Ministry of Education and Science to outstanding young scientists. M.A.K. acknowledges funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 847413. A.K. acknowledges support from the National Science Centre, Poland, Grant No. 2020/39/B/ST4/01952. This work has been published as part of an international co-financed project funded from the program of the Minister of Science and Higher Education entitled "PMW" in the years 2020–2024; agreement no. 5005/H2020-MSCA-COFUND/2019/2. The electronic structure calculations reported in this study were carried out with the use of the computational resources provided by the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (WCSS, <http://wcss.pl>) and the Centre of Informatics of the Tricity Academic Supercomputer and Network (CI TASK, <https://task.gda.pl/>). P.D. and P.Z.C. acknowledge the Polish National Science Centre funding, grant no. 2017/25/B/ST5/02488. P.D. and P.Z.C. acknowledge supporting awards from the Rector of the Silesian University of Technology (04_040_SDU_10-22-04, 04/040/RGJ21/0149). P.D. and P.Z.C. acknowledge supporting actions from EU's Horizon 2020 ERA-Chair project ExCEED, grant agreement No 952008. We gratefully acknowledge the generous support from these agencies. We are grateful to Jan-Simon von Glasenapp of the Otto Diels-Institute for Organic Chemistry at the Christian-Albrechts-University of Kiel for providing us with a copy of the ACID software package and helpful instructions on compiling and using that program. The authors thank Dr. Krzysztof Bartkowski (IOC PAS) and Dr. David C. Young for proofreading the manuscript.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are openly available in ChemRxiv at <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-dt3j3-v2>, reference number 264342.

Keywords: Nitrogen Doping · Organic Light-Emitting Diodes · Polycyclic Aromatic Hydrocarbons · Room-Temperature Phosphorescence · Thermally Activated Delayed Fluorescence

- [1] A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643.
- [2] M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479–3716.
- [3] A. Borissov, Y. K. Maurya, L. Moshniaha, W.-S. Wong, M. Żyła-Karwowska, M. Stępień, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 565–788.
- [4] N. Bachar, L. Liberman, F. Muallem, X. Feng, K. Müllen, H. Haick, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11641–11653.
- [5] Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541–5549.
- [6] C. Aumaitre, J. Morin, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1142–1154.
- [7] G. Hong, S. Diao, A. L. Antaris, H. Dai, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10816–10906.
- [8] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068–9093; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9252–9278.
- [9] C. Jung, B. K. Müller, D. C. Lamb, F. Nolde, K. Müllen, C. Bräuchle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5283–5291.
- [10] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119–1122.
- [11] K. Mullen, U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices*, Wiley, Hoboken, **2005**.
- [12] M. Hirai, N. Tanaka, M. Sakai, S. Yamaguchi, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8291–8331.
- [13] T. A. Schaub, K. Padberg, M. Kivala, *J. Phys. Org. Chem.* **2020**, *33*, e4022.
- [14] M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4056–4058; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4124–4126.
- [15] H. Gilman, C. G. Stuckwisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1729–1733.
- [16] S. Kato, T. Matsuoka, S. Suzuki, M. S. Asano, T. Yoshihara, S. Tobita, T. Matsumoto, C. Kitamura, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 734–738.
- [17] S.-N. Zou, C.-C. Peng, S.-Y. Yang, Y.-K. Qu, Y.-J. Yu, X. Chen, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 958–962.
- [18] S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7256–7260; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7364–7368.
- [19] H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8215.
- [20] X. Zhang, M. R. Mackinnon, G. J. Bodwell, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116585; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202116585.
- [21] Q. Li, Y. Hamamoto, G. Kwek, B. Xing, Y. Li, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112638; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202112638.
- [22] M. Richter, Y. Fu, E. Dmitrieva, J. J. Weigand, A. Popov, R. Berger, J. Liu, X. Feng, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 613–618.
- [23] N. Deng, G. Zhang, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5248–5251.
- [24] L. Zhou, G. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8963–8968; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9048–9053.
- [25] Y. Song, G. Zhang, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 491–496.
- [26] G. Zhu, Y. Song, Q. Zhang, W. Ding, X. Chen, Y. Wang, G. Zhang, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 727–735.
- [27] S. Mishra, M. Krzeszewski, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel, D. T. Gryko, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1714.
- [28] M. Krzeszewski, Ł. Dobrzycki, A. L. Sobolewski, M. K. Cyrański, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14998–15005; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 15125–15132.
- [29] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915–1016.
- [30] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444.
- [31] X.-K. Chen, D. Kim, J.-L. Brédas, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2215–2224.
- [32] Y. Liu, C. Li, Z. Ren, S. Yan, M. R. Bryce, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020.
- [33] P. Data, Y. Takeda, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1613–1636.
- [34] N. A. Kukhta, M. R. Bryce, *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 33–55.
- [35] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27–50.
- [36] B. D. Steinberg, E. A. Jackson, A. S. Filatov, A. Wakamiya, M. A. Petrukhina, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10537–10545.
- [37] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707–708.
- [38] T. G. Back, *Curr. Green Chem.* **2016**, *3*, 76–91.
- [39] Y. Wu, Y. Jin, J. Xu, Y. Lv, J. Yu, *Curr. Org. Chem.* **2020**, *24*, 885–899.
- [40] A. B. Trofimov, J. Schirmer, *J. Phys. B* **1995**, *28*, 2299–2324.
- [41] A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5021–5036.
- [42] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5*, 012001.

Manuscript received: February 10, 2022

Accepted manuscript online: March 29, 2022

Version of record online: May 5, 2022

Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters

Jakub Wagner, Dharmendra Kumar, Michał Andrzej Kochman, Tomasz Gryber, Magdalena Grzelak, Adam Kubas,* Przemysław Data,* and Marcin Lindner*



Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 37728–37740



Read Online

ACCESS |

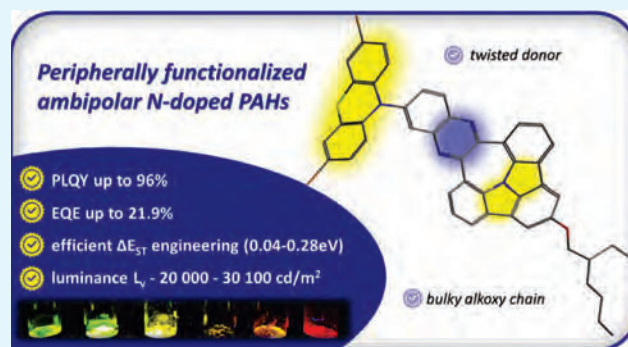
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Despite promising optoelectronic features of N-doped polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), their use as functional materials remains underdeveloped due to their limited post-functionalization. Facing this challenge, a novel design of N-doped PAHs with D–A–D electronic structure for thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters was performed. Implementing a set of auxiliary donors at the meta position of the protruding phenyl ring of quinoxaline triggers an increase in the charge-transfer property simultaneously decreasing the delayed fluorescence lifetime. This, in turn, contributes to a narrow (0.04–0.28 eV) singlet–triplet exchange energy split (ΔE_{ST}) and promotes a reverse intersystem crossing transition that is pivotal for an efficient TADF process. Boosting the electron-donating ability of our N-PAH scaffold leads to excellent photoluminescence (for phenoxazine-substituted derivatives, under air) with yellow or orange-red emission, depending on the specific compound. Organic light-emitting diodes (OLEDs) utilizing six, (D–A)–D, N-PAH emitters demonstrate a significant throughput with a maximum external quantum efficiency of 21.9% which is accompanied by remarkable luminance values which were found for all investigated devices in the range of 20,000–30,100 cd/m^2 which is the highest reported to date for N-doped PAHs investigated in the OLED domain.

KEYWORDS: PAHs, N-doping, dyes, D–A–D, functional aromatic materials, TADF, OLEDs



1. INTRODUCTION

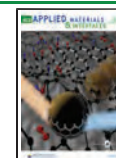
π -Conjugated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)^{1–3} comprising precisely arranged heteroatoms have recently caused a growing interest due to their prospective application in organic electronics. In this context, much attention has been paid to PAH architectures bearing nitrogen atom(s) positioned at the central part (hub position) of aromatic scaffolds (N-PAHs).^{4–14} The synthetic integration of an N-dopant within three rings (varying from pentagons to heptagons) is anticipated to not only produce a steric constraint that would largely influence the geometry and stability of N-doped PAHs but primarily to affect energy, localization, and spatial extent of a molecular orbital (HOMO) energy level, leading to their strong electron-rich character.^{15,16} The latter features constitute the development of an innovative class of semiconducting materials that have found utility as organic field effect transistors,¹⁷ sensing,¹⁶ p-type transporting layers in perovskite solar cells,¹⁸ and importantly thermally activated delayed fluorescence (TADF)¹⁹ for organic light-emitting diodes (OLEDs). In this regard, researchers demonstrated nitrogen-embedded PAHs as eligible to cause the multiple resonance (MR) effect in which MOs are alternately

distributed likewise to the chess board triggering a short-range charge-transfer (CT) TADF emission. Along this line, the synthesis of the first rationally designed emitters of this type was disclosed by Lee,^{20,21} who reported an N– π –N fused inolo[3,2,1-*jk*]carbazole (Icz) with the synergic effect of meta-positioned nitrogen atoms (Figure 1a) to delocalize excited states. Further development with N-centered atoms, surrounded by three mutually fused aromatic rings, was pursued with the para-positioned Icz and dibenzo[2,3;5,6]-pyrrolizino-[1,7;*bc*]indolo[1,2,3;*lm*]carbazole, respectively (Figure 1a).^{22–24} Importantly, their non-donor–acceptor type of structure and significant contribution of N– π –N electron-rich fused moieties to the enhancement of HOMO energy result mostly in a large energy gap (E_g) and pure violet and deep blue light-emitting systems. Moreover, their inherent

Received: May 26, 2023

Accepted: July 19, 2023

Published: July 28, 2023



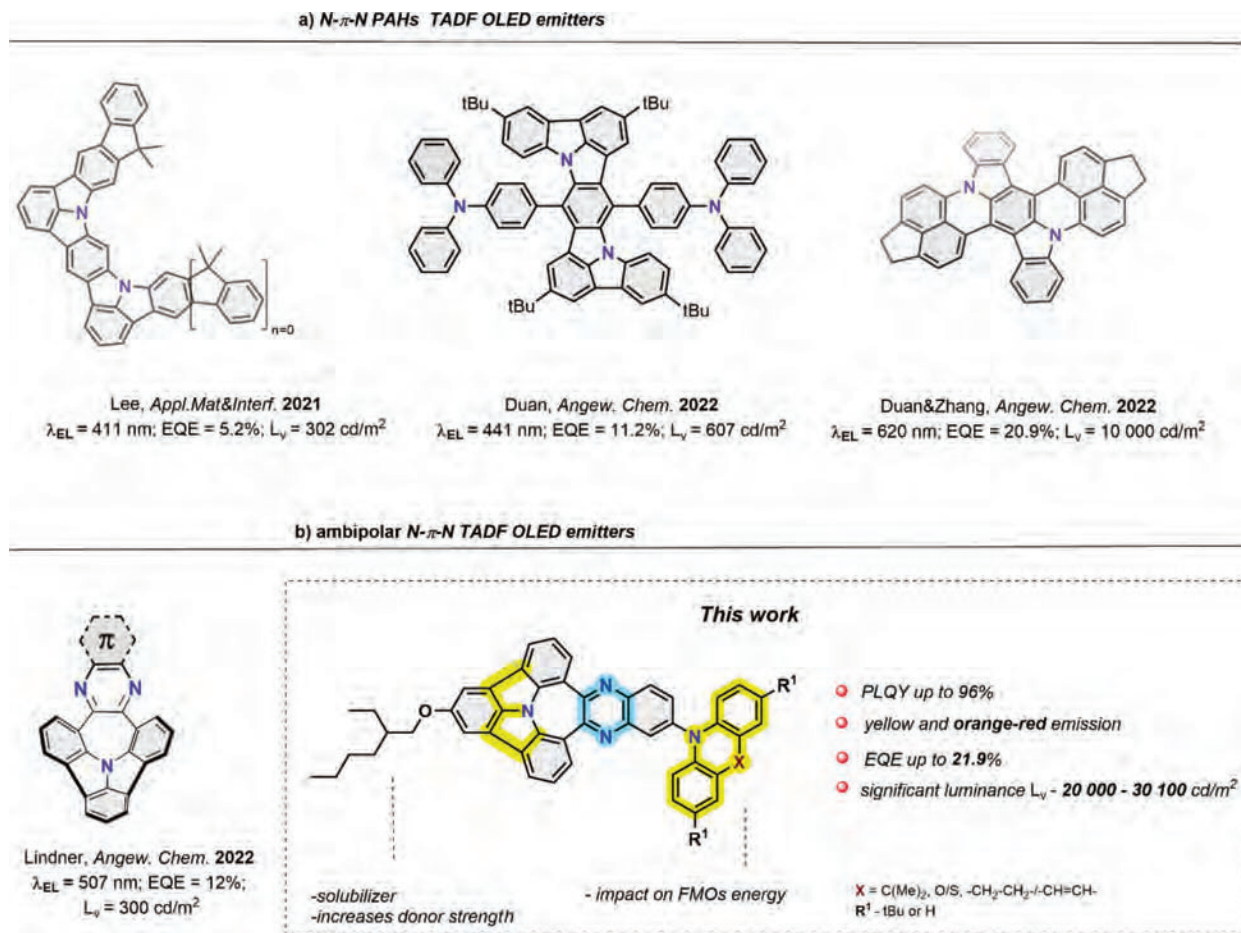


Figure 1. (a) Current development of N- π -N PAH-based TADF OLED emitters; (b) new approach toward N- π -N PAHs with ambipolar structures; λ_{EL} —electroluminescence max.; EQE—external quantum emission; and L_v —luminance.

non-bonding orbital characters as MR emitters reduce possible π -extension as a viable scenario to control the emission color. Up to date, solely one molecular design based on naphthalene and acenaphthene-decorated N- π -N PAHs demonstrated by the group of Zhang²⁵ deals with orange-to-red-shifted emission. These, however, possess planar or only slightly bent structures. Accordingly, there is a large risk of an unwanted aggregation-caused, quenching effect with a consequently low and moderate roll-off process. Therefore, seeking for a more modular approach to tune the desired geometry of N- π -N PAHs simultaneously with their optical features and significant stability under operating voltage has still remained a formidable challenge.

Tackling this issue, we recently showed dibenzoazepine to be exploited as a fundamental component to assemble a curved structure because of the non-hexagonal rings and the incorporation of nitrogen. Profiting from its readily oxidizable antiaromatic ring, we were able to obtain a set of phenazine-decorated, D-A-fused N- π -N PAH architectures (Figure 1b). These bright curved dyes were, for the first time, used as yellow to orange TADF/RTP OLED with substantial photoluminescence quantum yields (PLQYs) and external quantum efficiency (EQE) as high as 12%, along with satisfactory operational stability and a low roll-off process.²⁶

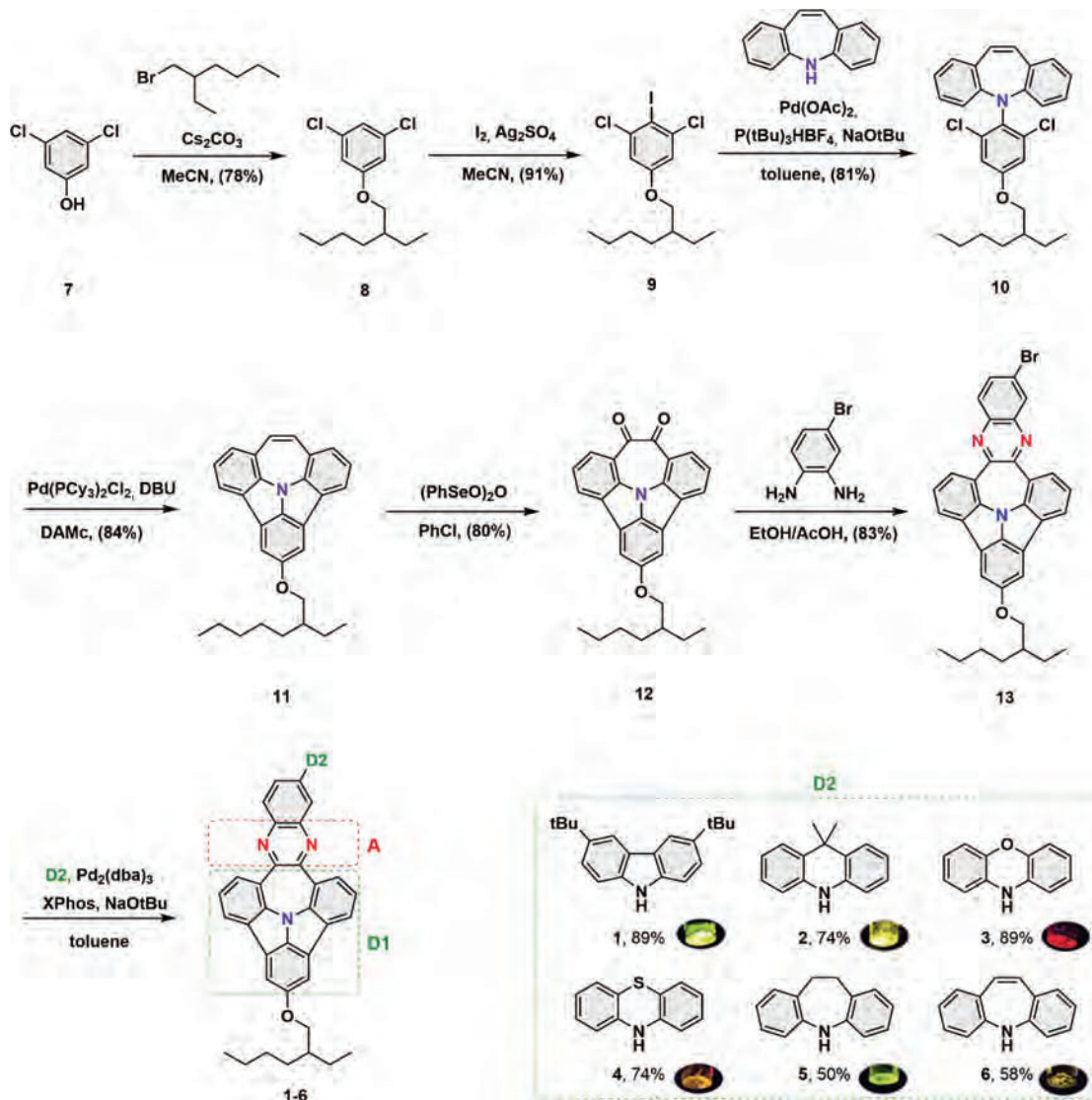
Building on that we envisioned a straightforward approach to enhance the CT properties of our ambipolar N-PAHs through its peripheral functionalization with electron-rich

substituents (Figure 1b). Bearing an array of pending and twisted donors which are directly attached to the electron-accepting phenazine moieties, one can expect to enlarge the intermolecular distances between neighboring molecules and thus reduce the risk of π - π stacking. Consequently, the minimized highest occupied molecular orbital/lowest unoccupied molecular orbital (HOMO/LUMO) overlap causes more efficient reverse intersystem crossing (rISC) triplet exciton transitions, which is reflected in the shortened delayed fluorescence (DF) lifetime, along with remarkable PLQY (up to 95.9%). Implementation of N-PAH-based assemblies embedded with a D-A-D electronic structure allows us to successfully fabricate a series of TADF OLED devices, with electroluminescent emission color changed from yellow to orange-red and a significant boost of EQE up to 21.9% under considerable luminance response (20,000–30,100 cd/m²) which shed light on the high stability of the designed emitters.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Synthesis. Based on our last discovery,²⁶ we put forward the design strategy for a peripheral extension of basic N-PAH scaffolds to form new D-A-D systems, as displayed in Figure 1a. The rationale for this modification is to induce a twist of the bulky electron-donating substituent with respect to the N-PAH moiety, which is expected to reduce spatial overlap between the HOMO and the LUMO, and thereby to reduce the ΔE_{ST} value. In turn, engineering a low ΔE_{ST} value

Scheme 1. Synthetic Pathway toward N-PAH Architectures with D–A–D Electronic Structure (1–6)



facilitates population transfer from triplet to singlet excitons through the rISC process. The relationship between the type of donor implemented and the emissive properties are supposed to be affected with respect to the pristine structure shown in Figure 1.²⁶

Considering a moderate solubility of our parental N-PAH derivatives, the present core structure is being decorated with a long alkoxy chain to: (i) improve its processing in solution, (ii) to strengthen an electron-donating character of the segment containing the pyramidal nitrogen dopant, and (iii) to preclude aggregation-caused quenching. In these regards, a new set of emitters was assembled within scalable synthetic steps (see Scheme 1), eliminating, for the majority of transformations, a need of column chromatography separation, which is pivotal from the viewpoint of its prospective application in organic electronics. As shown in Scheme 1, the synthesis was initiated with alkylation of commercially available 3,5-dichlorophenol with 2-ethylhexylbromide providing compound 8 with good yield (78%).²⁷ Next, electrophilic iodination²⁸ of 8 afforded a valuable intermediate 9 (91%), which subsequently was used to perform a sequence of Pd-catalyzed steps, Buchwald–Hartwig amination (10, 81%), and a two-fold ring closure (11,

84%). An oxidation of intermediate 11 toward diketone 12 (80% yield) and its subsequent condensation with 4-bromo-1,2-diaminobenzene opened the way to conduct a series of aminations, leading to the target (D–A)–D N-PAHs (1–6) with yields ranging from 50 to 89%. The full experimental procedures for the synthesis and the characterization data of the molecules in Scheme 1 are detailed in Sections SI-2 and SI-8 of the Supporting Information.

As indicated in Scheme 1, in what follows, the fused azepine electron-donating moiety will be denoted D1, the phenazine electron-accepting moiety will be denoted A, and the pendant electron-donating moiety will be denoted D2.²⁶

2.2. X-ray Crystallography. To determine the molecular geometries of compounds 1–6, we sought to determine their crystal structures. Of the six compounds, only compounds 1 and 2 formed crystals of sufficient quality for X-ray diffraction measurements. For both these compounds, crystallization was induced by the slow evaporation of solvents (chloroform for 1 and DCM in THF for 2, both at room temperature). The crystal structures are illustrated in Figure 2a. Both compounds crystallize in the P1 space group. To our surprise, we found that the D1–A fragments of both compounds adopt planar

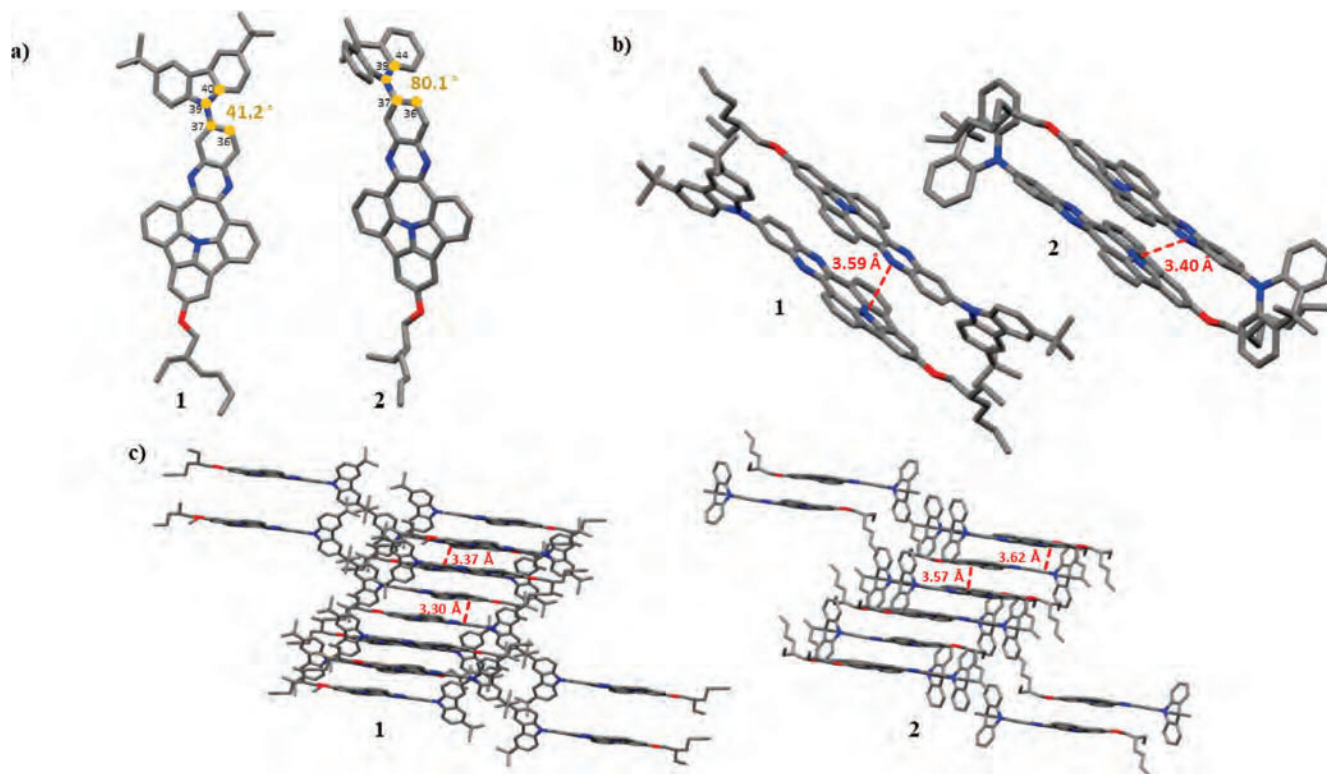


Figure 2. Crystal structures of **1** and **2**; (a) top view of the crystal structure of **1** and **2** with measured dihedral angles between auxiliary donors and acceptor fragments; (b,c) molecular packing in the crystalline state determined for **1** and **2**, with measured distances between adjacent molecules. Disorder solvent molecule and all hydrogen atoms were omitted for clarity.

geometries. This is contrary to the results of geometry optimizations for an isolated molecule of compound **1** (see the computational modeling section below), which indicate a markedly concave geometry. As this unforeseen effect severely influences the crystal packing mode, we tentatively attribute the planarization of the N-PAH fragments of compounds **1–6** to the molecular packing in the crystal phase. This is in contrast to the series of N-PAHs reported by our group previously,²⁶ which N-PAH moieties are markedly concave. The visual comparison of both geometries (concave and planar) is shown in Supporting Information (Figure S6).

In the crystal phase, each N-PAH fragment is sandwiched between two other N-PAH fragments (per unit cell) in a head-to-tail π -stacking arrangement with the nearest distance found to be 3.59 and 3.40 Å for compounds **1** and **2**, respectively (see Figure 2b).

Moreover, both molecules tend to form an extended 3D structure in a crystal lattice via two C–H $\cdots\pi$ intermolecular interactions with distances between neighboring molecules found to be 3.57 and 3.62 Å for dye **2** (Figure 2c), whereas short C–H $\cdots\pi$ contact distances, for **1**, were revealed as slightly smaller (3.30 and 3.37 Å, Figure 2c). Under these circumstances, the electron-rich tertiary amine group of each molecule is positioned close to the electron-poor phenazine moieties of the flanking molecules, which presumably leads to strong electrostatic interactions within the stack. These interactions may potentially be responsible for the planarization of these molecules in the crystal phase.^{29,30}

Concomitantly, investigating a spatial organization of protruding donor subunits, with respect to the central scaffold, the dihedral angles were determined 41.2° for **1** while 80.1° for **2**. Thus, one can infer that a nearly perpendicular orientation

of dimethylacridine (**2**) is anticipated to maintain slightly larger intermolecular distances. Despite this fact, both arrangements are not favorable enough to induce pronounced minimization of frontier molecular orbitals overlap. Therefore, the moderate value of ΔE_{ST} gap computed for **1** and **2** can be linked with their solid-state interplays.

2.3. Thermogravimetric Analysis. As the thermal stability of emitters is a parameter which is vitally important for OLED device fabrication, thermogravimetric analysis (TGA) was performed for vacuum-sublimed samples. As demonstrated in Figure 3, the entire set of compounds exhibit

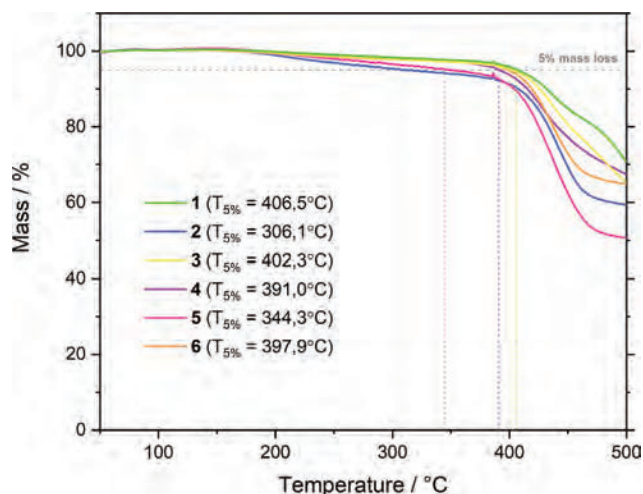


Figure 3. Thermogravimetric curves for the set of the dyes **1–6**.

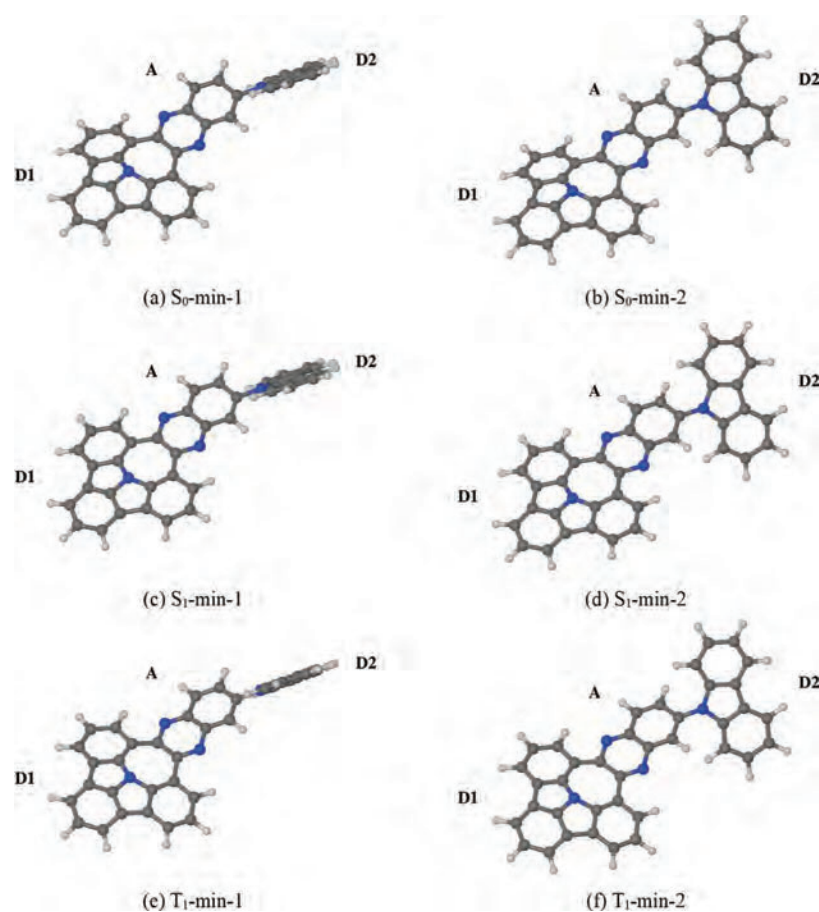


Figure 4. Ground- and excited-state equilibrium geometries (a–f) of **1'** as optimized at the SOS-MP2/6-31G(d) and SOS-ADC(2)/6-31G(d) levels of theory. The two electron-donating moieties are labeled D1 and D2, and the electron-accepting moiety is labeled A.

much better thermal stability, with respect to parental structures,²⁶ with decomposition temperatures (T_d defined as the temperature where 5% loss of initial weight is reached) in the range of 306–406 °C, which are in similar range to the parental one. As dimethylacridine derivative **2** acts in similar fashion as azepine dye **5** ($T_d = 306$ and 344 °C for **2** and **5**, respectively), the incorporation of a double bond to the azepine as well as an extra five- or six-membered ring, together with O and S heteroatoms to the electron-rich moiety, leads to much higher decomposition temperatures ($T_d = 391$ –406 °C for **1**, **3**, **4**, and **6**). Even that, the TG data indicates that all of the compounds **1**–**6** bear sufficient thermal stability to be considered as candidates for OLED fabrication. Furthermore, we conducted differential scanning calorimetry (DSC) measurement (as shown in Supporting Information Figures S13–S18). The upper-temperature limits were established based on the results of thermogravimetric measurements.

2.4. Computational Modeling. Prior to the spectroscopic characterization of compounds **1**–**6**, we investigated their optical properties with the use of quantum chemical calculations. Because the six compounds differ only in the choice of the pendant electron-donating moiety D2, we focused on compound **1** as a representative example for this series of compounds.

Furthermore, in our calculations, compound **1** was represented by a truncated model **1'**, in which the alkoxy group and the two *tert*-butyl groups on the D2 moiety were deleted and replaced with hydrogen atoms. We commenced

the discussion on the simulation results by investigating the molecular geometry of compound **1'** in the electronic ground state. We have located two minima on the potential energy surface (PES) of the S_0 state, which we label S_0 -min-1 and S_0 -min-2. Their geometries, which are shown in Figure 4a,b, differ mainly in the orientation of the D2 moiety with respect to the A moiety. As such, they correspond to different ground-state conformers. According to the SOS-ADC(2)/6-31G(d) level of theory, the two conformers are very close in energy, with S_0 -min-1 being marginally lower in energy (by roughly 1 meV) than S_0 -min-2. Hence, in the solution phase, the two conformers are expected to exist in about the same concentration. (NB: S_0 -min-1 and S_0 -min-2 are not a pair of enantiomers, but a pair of diastereoisomers which happen to lie very close in energy). At either ground-state minimum, the D1 moiety assumes a visibly concave (bowl-like) geometry.

This is consistent with what was previously seen for the analogous compound, which lacks the pendant electron-donating group D2. Our next order of business will be the electronic excitation spectrum of compound **1'**. The calculated vertical transitions are listed in Table 1. Accompanying these data, Figure 5 shows electron density difference maps (EDDMs) of the low-lying excited electronic states of conformer S_0 -min-1 (the electronic excitation spectra of the two conformers of compound **1'** are very similar electronic excitation spectra, and so the EDMs of conformer S_0 -min-2 need not be shown separately). As is typical of PAHs, whether or not they have been modified by doping with heteroatoms,

Table 1. Calculated Vertical Excitation Spectra of Conformers of Compound 1'—Vertical Excitation Energies (ΔE) and Associated Oscillator Strengths (f)^a

conformer	state	ΔE , eV	f	μ , D
S ₀ -min-1	S ₀			1.6
	S ₁ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.491	0.492	2.2
	S ₂ (D1 $\pi\pi^*$)	3.689	0.033	2.6
	S ₃ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.998	0.021	1.0
	T ₁ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.042	0	0.9
	T ₂ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.170	0	4.5
	T ₃ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.450	0	1.1
S ₀ -min-2	S ₀			1.6
	S ₁ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.495	0.490	2.4
	S ₂ (D1 $\pi\pi^*$)	3.689	0.033	2.6
	S ₃ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.998	0.019	1.2
	T ₁ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.046	0	0.9
	T ₂ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.168	0	4.5
	T ₃ (A + D1 $\pi\pi^*$)	3.450	0	1.1

^a μ is the (orbital-relaxed) electric dipole moment of the given state.

the lowest excited electronic states are $\pi\pi^*$ -type in character. The S₁ state has a vertical excitation energy of roughly 3.5 eV, and it is delocalized over the A and D1 moieties. A close inspection of its EDDM (Figure 5a) reveals that the S₁ state features a slight amount of intramolecular charge transfer (ICT) from the D1 and D2 moieties onto the A moiety. However, despite the S₁ state having partial ICT character, its electric dipole moment is only marginally larger than that of the singlet ground state. This is presumably because the electron-donating moieties D1 and D2 are on opposite sides of the electron-accepting moiety A, such that the shift of electron density onto the latter does not lead to a significant increase of the net electric dipole moment. The S₁ state is the only one from among the low-lying excited states of 1 to exhibit an appreciably large oscillator strength for excitation from the ground state. As such, the first photoabsorption band of compound 1 can be attributed mainly to the S₀ → S₁ transition. The S₁ state is closely followed by the S₂ state, with a vertical excitation energy of roughly 3.7 eV.

The S₂ state is predominantly localized on the D1 moiety, and it does not appear to have a significant ICT character. The S₃ state has a vertical excitation energy of around 4.0 eV, and it

is delocalized over the A and the D1 moieties. As with the S₁ state, in the S₃ state, there is a certain amount of ICT from the D1 and D2 moieties onto the A moiety, although the electric dipole moment of the S₃ state is still small in magnitude. Regarding, in turn, the triplet states, the three lowest triplet excited states are all delocalized over the A and D1 moieties, and they have at most a slight ICT character. Geometry optimizations on the PES of the S₁ state reveal two minima (S₁-min-1 and S₁-min-2), which are essentially counterparts of the two ground-state conformers. Their geometries are shown in Figure 5c,d, respectively. Furthermore, an energy-level diagram for compound 1' is provided in Figure 6. At either

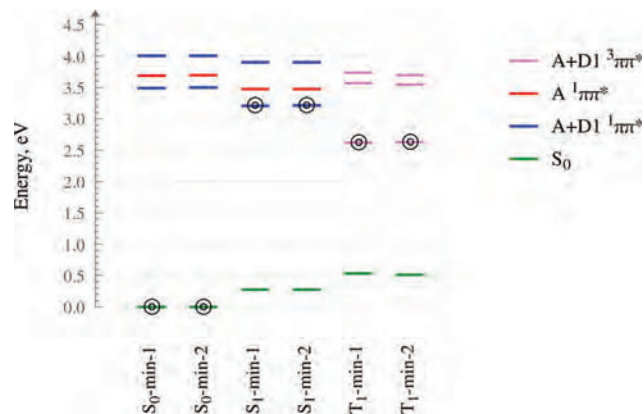


Figure 6. Energy-level diagram for compound 1' as calculated at the SOS-MP2/6-31G(d) and the SOS-ADC(2)/6-31G(d) level of theory. The zero of the energy scale corresponds to the adiabatic energy of the singlet ground state (S₀) at the S₀-min-1 structure. The horizontal bars represent the adiabatic energies of the ground state and the lowest three excited states at each equilibrium geometry. The electronic state on which the given structure was optimized is marked with a bullseye symbol.

minimum on the S₁ state, the D1 moiety assumes a near-planar geometry. Both the excited-state structures are weakly polar (specifically, S₁-min-1 and S₁-min-2 are calculated to have electric dipole moments of 4.3 D and 4.4 D, respectively).

This finding is consistent with the experimental observation that compound 1' and the other compounds in the series 1–6

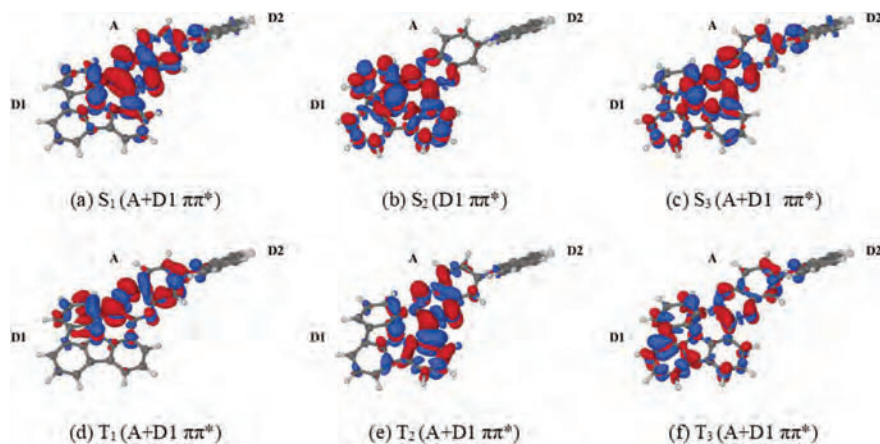


Figure 5. EDDMs for the low-lying excited electronic states of compound 1 calculated at the S₀-min-1 geometry. The EDDMs for singlet (a–c) and triplet (d–f) excited states are plotted in the form of isosurfaces with isovalues of $\pm 0.001 e/a_0^3$. The red and blue isosurfaces delimit regions in which the electron density is increased and decreased, respectively, relative to the S₀ state.

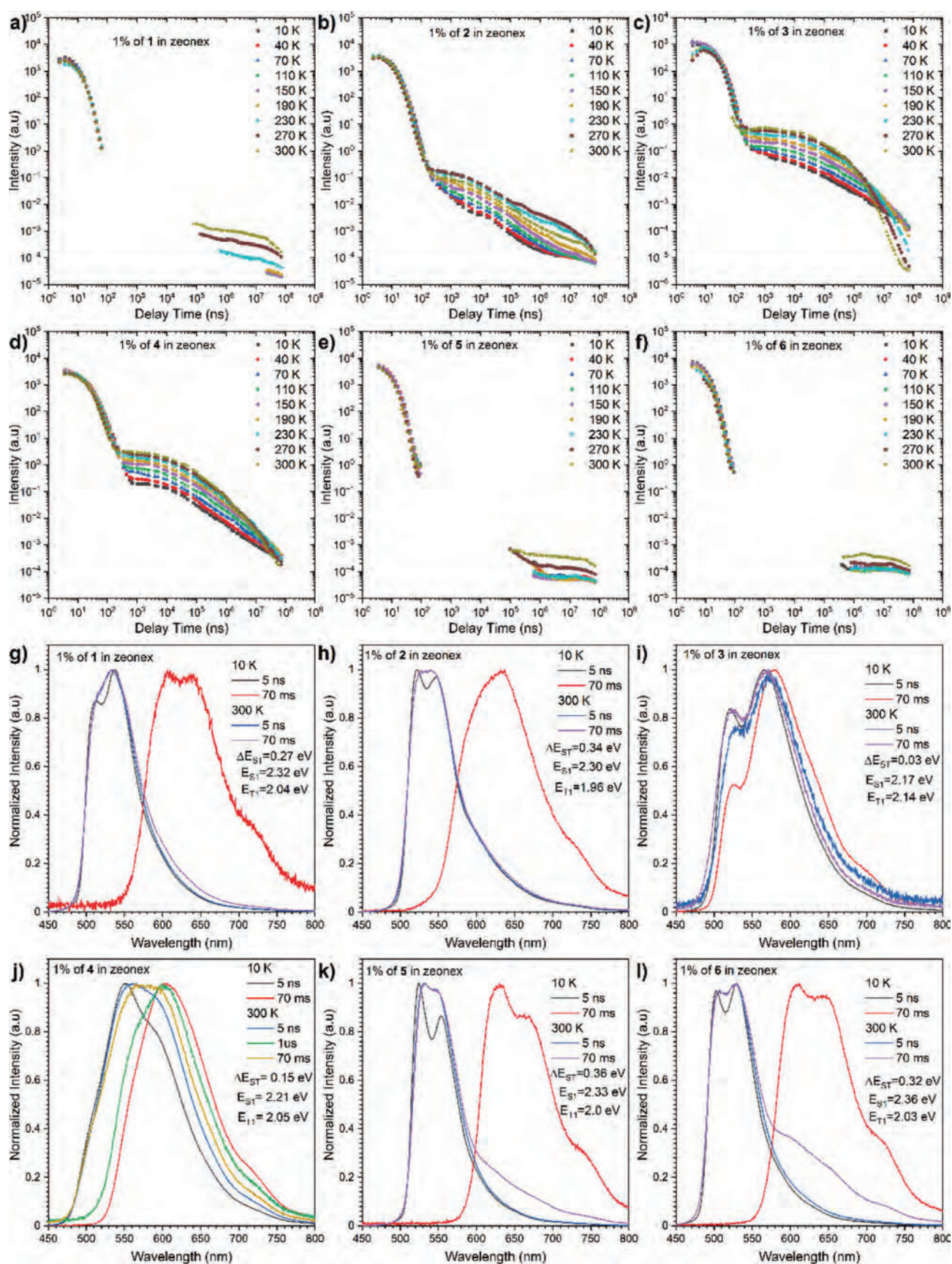


Figure 7. Intensity vs delay time measurement decays of compounds 1-6 in the Zeonex matrix (g-l). Time-resolved spectra (a-f), the energies correspond to the maximum emission peaks.

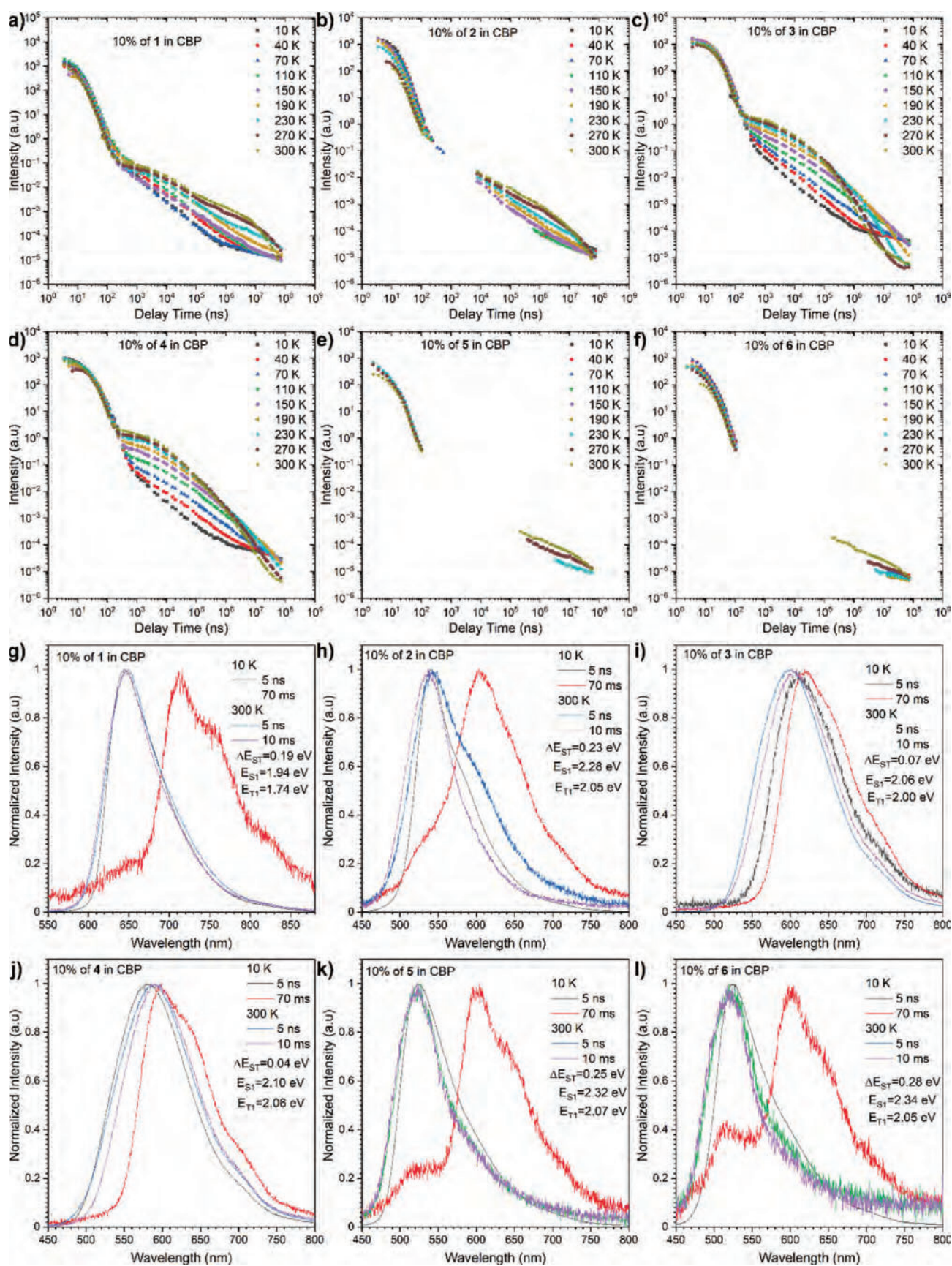


Figure 8. Intensity vs delay time measurement decays of compounds 1–6 in the CBP matrix (g–l). Time-resolved spectra (a–f), the energies correspond to the maximum emission peaks.

Table 2. Summary of the General Photophysical Properties of Compounds 1–6

compound	λ_{em}^a , nm	host	PLQY (%) ^b	τ_{PF} , ns ^c	τ_{DF} , μ s ^d	DF/PF ^e	E_a , eV ^f	S_1 , eV ^g	T_1 , eV ^g	ΔE_{ST} , eV ^h	k_r , s ⁻¹ ⁱ	k_{nr} , s ⁻¹ ⁱ	k_{RISC} , s ⁻¹ ^j
1	535	Zeonex	58	6.96 ± 0.10	41.63 ± 1.61	1.41	0.11	2.32	2.04	0.28	4.1	0.10	0.34*
	550	CBP	95	6.25 ± 0.18	18.92 ± 1.14	1.93	0.05	1.94	1.74	0.19	6.7	0.03	0.75*
2	538	Zeonex	84	7.97 ± 0.10	1.89 ± 0.19	2.00	0.03	2.30	1.96	0.35	4.3	0.78	10.61*
	543	CBP	90	9.95 ± 0.60	8.44 ± 0.61	4.64	0.05	2.28	2.05	0.23	1.9	0.12	5.50
3	572	Zeonex	74	18.59 ± 0.82	29.97 ± 3.11	8.38	0.03	2.17	2.14	0.03	0.9	0.09	2.79
	600	CBP	96	16.52 ± 0.45	12.11 ± 1.18	1.81	0.04	2.07	2.00	0.07	7.2	0.03	1.10*
4	562	Zeonex	68	16.51 ± 0.26	5.72 ± 0.36	8.67	0.02	2.21	2.06	0.15	0.8	0.57	15.15
	590	CBP	84	17.77 ± 0.47	6.11 ± 0.16	1.96	0.04	2.11	2.07	0.04	4.3	0.27	3.21*
5	530	Zeonex	39	6.61 ± 46	82.17 ± 4.54	0.58	0.04	2.34	1.97	0.37	6.8	0.07	0.07*
	534	CBP	34	7.93 ± 0.23	27.48 ± 1.96	0.95	0.10	2.33	2.07	0.26	3.6	0.24	0.34*
6	530	Zeonex	53	6.54 ± 0.20	84.96 ± 4.53	2.53	0.09	2.35	2.03	0.32	2.1	0.06	0.30*
	530	CBP	33	12.03 ± 0.85	43.22 ± 3.22	0.92	0.08	2.34	2.06	0.28	3.5	0.16	0.21*

^aPhotoluminescence maximum. ^bPhotoluminescence quantum yield under vacuum conditions. ^cPrompt fluorescence (PF) lifetime in host. ^dDelayed emission lifetime in host. ^eDF to PF ratio in host. ^fActivation energy of the triplet to singlet transfer. ^gSinglet and triplet energy in host. Error ± 0.03 eV. ^hSinglet-triplet energy splitting in Zeonex. Error ± 0.05 eV. ⁱEstimates of k_r and k_{nr} assuming that the emitting state is formed with unit efficiency such that $k_r = \Phi/\tau$ and $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau$. ^jValues of reverse intersystem crossing rate constant, $k_{RISC} = (DF/PF)/\tau_{DF}$. * Rough estimation of the rate constant values as this system does not fulfill all assumption to use abovementioned equations.³⁶

do not exhibit significant solvatochromism. Compound **1'** likewise possesses two minima on the PES of the T_1 state (T_1 -min-1 and T_1 -min-2), whose geometries are shown in Figure 5e,f, respectively. At either minimum on the T_1 state, the D1 moiety is slightly concave, while the A moiety is somewhat deformed and bent away from the plane of the D1 moiety.

2.5. Photophysics of the Singlet and Triplet Excited States. Having examined the low-lying excited electronic states of compound **1** with model system **1'** and state-of-the-art electronic structure calculations, we are now prepared to discuss the photophysical characterization of newly synthesized emitters **1–6**. The compounds exhibit classical behavior in the steady-state absorption and photoluminescence (PL) analysis (Figure S1) with the emission peak in the range of 500–550 nm.

Additionally, the entire set of dyes show a limited solvatochromism property even the charge transfer (CT) emission is clearly observed, suggesting the emissive state is from a mixed CT&LE state. When it comes to the time-resolved emission in the solid state in two different matrixes (Zeonex, CBP), they revealed an intriguing behavior. First of all, the emission at low temperature and delayed time (70 ms) correspond to the phosphorescence emission from the LE state, where the emission in the ns time regime correspond also to the mixed LE&CT states. In terms of the carbazole (**1**) and dimethylacridine (**2**) functionalized emitters, both showed classical TADF behavior in the Zeonex matrix (Figure 7a,b,g,h), in which the compound **1** exhibited a delayed emission only at very long (millisecond) times.

Consecutively, dyes **5** and **6** exhibited the classical TADF/RTP mechanism of emission at long delayed times (Figure 7e,f,k,l). Although most of the emission originated from the TADF mechanism, it was a visible rise of the tail emission at millisecond delay time. Surprisingly, dyes **3** and **4** behaved completely differently. For the phenoxazine derivative **3**, typical TADF mechanism with low ΔE_{ST} gap was observed, while for the phenothiazine analogue **4**, we found mixed emission from TADF and RTP processes (Figure 8c,d,i,j). Usually, the phenoxazine- and phenothiazine-based emitters possess similar emissive properties but in this particular case, in a Zeonex matrix, the situation is altered as those molecules

tend to adopt different conformations.^{31,32} More precisely, compound **3** is quasi-equatorial, whereas phenothiazine **4** holds a quasi-axial conformation. This structural feature rationalizes the difference in emissive pathways and the observation of a RTP process. Similar behavior was observed in previous studies, where polymeric hosts allowed for quasi-axial conformation and observation of the RTP process, and it was associated with dopant and host interactions.^{33–35} In the CBP matrix, likewise to Zeonex, the phosphorescence comes from the LE state, where the fluorescence and DF are from mixed LE&CT states. Different conclusions could be extracted from the time-resolved spectra (Figure 8). Importantly, both compounds **3** and **4** exhibited TADF emissions with very low ΔE_{ST} gaps, which suggests the presence of quasi-equatorial conformations.

On the other hand, the high gap and mixed emissive property of compounds **5** and **6** together with their electrochemical results (Figure S3), from which the acceptor core was found to have higher LUMO energy, can suggest that both of them have quasi-axial conformations as standard which was additionally supported by quantum mechanic (QM) calculations (vide supra). This explains a long-lived DF emission with phosphorescence component and high ΔE_{ST} gap (Table 2). Since quasi-equatorial conformation (featured with 90° angle) was recognized for compounds **1** and **2**, their CT properties are expectably amplified,³⁷ leading to the strong TADF contribution. Dyes **1** and **2** deliver interesting results as well, although the ΔE_{ST} gaps drop by only ca. 100 meV, leaving a moderately high difference between singlet and triplet levels (ca. 0.2 eV). Nevertheless, substantial contribution of the DF component is visible (4.64 times for compound **2**) with a high increase of the emission intensity and PLQY by oxygen removal (3.1 and 4.3 times for compounds **1** and **2**, Table 2). This behavior suggests a fast rISC process and that the DF activation energy is more important rather ΔE_{ST} gap.

2.6. OLED Fabrication. As a final step, the organic LEDs were prepared and characterized to support the efficiency obtained by photophysical analysis. Based on the electrochemical analysis for the HOMO–LUMO values and triplet levels of the emitters, the host and OLED structure were chosen. As optimal host for all compounds, the CBP host was chosen. The optimal device structure was similar to previously

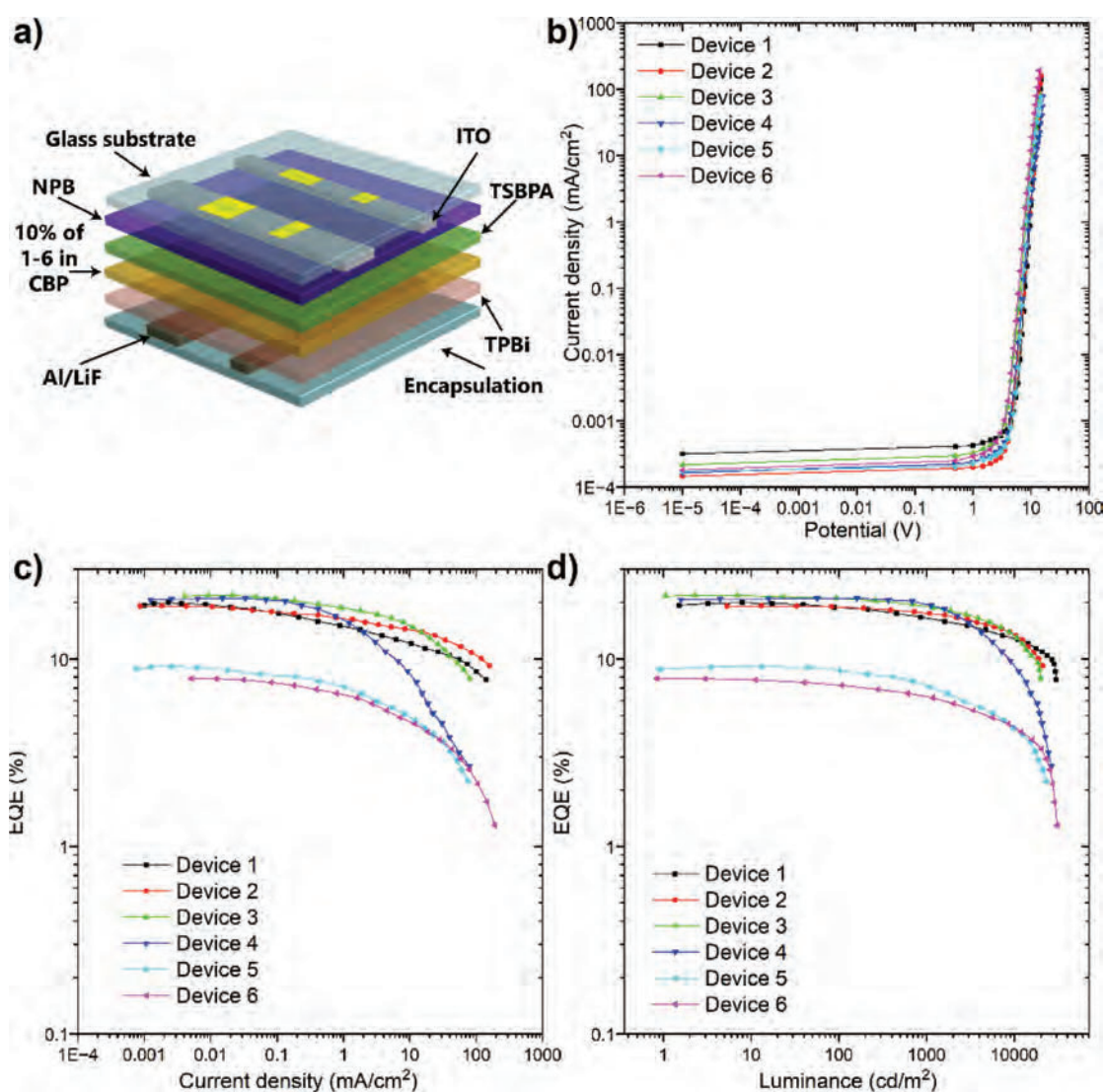


Figure 9. Characteristics of the OLED devices based on emitters 1–6. (a) OLED structure. (b) Current density–bias characteristic. (c) EQE–current density characteristics. (d) EQE–luminance characteristics.

reported OLEDs.²⁶ Devices 1–6 -ITO/NPB [*N,N'*-di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine] (30 nm)/TSBPA [4,4'-(diphenylsilanediy)bis(*N,N*-diphenylamine)] (10 nm)/10% of 1–6 in CBP (25 nm)/TPBi [2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-*H*-benzimidazole)] (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). Schematic diagram illustrating the device structure is also presented in Figure 9a. All the OLEDs showed TADF emission, and there was no visible RTP component.

The overall OLED efficiency showed high EQE, up to 21.9% for Device 3 and 21.1% for Device 4 (Table S3), proving the overall concept true in comparison to previously studied compounds. The lowest efficiency was obtained for Devices 5 and 6 based on the quasi-axial compounds 5 and 6 down to 9.1% for Device 5 and 7.8% for Devices 6. Nevertheless, even with low efficiency for those two compounds, they exhibit quite high values in comparison to other studies based on the same donor (D–A or D–A–D) structures. Good optimization of the OLED devices can be supported by very high luminance values which for all devices went above 20,000 cd/m², with the maximum for Device 1, based on a carbazole donor, up to

30,109 cd/m² (Figure 9). The devices have very low roll-off, showing high efficiency at high luminance (Figure 9d).

3. CONCLUSIONS

We demonstrate a facile approach toward efficient TADF OLED emitters through peripherally functionalized ambipolar N-doped PAH. Implementation of an auxiliary electron-donating group leads to extended D–A–D electronic structure of our dyes. The twisted donor and bulky O-alkyl chain mounted at the opposite peripheries of the scaffold have contributed to the small ΔE_{ST} , which was translated to a smooth TADF up-conversion. Implementation of our molecular design led to not only pronounce emission efficiency (PLQY = 96%) but also to achieve a significant EQE up to 21.9% with in parallel preserved luminance (up to 31,900 cd/m²) which is in striking contrast to preceding studies on N-doped PAHs used in OLED domains.

4. EXPERIMENTAL SECTION

4.1. Synthesis of Dyes 1–6. The synthetic protocols and spectroscopic identification of compounds 1–6 are provided in Sections SI-2 and SI-8 of the Supporting Information.

4.2. General Remarks. All applied reagents and solvents were acquired from commercial sources and were utilized without further purification. Reaction grade solvents, i.e., CH_2Cl_2 , ethyl acetate, and hexane were distilled prior to use. For water-sensitive reactions, solvents were dried using the swift solvent purification system by MBraun (<https://www.mbraun.com/us/>), while for moisture and oxygen-sensitive transformations, reactions were proceeded under an inert atmosphere of argon. The progress of the reaction was monitored by using of thin-layer chromatography (TLC), applying, silica gel-coated (60 F254 Merck) aluminum foil plates. A column chromatography purification (Kieselgel 60 Merck) was carried out to purify intermediates and target products. Characterization of all intermediates and target compounds was carried out by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectrometry as well as by HRMS spectrometry (via EIMS) and IR spectroscopy. Purity of compounds was corroborated with the HPLC technique (Shimadzu HPLC Chromatograph). NMR spectra were recorded with Bruker AM 500 MHz, Bruker AM 600 MHz, Varian 600 MHz, or Varian 400 MHz instruments. Tetramethylsilane (TMS) was used as an internal standard. Chemical shifts for ^1H NMR are given in parts per million (ppm) with respect to the TMS (δ 0.00 ppm), CDCl_3 (δ 7.26 ppm), and CD_2Cl_2 (δ 5.30 ppm). Chemical shifts for ^{13}C NMR are expressed in ppm relative to CDCl_3 (δ 77.16 ppm) and CD_2Cl_2 (δ 54.00 ppm). Data are displayed in the following order: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublets, t = triplet, td = triplet of doublets, q = quartet, p = quintet, hept = septet, and m = multiplet), coupling constant (Hz), and integration. EI mass spectra were measured on an AutoSpec Premier spectrometer. IR spectra were obtained with a JASCO FT/IR-6200 spectrometer. TGAs were executed by means of a Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ thermal gravimetric analyzer. The measurements were performed under an inert atmosphere of nitrogen, ranging from 50 to 500 °C at the heating rate of 5 °C/min. The temperature of 5 wt % and 10 wt % of mass loss was determined. DSC [heating/cooling (5 °C/min)] experiments were performed using a Mettler-Toledo DSC 3 analyzer.

4.3. Photophysics. Photophysical measurements were performed in a similar way as previously reported.³⁴ Namely, a Shimadzu UV-2550 spectrophotometer and a Jobin Yvon Horiba Fluoromax 3 spectrofluorometer were utilized for UV-vis spectra and steady-state emission spectra, respectively. According to the company-supplied specific calibration files for the instrument, PL spectra were calibrated for the detector efficiency. PL cuvettes (Aireka Cells, path length: 1 cm) were used for measurements in solution. The solutions of analyzed compounds in toluene were degassed through five freeze/thaw/pump cycles using a custom made degassing cell equipped with a Young tap (path length: 1 cm). Temperature-dependent experiments were conducted within a Janis Research cryostat cooled with liquid nitrogen. The PLQYs of the emitters were determined by exploiting the integrating sphere (both in solution and in solid state). The matrix-doped films were prepared on cleaned and dried sapphire disc substrates as 1 wt % of the emitter in Zeonex host. Spectra and decays of prompt fluorescence (PF), phosphorescence, and DF were measured utilizing nanosecond-gated luminescence and lifetime investigations (in the range of 400 ps to 1 s). For those experiments, a Q-Spark A50-TH-RE high energy pulsed DPSS laser ($\lambda_{\text{em}} = 355$ nm) was used as well as a Stanford Computer Optics sensitive gated iCCD camera with a sub-nanosecond resolution for detection. PF/DF time-resolved analysis was carried out by increasing gate and integration times (exponentially). Temperature-dependent experiments under vacuum were conducted within a Janis Research cryostat cooled with helium. Time-resolved spectra were recorded using a Stanford Computer Optics 4Picos iCCD camera by increasing the gate and delay times of iCCD camera (exponentially). In order to avoid overlapping, the delay and integration times are fixed at a time longer than the previous sum of delay and integration time. The recorded spectra are then integrated to indicate a proper luminescence decay profile. Each point shows the single emission spectra collected for the respective emitter.

4.4. Devices. The fabrication of OLED devices was performed in similar fashion described previously.^{26,34} NPB was implemented as a

hole injection layer and hole transport layer, and TSBPA was applied as an electron blocking layer. TPBi was utilized as an electron transport layer. Lithium fluoride (LiF) and aluminum were used as the cathode. Organic semiconductors and aluminum were deposited at a rate of 1 \AA s^{-1} , and the LiF layer was deposited at 0.1 \AA s^{-1} . CBP was exploited as hosts for the entire set of emitting dyes. Materials used in following studies were acquired from Sigma-Aldrich or Lumtec and were purified by temperature-gradient sublimation under vacuum. OLEDs have been assembled on pre-cleaned, patterned indium-tin-oxide (ITO)-coated glass substrates with a sheet resistance of 20 \Omega/sq and ITO thickness of 100 nm. The entire set of small mass compounds as well as cathode layers were thermally evaporated in a Kurt J. Lesker Nano36 evaporation system under pressure of 10^{-7} mbar without breaking the vacuum. The sizes of pixels were 4, 8, and 16 mm^2 . Each emitting layer has been constructed by co-deposition of the dopant and host at the specific rate to obtain 10% content of the emitter. The characterization of obtained devices was performed with 6-inch integrating sphere (Labsphere) inside the glovebox linked to a Source Meter Unit and Ocean Optics USB4000 spectrometer.

4.5. Calculations. DFT calculations were performed by means of the QChem 5.0 software package.⁴² The $\omega\text{B97X-D}$ functional was implemented to optimizing a geometry and to appropriately tune ωPBE for calculations of excited-state levels. Nonequilibrium polarizable continuum model (PCM) models were utilized to capture solvation effects. Further details of the calculations can be found in the Supporting Information.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c07552>.

^1H NMR and ^{13}C NMR spectra, HRMS, TGA, FT-IR, and HPLC analyses; detailed photophysical methods and spectra; computational data and coordinates; and crystallographic data 1 (CCDC 2250069) and 2 (CCDC 2250070) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Adam Kubas – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0000-0002-5508-0533; Email: akubas@ichf.edu.pl

Przemysław Data – Department of Chemistry, Łódź University of Technology, 90-543 Łódź, Poland; Email: przemyslaw.data@p.lodz.pl

Marcin Lindner – Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0000-0002-5514-674X; Email: marcin.lindner@icho.edu.pl

Authors

Jakub Wagner – Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

Dharmendra Kumar – Department of Chemistry, Łódź University of Technology, 90-543 Łódź, Poland

Michał Andrzej Kochman – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

Tomasz Gryber – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

Magdalena Grzelak – Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c07552>

Author Contributions

J.W., D.K., and M.A.K. contributed equally. The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. Coordinates are also deposited at RepOD (<https://doi.org/10.18150/NWJJXY>).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

J.W. and M.L. acknowledge support from the National Science Centre, Poland, grant no. UMO-2018/31/D/ST5/00426. M.L. is a recipient of a scholarship awarded by the Polish Ministry of Education and Science to outstanding young scientists (2/DSP/2021). M.A.K. acknowledges funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement no. 847413. A.K. acknowledges support from the National Science Centre, Poland, grant no. 2020/39/B/ST4/01952. This work has been published as part of an international co-financed project funded from the program of the Minister of Science and Higher Education entitled "PMW" in the years 2020–2024; agreement no. S005/H2020-MSCA-COFUND/2019/2. The electronic structure calculations reported in this study were carried out with the use of the computational resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (WCSS, <http://wcss.pl>) and the Centre of Informatics of the Tricity Academic Supercomputer and Network (CI TASK, <https://task.gda.pl/>). P.D. and D.K. acknowledge the Polish National Science Centre funding, grant no. 2022/45/B/ST5/03712. We gratefully acknowledge the generous support from these agencies.

REFERENCES

- (1) Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K. New Advances in Nanographene Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643.
- (2) Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479–3716.
- (3) Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniak, L.; Wong, W.-S.; Żyła-Karwowska, M.; Stępień, M. Recent Advances in Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 565–788.
- (4) Krzeszewski, M.; Dobrzycki, Ł.; Sobolewski, A. L.; Cyrański, M. K.; Gryko, D. T. Bowl-Shaped Pentagon- and Heptagon-Embedded Nanographene Containing a Central Pyrrolo[3,2-*b*]Pyrrole Core. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14998–15005.
- (5) Krzeszewski, M.; Dobrzycki, Ł.; Sobolewski, A. L.; Cyrański, M. K.; Gryko, D. T. Saddle-Shaped Aza-Nanographene with Multiple Odd-Membered Rings. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 2353–2360.
- (6) Zhou, L.; Zhang, G. A Nanobowl with Fused Concave N-Heterotriangulene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8963–8968.
- (7) Song, Y.; Zhang, G. Effect of Fusion Manner of Concave Molecules on the Properties of Resulting Nanoboats. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 491–496.
- (8) Deng, N.; Zhang, G. Nitrogen-Centered Concave Molecules with Double Fused Pentagons. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5248–5251.
- (9) Zhu, G.; Song, Y.; Zhang, Q.; Ding, W.; Chen, X.; Wang, Y.; Zhang, G. Modulating the Properties of Buckybowls Containing Multiple Heteroatoms. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 727–735.
- (10) Jiang, S.; Yu, Y.; Li, D.; Chen, Z.; He, Y.; Li, M.; Yang, G.; Qiu, W.; Yang, Z.; Gan, Y.; Lin, J.; Ma, Y.; Su, S. Sulfone-Embedded Heterocyclic Narrowband Emitters with Strengthened Molecular

Rigidity and Suppressed High-Frequency Vibronic Coupling. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, No. e202218892.

(11) Nakamura, K.; Ochiai, K.; Yubuta, A.; He, D.; Miyajima, D.; Ito, S. Pyridine-Fused Azacorannulene: Fine-Tuning of the Structure and Properties of Nitrogen-Embedded Buckybowls. *Precis. Chem.* **2023**, *1*, 29–33.

(12) Ito, S.; Tokimaru, Y.; Nozaki, K. Benzene-Fused Azacorannulene Bearing an Internal Nitrogen Atom. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7256–7260.

(13) Zhang, X.; Mackinnon, M. R.; Bodwell, G. J.; Ito, S. Synthesis of a Π -Extended Azacorannulene Enabled by Strain-Induced 1,3-Dipolar Cycloaddition. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202116585.

(14) Li, Q.; Hamamoto, Y.; Kwek, G.; Xing, B.; Li, Y.; Ito, S. Diazapentabenzocorannulene: A Hydrophilic/Biophilic Cationic Buckybowl. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202112638.

(15) Schaub, T. A.; Padberg, K.; Kivala, M. Bridged Triarylboranes, -silanes, -amines, and -phosphines as Minimalistic Heteroatom-containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Progress and Challenges. *J. Phys. Org. Chem.* **2020**, *33*, No. e4022.

(16) Hirai, M.; Tanaka, N.; Sakai, M.; Yamaguchi, S. Structurally Constrained Boron-Nitrogen-Silicon- and Phosphorus-Centered Polycyclic π -Conjugated Systems. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8291–8331.

(17) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.

(18) Aumaitre, C.; Morin, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Potential Building Blocks for Organic Solar Cells. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1142–1154.

(19) Zou, S.-N.; Peng, C.-C.; Yang, S.-Y.; Qu, Y.-K.; Yu, Y.-J.; Chen, X.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. Fully Bridged Triphenylamine Derivatives as Color-Tunable Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 958–962.

(20) Lee, H. L.; Chung, W. J.; Lee, J. Y. Narrowband and Pure Violet Organic Emitter with a Full Width at Half Maximum of 14 Nm and y Color Coordinate of Below 0.02. *Small* **2020**, *16*, 1907569.

(21) Patil, V. V.; Lim, J.; Lee, J. Y. Strategic Synchronization of 7,7-Dimethyl-5,7-Dihydroindeno[2,1-*b*]Carbazole for Narrow-Band, Pure Violet Organic Light-Emitting Diodes with an Efficiency of > 5% and a CIE γ Coordinate of < 0.03. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 14440–14446.

(22) Wei, J.; Zhang, C.; Zhang, D.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Li, Z.; Yu, G.; Duan, L. Indolo[3,2-*1*]Carbazole Embedded Multiple-Resonance Fluorophors for Narrowband Deep-blue Electroluminescence with EQE \approx 34.7 % and CIE $\gamma \approx$ 0.085. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 12269–12273.

(23) Meng, G.; Zhang, D.; Wei, J.; Zhang, Y.; Huang, T.; Liu, Z.; Yin, C.; Hong, X.; Wang, X.; Zeng, X.; Yang, D.; Ma, D.; Li, G.; Duan, L. Highly Efficient and Stable Deep-Blue OLEDs Based on Narrowband Emitters Featuring an Orthogonal Spiro-Configured Indolo[3,2-*1*-*de*]Acridine Structure. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5622–5630.

(24) Hall, D.; Stavrou, K.; Duda, E.; Danos, A.; Bagnich, S.; Warriner, S.; Slawin, A. M. Z.; Beljonne, D.; Köhler, A.; Monkman, A.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E. Diindolocarbazole – Achieving Multiresonant Thermally Activated Delayed Fluorescence without the Need for Acceptor Units. *Mater. Horiz.* **2022**, *9*, 1068–1080.

(25) Zeng, X.; Wang, X.; Zhang, Y.; Meng, G.; Wei, J.; Liu, Z.; Jia, X.; Li, G.; Duan, L.; Zhang, D. Nitrogen-Embedded Multi-Resonance Heteroaromatics with Prolonged Homogeneous Hexatomic Rings. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202117181.

(26) Wagner, J.; Zimmermann Crocorno, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms**. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202202232.

(27) Bender, A. M.; Griggs, N. W.; Gao, C.; Trask, T. J.; Traynor, J. R.; Mosberg, H. I. Rapid Synthesis of Boc-2',6'-dimethyl-l-tyrosine

and Derivatives and Incorporation into Opioid Peptidomimetics. *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1199–1203.

(28) Patel, D. G. D.; Ohnishi, Y.; Yang, Y.; Eom, S.-H.; Farley, R. T.; Graham, K. R.; Xue, J.; Hirata, S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. Conjugated Polymers for Pure UV Light Emission: Poly(Meta-Phenylenes). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 557–565.

(29) Kroeger, A. A.; Karton, A. Graphene-induced Planarization of Cyclooctatetraene Derivatives. *J. Comput. Chem.* **2022**, *43*, 96–105.

(30) Karton, A. Planarization of Negatively Curved [7]Circulene on a Graphene Monolayer. *Chem. Phys.* **2023**, *569*, 111853.

(31) Wang, K.; Zheng, C.-J.; Liu, W.; Liang, K.; Shi, Y.-Z.; Tao, S.-L.; Lee, C.-S.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H. Avoiding Energy Loss on TADF Emitters: Controlling the Dual Conformations of D-A Structure Molecules Based on the Pseudoplanar Segments. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701476.

(32) Shi, Y.; Wang, K.; Zhang, S.; Fan, X.; Tsuchiya, Y.; Lee, Y.; Dai, G.; Chen, J.; Zheng, C.; Xiong, S.; Ou, X.; Yu, J.; Jie, J.; Lee, C.; Adachi, C.; Zhang, X. Characterizing the Conformational Distribution in an Amorphous Film of an Organic Emitter and Its Application in a “Self-Doping” Organic Light-Emitting Diode. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 25878–25883.

(33) Nobuyasu, R. S.; Ward, J. S.; Gibson, J.; Laidlaw, B. A.; Ren, Z.; Data, P.; Batsanov, A. S.; Penfold, T. J.; Bryce, M. R.; Dias, F. B. The Influence of Molecular Geometry on the Efficiency of Thermally Activated Delayed Fluorescence. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 6672–6684.

(34) Higginbotham, H. F.; Okazaki, M.; de Silva, P.; Minakata, S.; Takeda, Y.; Data, P. Heavy-Atom-Free Room-Temperature Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Enabled by Excited States Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 2899–2907.

(35) Stavrou, K.; Franca, L. G.; Böhmer, T.; Duben, L. M.; Marian, C. M.; Monkman, A. P. Unexpected Quasi-Axial Conformer in Thermally Activated Delayed Fluorescence DMAC-TRZ, Pushing Green OLEDs to Blue. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2300910.

(36) Dias, F. B.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5*, 012001.

(37) Data, P.; Takeda, Y. Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials. *Chem.—Asian J.* **2019**, *14*, 1613–1636.

T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells

Jakub Wagner,[○] Rohit D. Chavan,[○] Joanna Kruszyńska, Muhammad Ans, Apurba Mahapatra, Nada Mrkyvkova, Peter Siffalovic, Pankaj Yadav, Murat Ebic, Seckin Akin, Adam Kubas, Marcin Lindner,* and Daniel Prochowicz*



Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16, 64940–64950



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



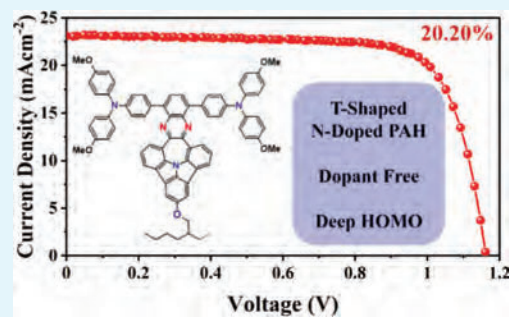
Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Although metal halide perovskites are positioned as the most powerful light-harvesting materials for sustainable energy conversion, there is a need for a thorough understanding of molecular design principles that would guide better engineering of organic hole-transporting materials, which are vital for boosting the performance and stability of perovskite solar cells. To address this formidable challenge, here, we developed a new design strategy based on the curved N-doped polycyclic aromatic hydrocarbon merged with T-shaped phenazines being decorated with (phenyl)-di-*p*-methoxyphenylamine (OMeTAD)—N-PAH23/24 and -3,6-ditertbutyl carbazole (TBCz)—N-PAH25/26. As N-PAH23/24 exhibited satisfying thermal stability, the comparative studies performed with various experimental and simulation methods revealed a pronounced correlation between the depth of the central cyclazine core and the form of the T-shape units. This proved to be a crucial factor in controlling their π - π intermolecular interaction as well as self-assembly behavior with the perovskite layer, leading to enhanced humidity resistance, operational stability, and a maximum power conversion efficiency of 20.39% denoted for N-PAH23, which is superior to the benchmarked device with doped spiro-OMeTAD (19.23%). These studies not only resulted in optimized stability and device performance but also opened a conceptually new chemical space in the photovoltaic technology.

KEYWORDS: perovskite solar cells, halide perovskite, hole-transporting material, polycyclic aromatic hydrocarbons, stability



1. INTRODUCTION

Perovskite solar cells (PSCs) have still gained significant attention in the field of photovoltaics due to their low-cost processing, high flexibility, and possessing high certified power conversion efficiency (PCE) exceeding now 26%.^{1,2} The excellent performance of PSCs is a result of the outstanding optoelectronic properties of halide perovskites and the proper selection of the solar cell components including electron transport materials (ETMs) and hole transport materials (HTMs).^{3–7} Particularly, HTMs play an essential role in transporting photogenerated holes from the perovskite layer and blocking the injection of electrons. In n-i-p type PSCs, HTM can also passivate the trap density at the perovskite surface and protect the perovskite layer from degradation due to moisture.^{8–11} Most of the HTMs are organic semiconductors, and 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) usually serves as the state-of-the-art HTM for high-performed n-i-p PSCs.^{12–15} Despite its exceptional performance, spiro-OMeTAD is susceptible to fracturing at elevated temperatures and requires the use of hygroscopic and volatile chemical

dopants, which are detrimental to the long-term durability of PSCs.^{16–18} Thus, a large amount of research has been devoted to the search for dopant-free HTMs with high electrical conductivity for manufacturing stable and efficient PSCs.^{19–23}

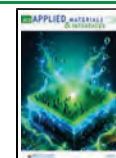
Various molecular concepts have been employed in the synthesis of new organic HTMs for photovoltaic applications.^{24–27} Recently, donor-acceptor-donor (D-A-D) organic architectures garnered significant interest as HTMs due to their low-lying highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels and impressive hole mobility.^{28–31} Within this context, substantial efforts have been dedicated to incorporating quinoxaline-based HTMs with an extended framework featuring bis(4-methoxyphenyl)aniline as the electron-donating unit (Scheme 1a). This modification predominantly aims

Received: October 28, 2024

Revised: November 7, 2024

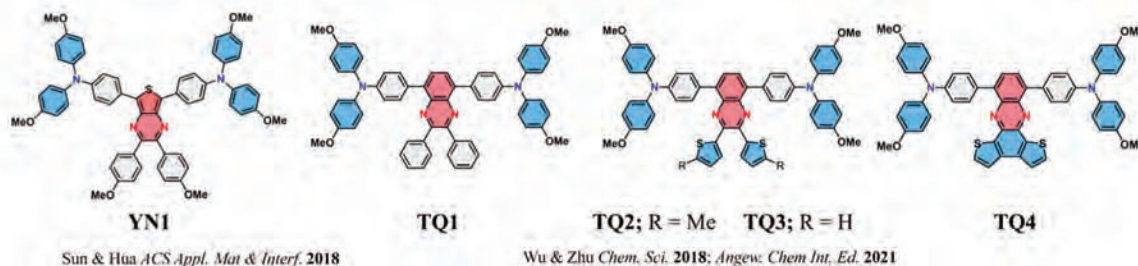
Accepted: November 12, 2024

Published: November 18, 2024

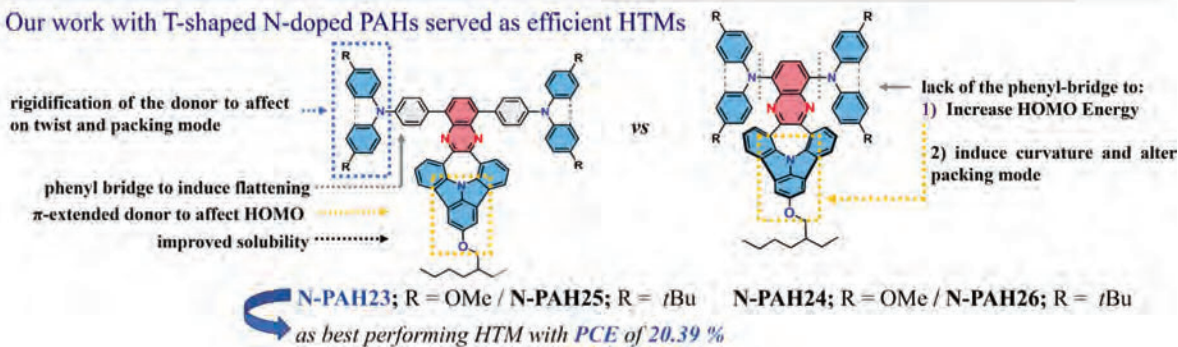


Scheme 1. (a) Molecular Structures of Previously Reported Rigid Dopant-Free HTMs Containing Phenazine Units; (b) Design Principles of Herein Proposed System Based on T-Shaped N-Doped PAHs

(a) Previous works on phenazine-based HTMs



(b) Our work with T-shaped N-doped PAHs served as efficient HTMs



to fine-tune the HOMO energy level, which is crucial for aligning with the valence band edge of perovskite materials. Importantly, the quinoxaline scaffold itself, being inherently electron-deficient, not only allows precise control of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level, thereby blocking conduction band electrons in perovskite and suppressing nonradiative recombination but also offers the advantage of easy synthetic modification at the 1,2-positions. Functionalizing these positions with additional electron-rich substituents is expected to decrease the ionization potential of the bulk, which is indispensable for extracting holes efficiently with minimal energy loss. Furthermore, in their study, Sua and Hua described the synthesis of thienopyrazine (TP), in which the fused quinoxaline structure underwent dual substitution with *p*-anisole (YN1).³² The introduction of thiophene into the core structure yielded multiple benefits, not only in terms of adjusting the valence band energy but also in enhancing the film topology of the HTM by promoting favorable π - π , S- π , and S-S interactions. Although the use of TP resulted in superior performance, achieving a PCE of 19.27%, compared to the reference spiro-OMe-TAD, it is important to note that TP's stronger electron-accepting characteristics may have a potential downside. Specifically, it could affect the electron-blocking and hole-transporting capabilities of the HTM layer by reducing trap charges. Along this line, analogous systems but with benzene-embedded quinoxaline (with a weaker electron-withdrawing character) were demonstrated by groups of Wu and Zhu.^{33,34} In their molecules, quinoxaline backbones were consecutively functionalized with benzenes (TQ1, for the sake of comparison) and a variety of thiophenes (TQ2-4). As expected, the PCE parameter (aver. 19.40%) for 5-methylthiophene decorated scaffold (TQ2) prevailed (contrary to unoccupied thiophene species, TQ3 whose performance slumped down considerably) over its parental form (TQ1).

This was reasoned by strong S- π and S-S interactions and perpendicular arrangement of thienyl rings concerning the planarity of quinoxaline, which caused closer orientation of adjacent molecules and effective intermolecular charge hopping. It turned out that the merging of both thiophenes (TQ4) with rigid and planar scaffolds has resulted in an even more efficient HTM system (PCE of 21.03%). While TQ2 was distorted in the crystalline form, its fused counterpart TQ4 promoted a coplanar arrangement to endow a better communication between molecules and thus hole transport as is manifested by a very good hole mobility of TQ4 ($2.08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). However, thiophene, whether in twisted or rigid forms, possesses unoccupied 2- and/or 3-positions that are known to be highly reactive and susceptible to electron stimuli, which is associated with their relatively low oxidation potential. Moreover, such types of rigid and thus planar PAH scaffolds could endow undesired intermolecular noncovalent interactions and aggregation, creating difficulties when attempting to produce solution-based films with the precise thickness and consistency needed for practical optoelectronic devices. Therefore, great concern must be undertaken to seek not only a more stable polyaromatic system but preferentially a nonplanar geometry. When heteroatom(s) are centrally positioned within the molecule, they have the potential to foster the development of inherent dipole moments. This, in turn, opens up additional pathways for controlling both the solubility and the preferred solid-state alignment of molecules within the perovskite stack. This approach would serve the dual purpose of averting undesirable effects and simultaneously achieving the desired level of the photovoltaic efficiency.

Under these appearances, we consider our curved ambipolar scaffold-based N-doped polycyclic aromatic hydrocarbons (N-PAHs) to be exploited as T-shaped HTM active systems (Scheme 1b).^{35,36} With such an efficiently conjugated PAH system, we are able not only to (i) tailor HOMO level via

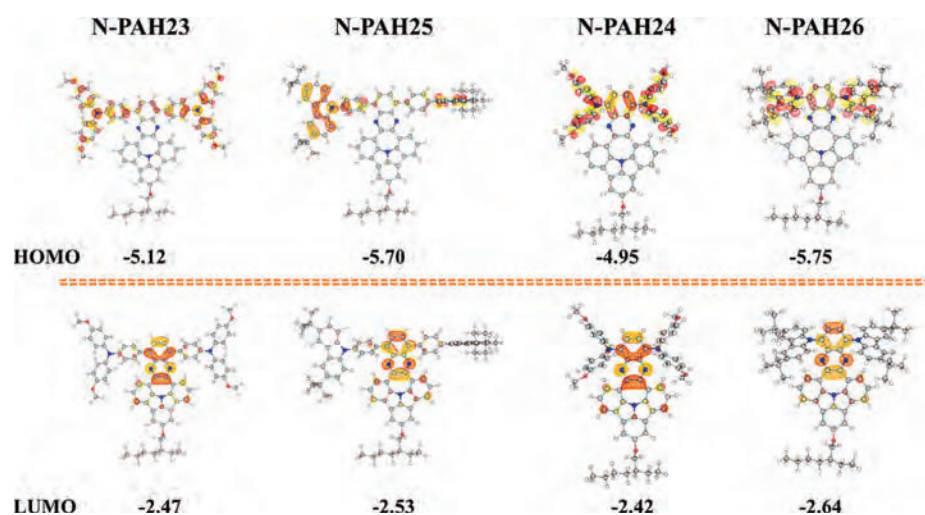


Figure 1. Calculated PBE0 molecular orbitals plotted at ± 0.03 a.u. isosurface along with corresponding energies (in eV) for N-PAH23–26.

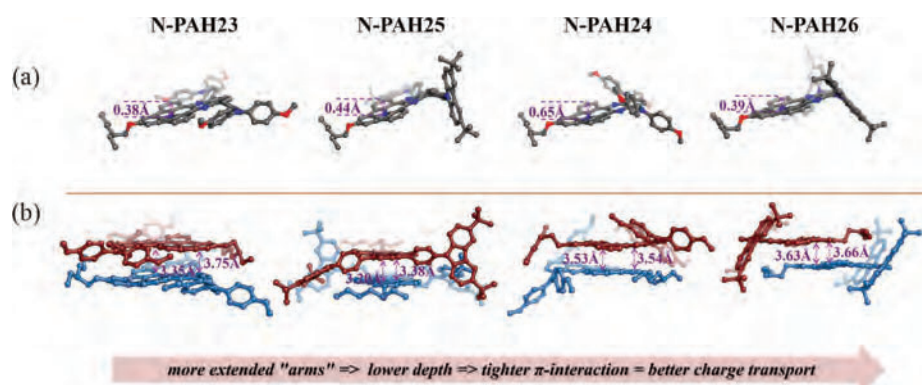


Figure 2. (a) Geometry calculated for an array of compounds N-PAH23, 25, 24, and 26; (b) simulation of their π - π interactions within the dimeric structures.

pyramidal electron-rich nitrogen to meet valence band of perovskite; (ii) precisely control LUMO level to foster electron blocking but predominantly (iii) to take advantage of the π -extend system to increase effective conjugation of the entire molecule, (iv) improve self-assembly behavior which would give rise to the closer but controlled π - π interactions, and (v) increase the thermal stability by blocking reactive positions with π -entities as well as *O*-alkyl chains. At the top of that, in these comparative studies, we synthesized a novel class of T-shaped N-doped PAHs (N-PAHs23–26) with diverse geometry evidenced by DFT optimizations and a promising match of the HOMO and LUMO energies to the valence and conductive bands of perovskites (vide infra). However, the unsatisfactory thermal stability of N-PAH25 and N-PAH26 was a straightforward indication to precisely elaborate on the suitability of N-PAH23 and N-PAH24 as efficient HTMs, which was in line with our design principles. Our experimental studies reveal that N-PAH23 HTM shows enhanced conductivity, more effective charge-carrier extraction/transfer, and suppressed interfacial charge recombination in the device. Consequently, the planar n-i-p device based on dopant-free N-PAH23 outperformed those based on N-PAH24 (20.08%) and doped spiro-OMeTAD (19.54%), exhibiting a maximum PCE of 20.39%. Furthermore, benefiting from the high hydrophobicity and glass-transition temperature, the device with N-PAH23 HTM exhibits improved long-term stability

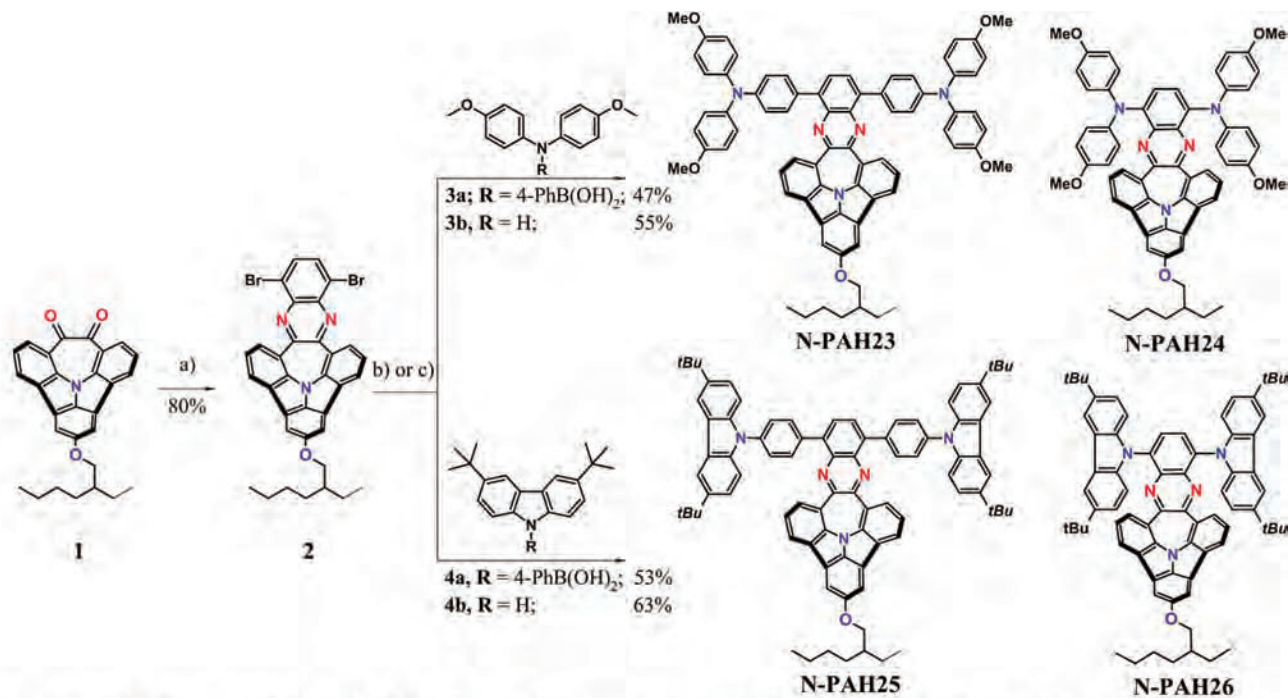
under different aging environments in comparison with N-PAH24 and spiro-OMeTAD-based PSCs.

2. RESULTS AND DISCUSSION

We first approached our assumption by optimizing the geometry of all derivatives in the gas phase using a well-established protocol based on the density functional theory (BP86 functional³⁷ at the def2-SVP basis³⁸ set along with D3BJ dispersion correction^{39,40} and gCP correction to account for basis set superposition error). All structures displayed only positive eigenvalues of the Hessian matrix, which confirmed their character as minima at the potential energy surface. In the next step, the obtained geometries were subject to single-point calculations using a hybrid PBE0 functional,⁴¹ more extended def2-TZVP³⁸ basis set, and CPCM implicit solvation (infinite dielectric constant). All calculations were performed using the ORCA 5.0 suite of programs.⁴² At first, we emphasize HOMO and LUMO energies (see Figure 1), which showed, for N-PAHs23–26, a sufficiently high LUMO energy level (ca. 2.5 eV) to ensure efficient electron-blocking capability and appropriate HOMO energy level, which aligns well with the valence band edge of perovskite in the case of N-PAH23 and N-PAH24 (vide supra).

Subsequently, the most paramount structural features of our prospective HTLs were investigated. Here, the most important points are the monomer geometries and dimeric structures as

Scheme 2. Synthesis Routes toward D-A-D Extended N-PAH23–26



Reaction conditions: a) 1,2-diamino-3,6-dibromo benzene, AcOH/EtOH; b) Pd₂dba₃, XPhos, NaOtBu, PhMe, reflux; c) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF, PhMe, H₂O, 95°C.

these are directly related to favored interactions in the solid state. Upon closer inspection of the calculated geometries for N-PAH23–26 (Figures S1–S4), varied curvature was observed within the entire set of our structures. Notably, their deficits were found for N-PAH23–25 in between, 0.38; 0.44; 0.65 Å, and surprisingly 0.39 Å (for N-PAH26) following a general trend coherent with the bulkiness of the phenazine environment. Thus, as demonstrated in our simulations (see Figure 2a), the dept size increases while phenazine becomes linked directly with amines and decreases when the benzene bridge is introduced, causing a larger extension of “molecular arms”. Consequently, as was envisioned, both molecules, N-PAH23/24, are prone to exhibit tighter π - π interactions, which are manifested by gradually diminishing C–C distances noticed between neighboring molecules (as demonstrated in Figure 2b) which seem to be alternately arranged (but with concave manner) due to the electrostatic interplays. The following tendency is also supported by torsion angles in the T-shaped fragments. Namely, as illustrated in Figures S1 and S2, their values dropped for extended systems (41.9°/44.4° for N-PAH23; 47.8°/46.2° for N-PAH25, respectively) conversely to N-PAH24/26 (46.6°/47.3°; 50.7°/52.5°, respectively, Figures S3 and S4). Thereby, such a rationale could aid in achieving a peculiar trade-off: regulating/engineering solid-state alignment while maintaining effective conjugation throughout the entire molecule, which is critical for favoring the desired charge transport properties within the perovskite stack.

Bearing this motivation, designed hole transport layer (HTL) species were assembled within a scalable synthetic path. As demonstrated in Scheme 2, N-PAHs23–26 were obtained starting from diketone-terminated cyclazine 1. The latter was subjected to acid-catalyzed condensation with 1,2-diamino-3,5-dibromobenzene to provide the corresponding intermediate 2 in 84% yield. In the last step, depending on

the form of extended arms, our HTLs were obtained by Suzuki cross-coupling with corresponding boronic acid (N-PAH23, 49% yield) or Hartwig amination with secondary amine (N-PAH24, 56% yield).

It is worth mentioning that all intermediates and target products were purified by crystallization or quick filtration through the pad of silica gel, which is of paramount importance from the viewpoint of their prospective application. The detailed synthetic protocols are available in the Supporting Information. Both HTMs were subjected to thorough characterization using ¹H, ¹³C NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy, and high-resolution mass spectrometry, as illustrated in Supporting Information (refer to Figures S5–S14). It is noteworthy to say that the incorporation of π -extended N-doped PAHs fused with quinoxaline core contributes significantly to elevated thermal stability of N-PAH23 and N-PAH24 as is visible from the results of their thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry. The decomposition temperatures for both HTLs (T_{10} , corresponding to 5% mass loss as depicted in Figure S15) are notably high standing at 300 °C. These are essential for achieving enhanced operational stability in HTMs and, consequently, efficient PSC performance. The observed glass-transition temperature (T_g) for N-PAH24 supports tolerance to thermal stress. However, T_g for N-PAH23 is challenging to extract directly from the curve due to the lack of a distinct inflection point. Satisfied thermal stability of solid-state thin films can be witnessed with molecular symmetry. Significantly worse thermal stability was observed for TBCz-linked N-PAH25 and N-PAH26 likely due to the presence of ^tBu groups. It is known that ^tBu tends to decompose through the reverse reaction and this is arguably the reason of the lower stability of TBCz-decorated species with respect to the OMe-functionalized species.^{43,44} In addition, the low potential of N-

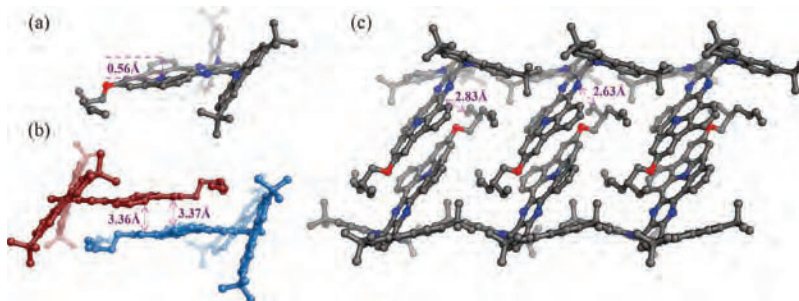


Figure 3. Crystal structure of N-PAH26; (a) side view of the crystal structure showing the measured depth; (b,c) molecular arrangement in the crystalline state with measured distances between adjacent molecules. All hydrogen atoms were omitted for clarity.

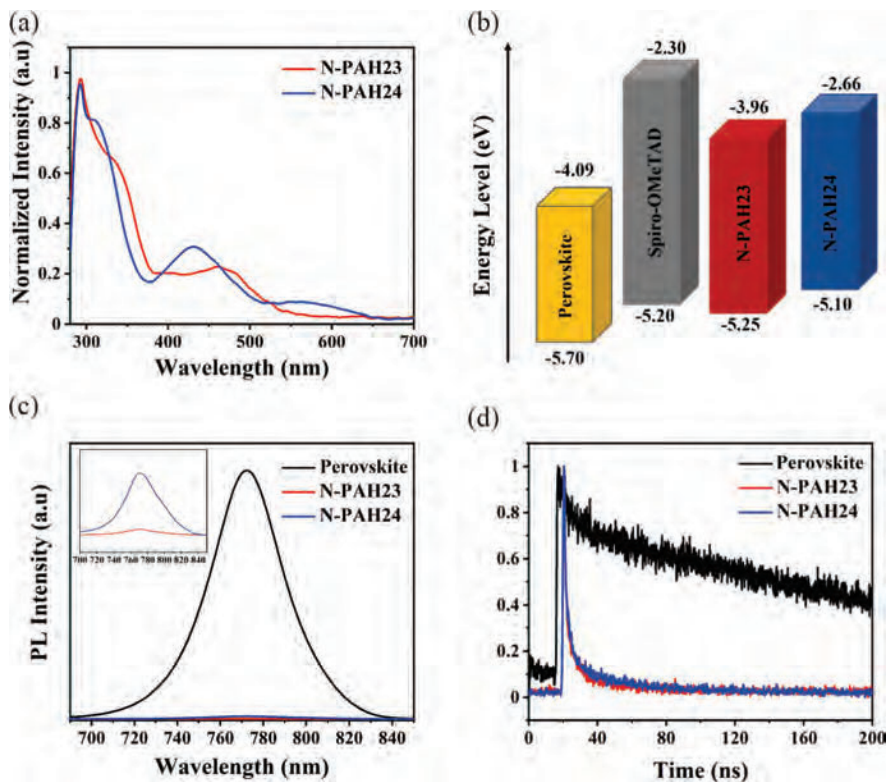


Figure 4. (a) Absorption spectra of N-PAH23 and N-PAH24 in dichloromethane solution; (b) schematic energy-level diagram of the new HTMs, perovskite absorber, and a benchmark spiro-OMeTAD HTM; and (c) PL spectra and (d) TRPL decay curves of glass/perovskite/HTM films and glass/perovskite film.

PAH25 and N-PAH26 to act as HTMs was further verified by analysis of the photovoltaic performances of the devices (vide infra).

Under these circumstances, we were able to grow solely a single crystal of N-PAH26, and its structure was analyzed by single-crystal X-ray single-crystal diffraction. As we notably failed in high-quality single crystal of N-PAHs23–25, we aimed at profiting from computed dimeric structures (vide infra) of all examined systems. Such comparison allowed us to stepwise correlate their inclination toward intermolecular interactions and molecular stacking and therefore their potential impact on their charge transport. Consecutively, the crystal structure of N-PAH26 containing TBCz–phenazine linked system was found to crystallize in the triclinic *P1* space group (Figure 3a,b) with two molecules per unit cell. Importantly, for this species, the molecular depth was determined to be 0.56 Å (Figures 3a; S16) showing overtly how the presence/absence of only one phenyl ring can entail a change in the molecular

geometry, which is perfectly in line with a trend observed for simulated geometry (vide infra) pinpointing the accuracy of our molecular design. Moreover, the two TBCz units are distorted with respect to the phenazine ring, with dihedral angles measured at 45.9° and 68° (as displayed in Figure S16), emphasizing low molecular symmetry, crucial for obtaining the desired thermal stability (vide supra). Such “gentle” structural change within the phenazine fragment is even more pronounced solid-state stacking (Figure 3b,c). As demonstrated within the stacking structures of N-PAH26, it follows a slipped antiparallel π -stacking configuration, featuring face-to-face but sort of columnar arrangement. Formed 2D lattice is furthermore preserved by an interaction between the alkyl group of solubilizer and phenazine, as shown in Figure 3c (2.63 and 2.83 Å). Although the phenazine fragment is partially overlapped with the cyclazine ring in between neighboring molecules, which might be reasoned by their distinguished polarity, their mutual orientation occurred in a concave

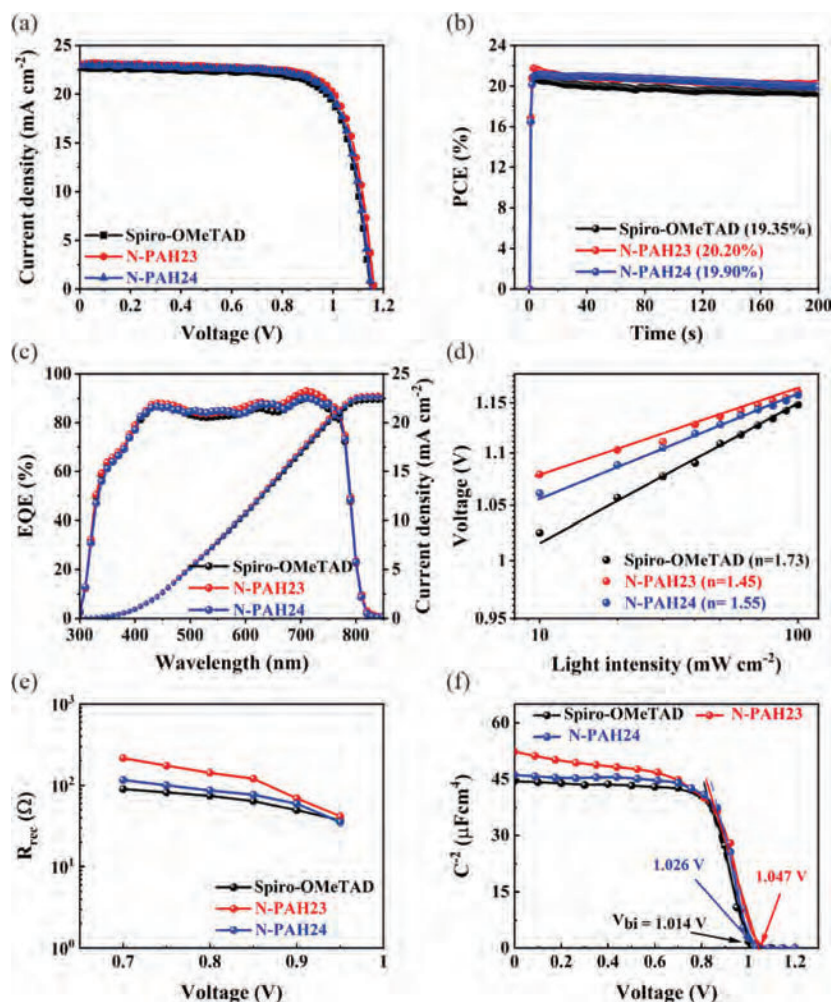


Figure 5. (a) J - V curves of the best-performing devices with different HTMs; (b) stabilized PCE; (c) EQE spectra with integrated J_{SC} values; and (d) V_{OC} as a function of light intensity of N-PAH23-, N-PAH24-, and spiro-OMeTAD-based devices; (e) High-frequency resistance (R_{rec}) vs voltage of N-PAH23-, N-PAH24-, and spiro-OMeTAD-based devices under AM 1.5 G light illumination; and (f) Mott-Schottky plots of the devices with different HTMs.

manner, conversely to prior simulated systems. Thereby, the π - π distances were found much smaller, ranging from 3.30 to 3.37 Å (Figure 3b). This observation inclines even greater intermolecular distances which could in fact appear in a crystalline phase on N-PAH23/24 suggesting their propensity to maintain π - π stacking, which is undoubtedly beneficial for hopping-based intermolecular charge transport.

Figure 4a shows the absorption spectra of N-PAH23 and N-PAH24 in a dichloromethane solution. The observed red-shift of the absorption onset of N-PAH23 in comparison to N-PAH24 may imply the existence of stronger intermolecular interactions due to the flattening of cyclazine structure, which was caused by the presence of an additional benzene ring merged directly phenazine fragment. From the Tauc plots of N-PAH23 and N-PAH24 in Figure S17, the optical band gaps were determined to be 2.29 and 2.44 eV, respectively. Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) measurements were performed to experimentally determine HOMO levels of N-PAH23 and N-PAH24 films. As shown in Figure S18, the HOMO energy levels were calculated from the onset oxidation potentials and found to be -5.22 and -5.10 eV for N-PAH23 and N-PAH24, respectively. These values are consistent with the DFT calculation trend. Based on HOMO and band gap

values, the LUMO levels of N-PAH23 and N-PAH24 are determined to be -3.96 and -2.66 eV, respectively. Figure 4b shows a schematic energy-level diagram of the new HTMs, perovskite absorber, and a benchmark spiro-OMeTAD HTM. As seen, N-PAH23 has a deeper-lying HOMO level and can be expected to provide a better energetic match with the perovskite layer. Furthermore, the carrier conductivity of these HTMs was evaluated through current-voltage (J - V) measurement in the dark of ITO/HTM/Au films and found to be 5.3×10^{-6} S cm^{-1} and 4.4×10^{-6} S cm^{-1} for N-PAH23 and N-PAH24, respectively (Figure S19). In addition, hole mobilities of these HTMs were determined using the space charge limited current method based on the J - V curves of the hole-only devices with a device structure of ITO/PEDOT:PSS/HTM/Au (Figure S20). The hole mobility of N-PAH23 was found to be higher (6.17×10^{-6} cm^{-2} V^{-1} S^{-1}) than that of N-PAH24 (2.99×10^{-6} cm^{-2} V^{-1} S^{-1}). Next, their hole extraction abilities were studied by steady-state photoluminescence (PL) and time-resolved photoluminescence (TRPL) measurements. For these experiments, glass/perovskite/HTM films were fabricated with a glass/perovskite film as the control. In Figure 4c, the PL intensity of the perovskite films is significantly quenched upon coverage with HTMs, with

Table 1. Photovoltaic Parameters of PSCs with Different HTLs

HTL		V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	J_{SC} (EQE) (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	HI (%)
spiro-OMeTAD	champion	1.14	22.72		74.89	19.54	
	average	1.14 ± 0.007	22.35 ± 0.4	22.27	73.25 ± 1.5	19.00 ± 0.5	6.05
N-PAH23	champion	1.16	23.20		75.71	20.39	
	average	1.15 ± 0.005	23.00 ± 0.2	22.81	74.50 ± 1.0	20.00 ± 0.3	1.76
N-PAH24	champion	1.15	23.02		75.35	20.08	
	average	1.15 ± 0.005	22.70 ± 0.3	22.65	74.25 ± 1.0	19.60 ± 0.4	3.88

N-PAH23 exhibiting the most pronounced quenching effect. The TRPL of the perovskite films with different HTMs was further performed, as shown in Figure 4d. As expected, the pristine perovskite film exhibits biexponential decay of the PL signal with a long decay lifetime ($\tau_1 = 6.64$ ns and $\tau_2 = 346.55$ ns). In turn, the smallest decay lifetime was observed for the perovskite/N-PAH23 film ($\tau_1 = 1.48$ ns and $\tau_2 = 17.88$ ns) compared to that of the perovskite/N-PAH24 film ($\tau_1 = 1.99$ ns and $\tau_2 = 29.62$ ns). This suggests that N-PAH23 facilitates more efficient charge extraction from the perovskite layer compared to N-PAH24, which should benefit from its highest hole mobility.

Furthermore, we performed X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis to examine the interaction between N-PAH23 and N-PAH24 with the perovskite surface. As seen in Figure S21, a greater Pb 4f shift toward higher binding energies compared with the pristine perovskite film is observed for the perovskite/N-PAH23 interface. This suggests that N-PAH23 exhibits stronger interaction with the perovskite surface likely by passivating the under-coordinated Pb²⁺ defects, leading to enhanced charge transport. In addition, a smoother surface morphology of the perovskite/N-PAH23 film compared with the perovskite/N-PAH24 film is desirable to enable better contact between the top electrode and HTL and subsequently improve efficiency (Figure S22).

Building on that both compounds N-PAH23 and N-PAH24 were exploited as dopant-free HTMs in planar n-i-p PSCs with a configuration of ITO/compact SnO₂/CsMAFA perovskite/HTM/Au. For comparison, we also fabricated devices based on the spiro-OMeTAD HTM with dopants. Details of device fabrication can be found in the Experimental section. By adjusting the solution concentration of our new HTMs in toluene, the optimized concentration was found to be 10 mg mL⁻¹ for both HTMs in terms of the champion efficiency (Figure S23). The thickness of HTM was found to be around ca. 50 nm, as revealed by the profilometer as well as cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) (Figure S24). As seen in the top-view SEM images, the HTM layers have homogeneous coverage on the perovskite surface (Figure S25). The corresponding current density–voltage (J – V) characteristics for the champion devices are shown in Figure 5a, and the device metrics are summarized in Table 1. The N-PAH23-based device demonstrated a PCE of 20.39%, with an open-circuit voltage (V_{OC}) of 1.16 V, a short-circuit current density (J_{SC}) of 23.20 mA cm⁻², and a fill factor (FF) of 75.71%, while the N-PAH24-based devices exhibited slightly reduced parameters with a PCE of 20.08%, V_{OC} of 1.15 V, J_{SC} of 23.02 mA cm⁻², and FF of 75.35%. To our delight, the spiro-OMeTAD-based device achieved a lower PCE of 19.54%, V_{OC} of 1.14 V, J_{SC} of 22.72 mA cm⁻², and FF of 74.89%. To confirm the efficiencies obtained from the J – V measurements, the stabilized PCEs of the investigated devices were recorded with continuous illumination at the maximum power point

(MPP) for 200 s. As a result, the stabilized PCEs are 20.20%, 19.90%, and 19.35% for the N-PAH23-, N-PAH24-, and spiro-OMeTAD-based devices, respectively (Figure 5b). The statistical photovoltaic parameter distributions of the investigated devices are compared in Figure S26. It can be observed that the use of dopant-free N-PAH23 and N-PAH24 HTMs is beneficial for achieving high efficiency in comparison to doped spiro-OMeTAD-based devices. Notably, the N-PAH23-based device exhibits the lowest hysteresis under the forward and reverse scanning conditions (Figure S27 and Table 1), which could be attributed to the better hole mobility and suppressed recombination at the interface, as discussed above. To verify the J_{SC} collected from J – V results, we conducted external quantum efficiency (EQE) measurements, as shown in Figure 5c. The integrated J_{SC} of N-PAH23-, N-PAH24-, and spiro-OMeTAD-based devices was 22.27, 22.81, and 22.65 mA cm⁻², respectively, matching well with the values derived from the J – V measurements. In addition to our primary investigations, devices incorporating N-PAH25 and N-PAH26 as HTMs were also fabricated. The PCEs for these devices were found to be 13.58% for N-PAH25, 12.35% for N-PAH26, and 19.34% observed in the control device (Figure S28a). One possible contributing factor to the observed low efficiency is the reduced solubility of N-PAH25 and N-PAH26 in toluene, which adversely affects the film quality and, consequently, could lead to suboptimal film formation, influencing the overall performance of the devices. The statistical photovoltaic parameter distributions of the investigated devices are compared in Figure S28b.

To gain more insights into the recombination at the perovskite/HTM interfaces, the semilog plot of V_{OC} as a function of light intensity was probed using the deviation between its slope [known as ideality factor (n)] and $k_B T/q$ (where q , k_B , and T are elementary charge, Boltzmann's constant, and temperature, respectively). In general, the value of n in the range of $1 < n < 2$ suggests the presence of trap-assisted recombination in the PSC and a smaller value of n could indicate a lower probability of trap-assisted recombination.⁴⁵ Thus, the lowest value of the slope for the N-PAH23-based devices ($1.45 k_B T/q$) suggests a decrease in the trap-assisted recombination process in comparison with N-PAH24- ($1.55 k_B T/q$) and spiro-OMeTAD-based ($1.73 k_B T/q$) devices (Figure 5d). To further evaluate the effect of N-PAH23 and N-PAH24 on the charge transfer and recombination processes, we performed electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in the frequency range from 10⁶ to 0.1 Hz at different bias voltages (from 0.7 to 0.95 V) under 1 sun illumination. The Nyquist plots of all devices are shown in Figure S29, where one semicircle at the low-frequency region and one semicircle at the high-frequency region could be easily identified. This result indicates that similar interfacial charge-transfer processes occur in all devices. The Nyquist plots were fitted using an equivalent circuit model of two-RC elements in

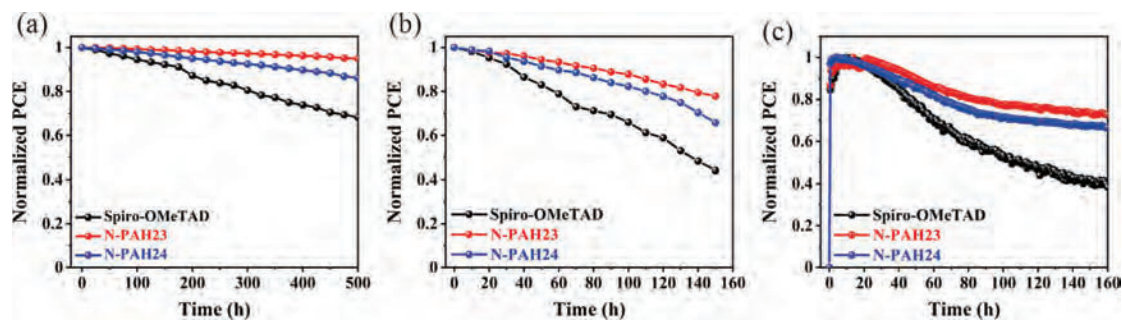


Figure 6. (a) Shelf-life stability test of the unencapsulated devices based on different HTMs under ambient conditions with a RH of $35 \pm 5\%$; (b) thermal stability of the devices at elevated temperature of 65°C under a N_2 atmosphere; and (c) operational stability of the devices under MPP tracking with continuous 1 sun illumination in a N_2 atmosphere at $45 \pm 5^\circ\text{C}$.

series, and the fitted parameters in the form of charge recombination resistance (R_{rec} , related to high-frequency resistance) as a function of bias are shown in Figure 5e. As expected, the device based on N-PAH23 shows the largest values of R_{rec} with the lowest series resistances, which indicate that the charge recombination at the HTL/perovskite interface and barrier for the transport of photogenerated charge carriers are suppressed in comparison to other devices. In addition, the Mott–Schottky test was conducted to estimate the built-in potential (V_{bi}) in the studied devices. As shown in Figure 5f, the device based on N-PAH23 exhibits a high value of V_{bi} , which allows the solar cell to reach a high V_{OC} . Therefore, efficient photogenerated charge extraction (leading to a high FF) and increased V_{OC} are the reasons for the observed higher efficiency in N-PAH23-based devices.

To evaluate the device stability, we first monitored the long-term shelf-life stability of unencapsulated devices on three HTMs under $35 \pm 5\%$ relative humidity (RH) at room temperature. As shown in Figure 6a, the N-PAH23-based device exhibited ca. 5% efficiency loss after 500 h storage, while N-PAH24- and spiro-OMeTAD-based devices showed declined PCEs with 10% and 30% loss of their initial values, respectively. The improved durability of devices based on N-PAH23 and N-PAH24 HTMs can be attributed to their enhanced hydrophobicity due to the enlarged π -aromatic system, as revealed by the contact angle measurements (Figure S30). The water contact angle of doped spiro-OMeTAD is 75.80° , much lower than those of dopant-free N-PAH23 (94.13°) and N-PAH24 (85.64°). Second, we investigated the thermal stability of devices at elevated temperatures (65°C) in a N_2 -filled atmosphere. The spiro-OMeTAD-based device showed the lowest stability with only 45% of the initial efficiency maintained after 150 h, while N-PAH23- and N-PAH24-based devices exhibited stability with 80% and 70% of their initial efficiency maintained (Figure 6b). We also heated the perovskite films covered with all HTMs at 65°C and RH of $35 \pm 5\%$ for 7 days. From the X-ray diffraction (XRD) patterns shown in Figure S31, the low intensity of the PbI_2 peak at 12.6° in the aged perovskite film with N-PAH23 HTM confirms its superior ability to prevent moisture penetration into the perovskite layer. Finally, we evaluated the photo-thermal stability of devices at elevated temperatures ($45 \pm 5^\circ\text{C}$) and MPP tracking under 1 sun of constant illumination in a N_2 -filled atmosphere (Figure 6c). The PCE of the N-PAH23-based device decreased by 25% of its initial efficiency after 160 h, while the device with N-PAH24 and spiro-OMeTAD lost 30% and 60% of their initial PCEs, respectively.

3. CONCLUSIONS

To conclude, we have designed and synthesized a series of N-PAH molecules coded N-PAHs23–26 as a conceptually novel class of dopant-free HTMs for PSCs. The combined simulation and experimental methods provided insight into the correlation between the depth of the central cyclazine core and the form of T-shape units. It was found that the tight intermolecular π - π stacking interactions and well-matched band alignment with the perovskite layer enrich the N-PAH23 with reduced nonradiative recombination at the perovskite/HTM interface. As a result, the N-PAH23-based devices exhibit an encouraging champion PCE of 20.39%, which exceeds those devices with doped spiro-OMeTAD HTM. Furthermore, significant improvements in ambient, thermal, and operational stabilities are achieved in the N-PAH23-based PSCs compared to the doped spiro-OMeTAD-based devices. These results demonstrate the promising applications of N-PAHs in conventional n–i–p PSCs and pave the way for their further rational molecular engineering that would promote the development of more efficient and stable devices.

4. EXPERIMENTAL SECTION

4.1. Materials. All reagents were utilized directly without any additional purification steps. SnO_2 colloid solution was sourced from Alfa. Formamidinium iodide (FAI) and methylammonium bromide (MABr) were supplied by Greatcell Solar, while lead iodide (PbI_2), lead bromide (PbBr_2), cesium iodide (CsI, 99.99%), as well as the HTM spiro-OMeTAD, 4-*tert*-butylpyridine (*t*-BP), FK 209 Co(III) TFSI salt, and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) were acquired from Sigma-Aldrich. Solvents such as dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), chlorobenzene (CB), and acetonitrile (ACN) were also obtained from Sigma-Aldrich.

4.2. Device Fabrication. First, ITO substrates were cleaned using detergent, deionized water, ethanol, and isopropanol, each for 20 min under sonication. Following this, the substrates underwent a 20 min ultraviolet-ozone treatment to further improve the surface cleanliness. The electron transport layer was applied by spin-coating a colloidal SnO_2 solution in water at 4000 rpm for 30 s, followed by annealing at 150°C for 30 min. Next, a triple-cation perovskite (CsMAFA) layer was formed by using an antisolvent technique. Specifically, FAI (1.1 M), MABr (0.2 M), PbI_2 (1.2 M), and PbBr_2 (0.22 M) were dissolved in a DMF/DMSO solvent mixture (4:1 by volume), with CsI doped at 1.5 M in DMSO. The perovskite precursor solution was spin-coated onto the ITO/ETL substrate, first at 1000 rpm for 10 s and then at 6000 rpm for 30 s. During the second spin stage, 200 μL of chlorobenzene was dropped onto the film after 15 s. The perovskite layer was then annealed on a hot plate at 100°C for 1 h. To prepare the HTL, a solution of spiro-OMeTAD was made by dissolving 90 mg of spiro-OMeTAD in 1 mL of chlorobenzene, to which 20 μL of FK 209 solution (300 mg mL^{-1} in ACN), 23 μL of Li-TFSI solution (520

mg mL⁻¹ in ACN), and 39.5 μ L of *t*-BP solution were added. This solution was spin-coated onto the perovskite layer at 4000 rpm for 20 s. Additionally, alternative HTLs (N-PAH23–26) were prepared by spin-coating without dopants at 4000 rpm for 20 s. Finally, an 80 nm gold layer was deposited to complete the devices with an active area of 0.16 cm².

4.3. Characterization. **4.3.1. NMR Spectra.** NMR spectra were recorded using Bruker (400 or 500 MHz) and Varian Agilent (500 or 600 MHz) instruments, with tetramethylsilane (TMS) as the internal standard. In spectral analysis, chemical shifts for ¹H NMR are given in parts per million (ppm) relative to TMS (δ 0.00 ppm), CDCl₃ (δ 7.26 ppm), and CD₂Cl₂ (δ 5.30 ppm). For ¹³C NMR, chemical shifts also given in ppm refer to CDCl₃ (δ 77.16 ppm), and CD₂Cl₂ (δ 54.00 ppm). The data are presented as follows: chemical shift, multiplicity with the following abbreviations (s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublets, t = triplet, td = triplet of doublets, q = quartet, p = quintet, and m = multiplet), coupling constant (Hz), integration.

4.3.2. APCI Mass Spectra. APCI mass spectra were acquired on a MalDI SYNAPT G2-S HDMS mass spectrometer.

4.3.3. IR Spectra. IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-6200 spectrometer.

4.3.4. Thermogravimetric Analyses. TGA was carried out using a Mettler-Toledo TGA3+ analyzer under a nitrogen atmosphere. Measurements were taken from 25 to 600 °C at a heating rate of 5 °C/min. The temperatures corresponding to 5 and 10 wt % of mass loss were recorded.

4.3.5. Computational Details. All computations were conducted using the ORCA 5.0 suite of programs. Detailed information regarding these calculations can be found in the main body of the text.

4.3.6. Single-Crystal XRD. Yellow, plate-shaped single crystals of N-PAH26 were recrystallized from acetonitrile (MeCN) and tetrahydrofuran (THF). A crystal of dimensions 0.32 \times 0.23 \times 0.07 mm³ was chosen and mounted on a SuperNova Dual Cu-source diffractometer equipped with a HyPix detector. The crystal was maintained at a constant temperature of 100.01(10) K while collecting data. The structure was solved with the ShelXT program through the Intrinsic Phasing method with Olex2 as the graphical interface. Refinement of the model was performed with ShelXL (version 2018/3) using least-squares minimization. Indexing of the diffraction pattern, along with strategy-based calculation of total runs and images, was conducted by CrysAlisPro (Rigaku, V1.171.42.70a, 2022). The highest resolution achieved was $\Theta = 73.067^\circ$ (0.81 Å). Supplementary crystallographic data for this study are available under Accession Code CCDC 2349154 (Cambridge Crystallographic Data Centre).

4.3.7. Current Density–Voltage Measurements. The photovoltaic performance was assessed using a Fluxim Litos Lite system equipped with a Wavelabs Sinus LS2 solar simulator set to the 1.5 AM spectrum for light excitation. Current–voltage characteristics were measured in both forward and reverse scans at a rate of 50 mV s⁻¹ on masked devices with a defined pixel area of 0.16 cm². A calibrated crystalline silicon reference cell with a KG-5 filter was used to adjust the light intensity to 100 mW cm⁻². The stabilized power output was obtained through MPP tracking over 200 s. Operational stability tests were conducted under 1 sun equivalent illumination without UV, with substrates held at 45 \pm 5 °C in a N₂ environment, employing an MPP tracking algorithm throughout.

4.4. Conductivity Measurements. These measurements were conducted using a LASC probe station linked to a Bio-Logic SP-150e potentiostat, operating at a scan rate of 100 mV s⁻¹ under ambient conditions. The device configuration included ITO/HTL/Au layers. The measured resistance (*R*) incorporated both the resistance of the HTL film (*R*₀) and the contact resistance (*R*_c) between the HTL and metal, although the latter was nearly negligible. Relevant physical properties are derived from Figure 4d by using the following equations: $R = \frac{V}{I}$, $\sigma = d/RA = \frac{I}{V} \times \frac{d}{A}$, where *d* represents the HTL film thickness and *A* is the area of the device.

4.4.1. Scanning Electron Microscopy. Field emission scanning electron microscopy (model S5500, Hitachi) was used to capture both top-view and cross-sectional SEM images.

4.4.2. Contact Angle Measurements. Contact angle measurements were performed at room temperature by using a Biolin Scientific Attention Theta Lite contact angle system with water as the test liquid.

4.4.3. Film Thickness Measurements. The thin-film thickness was measured using a reflectometer (Film metrics).

4.4.4. XRD. The XRD patterns were obtained using a PANalytical X'Pert Pro X-ray particle diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54050$ Å).

4.4.5. Photoluminescence and Time-Resolved PL. PL spectra of the films were acquired by using a spectrometer (FSS) with excitation at 450 nm. TRPL measurements were conducted on a fluorescence spectrometer equipped with a 405 nm pulsed laser (Edinburgh Instruments FSS Spectrometer).

4.4.6. X-ray Photoelectron Spectroscopy. XPS measurements were conducted at a pressure of 5.0 \times 10⁻⁷ Pa using a monochromatized Al K α and a scanning XPS microprobe (Thermo Scientific K-Alpha).

4.5. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. The UPS measurements were conducted using a PHI 5000 VersaProbe with a He I source (21.22 eV) and an applied bias of 7.0 V.

4.5.1. External Quantum Efficiency. EQE data were recorded at room temperature by using an EnliTech QE system. Monochromatic light was directed onto a device pixel with the chopper frequency set at 20 Hz.

4.5.2. Electrochemical Impedance Spectroscopy. EIS measurements were carried out by using a custom-designed probe station and a Bio-Logic SP-150e potentiostat with a frequency response analyzer. The measurements were conducted under AM 1.5 G simulated sunlight across a frequency range of 10⁶ to 0.1 Hz at different bias voltages (from 0.7 to 0.95 V).

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.4c18636>.

¹H and ¹³C NMR spectra; TGA curves; Tauc plots; UPS spectra; current–voltage characteristics of ITO/HTM/Au films; *J*–*V* curves of hole-only devices; XPS spectra; AFM images; top view and cross-section SEM images; statistic histogram; *J*–*V* curves of the devices under forward and backward scan directions; Nyquist plots; water contact angles; and XRD patterns (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Marcin Lindner – Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0000-0002-5514-674X; Email: marcin.lindner@icho.edu.pl

Daniel Prochowicz – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0000-0002-5003-5637; Email: dprochowicz@ichf.edu.pl

Authors

Jakub Wagner – Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

Rohit D. Chavan – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0000-0001-9254-5048

Joanna Kruszyńska – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0000-0001-5325-2496

Muhammad Ans – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0009-0005-1846-8802

Apurba Mahapatra – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

Nada Mrkyvkova – Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, 84511 Bratislava, Slovakia; Center for Advanced Materials and Applications, Slovak Academy of Sciences, 84511 Bratislava, Slovakia; orcid.org/0000-0002-2619-0872

Peter Siffalovic – Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, 84511 Bratislava, Slovakia; Center for Advanced Materials and Applications, Slovak Academy of Sciences, 84511 Bratislava, Slovakia; orcid.org/0000-0002-9807-0810

Pankaj Yadav – Department of Solar Energy, School of Energy Technology and Department of Physics, School of Energy Technology, Pandit Deendayal Energy University, Gandhinagar 382 007 Gujarat, India; orcid.org/0000-0002-1858-8397

Murat Ebic – Institute of Science, Karamanoglu Mehmetbey University, 70100 Karaman, Turkey

Seckin Akin – Department of Metallurgical and Materials Engineering, Necmettin Erbakan University, 42090 Konya, Turkey; orcid.org/0000-0001-9852-7246

Adam Kubas – Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland; orcid.org/0000-0002-5508-0533

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.4c18636>

Author Contributions

[○]J.W. and R.D.C. contributed equally. M.L. and D.P. conceived the idea. J.W. synthesized and characterized the hole-transporting materials. R.D.C. fabricated the films and completed devices and performed photovoltaic characterization. M.A. carried out conductivity and hole mobility measurements. J.K. performed SEM and contact angle measurements. A.M. and P.Y. conducted and analyzed EIS measurements. N.M. and P.S. performed TRPL and AFM measurements. M.E. carried out XPS and UPS. S.A. discussed the results and commented on the draft of manuscript. A.K. carried out the theoretical calculation and contributed to writing the DFT section in the manuscript. M.L. and D.P. wrote the manuscript. D.P. directed and supervised this project.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

R.D.C., M.A., J.K., and D.P. acknowledge the National Science Centre (grant SONATA BIS 10, no. 2020/38/E/ST5/00267) for financial support. J.W. and M.L. acknowledge support from the National Science Centre, Poland, grant no. 2018/31/D/ST5/00426. M.L. is a recipient of a scholarship awarded by the Polish Ministry of Education and Science to outstanding young scientists (2/DSP/2021). J.W. acknowledges “START” scholarship awarded by the Foundation for Polish Science (093.2023).

REFERENCES

(1) Zhou, J.; Tan, L.; Liu, Y.; Li, H.; Liu, X.; Li, M.; Wang, S.; Zhang, Y.; Jiang, C.; Hua, R.; Tress, W.; Meloni, S.; Yi, C. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells via a Multifunctional Hole Transporting Material. *Joule* **2024**, *8*, 1691–1706.

(2) Chen, H.; Liu, C.; Xu, J.; Maxwell, A.; Zhou, W.; Yang, Y.; Zhou, Q.; Bati, A. S. R.; Wan, H.; Wang, Z.; Zeng, L.; Wang, J.; Serles, P.; Liu, Y.; Teale, S.; Liu, Y.; Saidaminov, M. I.; Li, M.; Rolston, N.; Hoogland, S.; Filleter, T.; Kanatzidis, M. G.; Chen, B.; Ning, Z.; Sargent, E. H. Improved Charge Extraction in Inverted Perovskite Solar Cells with Dual-Site-Binding Ligands. *Science* **2024**, *384*, 189–193.

(3) Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036–3103.

(4) Chouhan, L.; Ghimire, S.; Subrahmanyam, C.; Miyasaka, T.; Biju, V. Synthesis Optoelectronic Properties and Applications of Halide Perovskites. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2869–2885.

(5) Park, N. Research Direction toward Scalable, Stable, and High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *10*, 1903106.

(6) Cao, Z.; Li, C.; Deng, X.; Wang, S.; Yuan, Y.; Chen, Y.; Wang, Z.; Liu, Y.; Ding, L.; Hao, F. Metal Oxide Alternatives for Efficient Electron Transport in Perovskite Solar Cells: Beyond TiO₂ and SnO₂. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 19768–19787.

(7) Yin, X.; Song, Z.; Li, Z.; Tang, W. Toward Ideal Hole Transport Materials: A Review on Recent Progress in Dopant-Free Hole Transport Materials for Fabricating Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 4057–4086.

(8) Yao, Z.; Zhang, F.; Guo, Y.; Wu, H.; He, L.; Liu, Z.; Cai, B.; Guo, Y.; Brett, C. J.; Li, Y.; Srmbickal, C. V.; Yang, X.; Chen, G.; Widengren, J.; Liu, D.; Gardner, J. M.; Kloo, L.; Sun, L. Conformational and Compositional Tuning of Phenanthrocarbazole-Based Dopant-Free Hole-Transport Polymers Boosting the Performance of Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17681–17692.

(9) Niu, T.; Zhu, W.; Zhang, Y.; Xue, Q.; Jiao, X.; Wang, Z.; Xie, Y.-M.; Li, P.; Chen, R.; Huang, F.; Li, Y.; Yip, H.-L.; Cao, Y. D-A- π -A-D-Type Dopant-Free Hole Transport Material for Low-Cost, Efficient, and Stable Perovskite Solar Cells. *Joule* **2021**, *5*, 249–269.

(10) Akman, E.; Akin, S. Poly(*N*, *N*'-bis-4-butylphenyl-*N*, *N*'-bisphenyl)benzidine-Based Interfacial Passivation Strategy Promoting Efficiency and Operational Stability of Perovskite Solar Cells in Regular Architecture. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006087.

(11) Akin, S.; Bauer, M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Bäuerle, P.; Dar, M. I. Robust Nonspiro-Based Hole Conductors for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2205729.

(12) Tavakoli, M. M.; Yadav, P.; Prochowicz, D.; Sponseller, M.; Oshero, A.; Bulović, V.; Kong, J. Controllable Perovskite Crystallization via Antisolvent Technique Using Chloride Additives for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803587.

(13) Min, H.; Lee, D. Y.; Kim, J.; Kim, G.; Lee, K. S.; Kim, J.; Paik, M. J.; Kim, Y. K.; Kim, K. S.; Kim, M. G.; Shin, T. J.; Il Seok, S. Perovskite Solar Cells with Atomically Coherent Interlayers on SnO₂ Electrodes. *Nature* **2021**, *598*, 444–450.

(14) Kim, M.; Jeong, J.; Lu, H.; Lee, T. K.; Eickemeyer, F. T.; Liu, Y.; Choi, I. W.; Choi, S. J.; Jo, Y.; Kim, H.-B.; Mo, S.-I.; Kim, Y.-K.; Lee, H.; An, N. G.; Cho, S.; Tress, W. R.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Kim, J. Y.; Grätzel, M.; Kim, D. S. Conformal Quantum Dot-SnO₂ Layers as Electron Transporters for Efficient Perovskite Solar Cells. *Science* **2022**, *375*, 302–306.

(15) Park, J.; Kim, J.; Yun, H.-S.; Paik, M. J.; Noh, E.; Mun, H. J.; Kim, M. G.; Shin, T. J.; Seok, S. I. Controlled Growth of Perovskite Layers with Volatile Alkylammonium Chlorides. *Nature* **2023**, *616*, 724–730.

(16) Jena, A. K.; Numata, Y.; Ikegami, M.; Miyasaka, T. Role of Spiro-OMeTAD in Performance Deterioration of Perovskite Solar Cells at High Temperature and Reuse of the Perovskite Films to Avoid Pb-Waste. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2219–2230.

(17) Tumen-Ulzii, G.; Qin, C.; Matsushima, T.; Leyden, M. R.; Balijipalli, U.; Klotz, D.; Adachi, C. Understanding the Degradation of

Spiro-OMeTAD-Based Perovskite Solar Cells at High Temperature. *Sol. RRL* **2020**, *4*, 2000305.

(18) Rombach, F. M.; Haque, S. A.; Macdonald, T. J. Lessons Learned from Spiro-OMeTAD and PTAA in Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 5161–5190.

(19) Yan, P.; Yang, D.; Wang, H.; Yang, S.; Ge, Z. Recent Advances in Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Efficient, Stable and Low-Cost Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 3630–3669.

(20) Tavakoli, M. M.; Si, H.; Yadav, P.; Prochowicz, D.; Tavakoli, R. A Dopant-Free Hole Transporting Layer for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells. *Phys. Status Solidi RRL* **2020**, *14*, 2000147.

(21) Bauer, M.; Zhu, H.; Baumeler, T.; Liu, Y.; Eickemeyer, F. T.; Lorenz, C.; Mena-Osteritz, E.; Hertel, D.; Olthof, S.; Zakeeruddin, S. M.; Meerholz, K.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. Cyclopentadiene-Based Hole-Transport Material for Cost-Reduced Stabilized Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiencies Over 23. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003953.

(22) Zhou, J.; Li, H.; Tan, L.; Liu, Y.; Yang, J.; Hua, R.; Yi, C. Tuning Hole Transport Properties via Pyrrole Derivation for High-Performance Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, No. e202300314.

(23) Cheng, Q.; Chen, H.; Yang, F.; Chen, Z.; Chen, W.; Yang, H.; Shen, Y.; Ou, X.; Wu, Y.; Li, Y.; Li, Y. Molecular Self-Assembly Regulated Dopant-Free Hole Transport Materials for Efficient and Stable *N-i-p* Perovskite Solar Cells and Scalable Modules. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202210613.

(24) Farokhi, A.; Shahroosvand, H.; Monache, G. D.; Pilkington, M.; Nazeeruddin, M. K. The Evolution of Triphenylamine Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5974–6064.

(25) Urieta-Mora, J.; García-Benito, I.; Molina-Ontoria, A.; Martín, N. Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: A Chemical Approach. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8541–8571.

(26) Wang, W.; Zhou, J.; Tang, W. Design of Dopant-Free Small Molecular Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells: A Viewpoint from Defect Passivation. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 1150–1178.

(27) Kumar, V.; Kumar, D.; Chavan, R. D.; Kumar, K. P.; Yadagiri, B.; Ans, M.; Kruszynska, J.; Mahapatra, A.; Nawrocki, J.; Nikiforow, K.; Mrzykova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Akin, S.; Singh, S. P.; Prochowicz, D. Molecular Modification of Spiro[Fluorene-9,9'-Xanthene]-Based Dopant-Free Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 8370–8380.

(28) Wu, F.; Ji, Y.; Zhong, C.; Liu, Y.; Tan, L.; Zhu, L. Fluorine-substituted benzothiadiazole-based hole transport materials for highly efficient planar perovskite solar cells with a FF exceeding 80%. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8719–8722.

(29) Wu, G.; Zhang, Y.; Kaneko, R.; Kojima, Y.; Shen, Q.; Islam, A.; Sugawa, K.; Otsuki, J. A 2,1,3-Benzooxadiazole Moiety in a D–A–D-Type Hole-Transporting Material for Boosting the Photovoltage in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17617–17624.

(30) Lin, Y.-D.; Abate, S. Y.; Chung, H.-C.; Liau, K.-L.; Tao, Y.-T.; Chow, T. J.; Sun, S.-S. Donor–Acceptor–Donor Type Cyclopenta-[2,1-b;3,4-B']Dithiophene Derivatives as a New Class of Hole Transporting Materials for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 7070–7082.

(31) Tingare, Y. S.; Su, C.; Wang, W.-C.; Lin, H.-J.; Lin, J.-H.; Lin, X.-C.; Lin, C.-H.; Huang, T.-W.; Li, W.-R. Heterocyclic D–A–D Hole-Transporting Material for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 9209–9214.

(32) Xu, P.; Liu, P.; Li, Y.; Xu, B.; Kloo, L.; Sun, L.; Hua, Y. D–A–D-Typed Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells: Tuning Photovoltaic Properties via the Acceptor Group. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 19697–19703.

(33) Zhang, H.; Wu, Y.; Zhang, W.; Li, E.; Shen, C.; Jiang, H.; Tian, H.; Zhu, W.-H. Low Cost and Stable Quinoxaline-Based Hole-

Transporting Materials with a D–A–D Molecular Configuration for Efficient Perovskite Solar Cells. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5919–5928.

(34) Guo, H.; Zhang, H.; Shen, C.; Zhang, D.; Liu, S.; Wu, Y.; Zhu, W. A Coplanar π -Extended Quinoxaline Based Hole-Transporting Material Enabling over 21% Efficiency for Dopant-Free Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2674–2679.

(35) Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 37728–37740.

(36) Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202202232.

(37) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

(38) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

(39) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

(40) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

(41) Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. An Accurate Density Functional Method for the Study of Magnetic Properties: The PBE0Model. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *493*, 145–157.

(42) Neese, F. Software Update: The ORCA Program System—Version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*, No. e1606.

(43) Chennakesavulu, K.; Sreedevi, P.; Raviathul Basaria, M.; Ramanjaneya Reddy, G.; Sasipraba, T.; Bhaskar Raju, G.; Prabhakar, S. Thermal Decomposition Mechanism of P-Tert-Butyl-Calix[n]-Arenes. *Thermochim. Acta* **2014**, *575*, 55–63.

(44) Shakun, V. A.; Nesterova, T. N.; Tarazanov, S. V.; Spiridonov, S. A. Thermal Stability of 4-Tert-Butyl Diphenyl Oxide. *Russ. J. Phys. Chem.* **2019**, *93*, 2123–2130.

(45) Mahapatra, A.; Parikh, N.; Kumar, P.; Kumar, M.; Prochowicz, D.; Kalam, A.; Tavakoli, M. M.; Yadav, P. Changes in the Electrical Characteristics of Perovskite Solar Cells with Aging Time. *Molecules* **2020**, *25*, 2299.



OŚWIADCZENIE O AUTORSTWIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1. Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2022, 61 (27), e202202232. <https://doi.org/10.1002/anie.202202232>

- syntezie wszystkich opisanych w pracy związków chemicznych, ich analizie strukturalnej (NMR, HRMS, IR) oraz otrzymaniu monokryształów do analizy XRD wraz z interpretacją danych strukturalnych. Mój wkład obejmował także przygotowanie suplementu (Supporting Information), współudział w opracowaniu grafik oraz edycji manuskryptu.

Publikacja 2. Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15 (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>

- Syntezie wszystkich opisanych w pracy związków chemicznych, ich analizie strukturalnej (NMR, HRMS, IR) oraz otrzymaniu monokryształów do analizy XRD. Mój wkład obejmował także analizę i opracowanie danych strukturalnych oraz TGA/DSC, przygotowanie suplementu (Supporting Information) oraz współudział w tworzeniu grafik, pisaniu i edycji manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Publikacja 3. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Syntezie wszystkich opisanych w pracy związków chemicznych, ich analizie strukturalnej (NMR, HRMS, IR) oraz otrzymaniu monokryształów do analizy XRD. Mój wkład obejmował także analizę i opracowanie danych strukturalnych, przygotowanie suplementu (Supporting Information) oraz współudział w tworzeniu grafik, pisaniu i edycji manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Marcin Lindner
Digitally signed by
Marcin Lindner
Location:
Date: 2026.05.29
15:27:59+02'00'
Podpis promotora

Podpisany elektronicznie przez
Jakub Wagner
27.05.2026
13:25:10 -06'00'

.....
Podpis

Dr. Paola Zimmermann Crocomo
Basque Center on Materials, Applications and Nanostructures
E-mail: paola.crocomo@bcmaterials.net

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61 (27), e202202232. <https://doi.org/10.1002/anie.202202232>

- Performance of photophysical measurements, fabrication of prototype OLED devices, and analysis of the resulting measurement data.

Date and co-author's signature: 23.03.26 Paola Crocomo

Dr hab. Michał Andrzej Kochman
Instytut Chemii Fizycznej PAN
E-mail: mkochman@ichf.edu.pl

OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1. Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61 (27), e202202232. <https://doi.org/10.1002/anie.202202232>

- Wykonaniu obliczeń kwantowochemicznych, współudziale w przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej obliczeń DFT oraz suplementu i odpowiedzi na recenzje.

Publikacja 2. Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>

- Nadzorowaniu merytorycznym, nadzorowaniu obliczeń kwantowochemicznych, współudziale w przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej obliczeń DFT oraz odpowiedzi na recenzje.

Data i podpis współautora:

Michał Kochman

17 marca 2026 r.

Dr hab. Adam Kubas, prof. instytutu
Instytut Chemii Fizycznej PAN
E-mail: akubas@ichf.edu.pl

OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1. Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61 (27), e202202232. <https://doi.org/10.1002/anie.202202232>

- Współdziałanie w opracowaniu strategii obliczeń kwantowochemicznych i nadzorce nad ich wykonaniem, współdziałanie w przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej obliczeń kwantowochemicznych oraz odpowiedzi na recenzje.

Publikacja 2. Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>

- Współdziałanie w opracowaniu strategii obliczeń kwantowochemicznych i nadzorce nad ich wykonaniem, współdziałanie w przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej obliczeń kwantowochemicznych oraz odpowiedzi na recenzje.

Publikacja 3. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Zaprojektowaniu i wykonaniu obliczeń kwantowochemicznych, współdziałanie w przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej obliczeń kwantowochemicznych oraz odpowiedzi na recenzje.

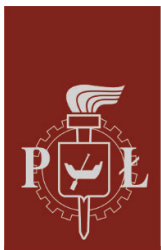
Signed by /
Podpisano przez:

Adam Maciej Kubas

Date / Data: 2026-
03-18 09:47



Data i podpis współautora: _____



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź, 24.03.2026

OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1. Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61 (27), e202202232. <https://doi.org/10.1002/anie.202202232>

- Nadzorowaniu merytorycznym, nadzorowaniu pomiarów fotofizycznych oraz przygotowania prototypowych urządzeń OLED, analizie danych, współudziale w przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej właściwości fotofizycznych i urządzeń OLED oraz odpowiedzi na recenzje.

Publikacja 2. Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>

- Nadzorowaniu merytorycznym, nadzorowaniu pomiarów fotofizycznych oraz przygotowania prototypowych urządzeń OLED, analizie danych, współudziale w przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej właściwości fotofizycznych i urządzeń OLED oraz odpowiedzi na recenzje.

Prof. dr hab. inż. Przemysław Data





OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1.

Wagner, J.; Zimmermann Crocomo, P.; Kochman, M. A.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Modular Nitrogen-Doped Concave Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes with Tunable Emission Mechanisms. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61 (27), e202202232; <https://doi.org/10.1002/anie.202202232>

- Konceptualizacji, nadzorowaniu merytorycznym, nadzorowaniu prac syntetycznych, analizie danych, współudziale w pisaniu wersji oryginalnej manuskryptu oraz jego edycji, odpowiedzi na recenzje.

Publikacja 2.

Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (31), 37728–37740; <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>

- Konceptualizacji, nadzorowaniu merytorycznym, nadzorowaniu prac syntetycznych, analizie danych, współudziale w pisaniu wersji oryginalnej manuskryptu oraz jego edycji, odpowiedzi na recenzje.

Publikacja 3.

Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Konceptualizacji, nadzorowaniu merytorycznym, nadzorowaniu prac syntetycznych, analizie danych, współudziale w pisaniu wersji oryginalnej manuskryptu oraz jego edycji, odpowiedzi na recenzje.

Data i podpis współautora: _____

**Marcin
Lindner**

Digitally signed by
Marcin Lindner
Location:
Date: 2026.03.17
20:16:14+01'00'

Dr. Dharmendra Kumar

Department of Molecular Physics, Faculty of Chemistry,

Lodz University of Technology, Lodz 90-543. Poland.

Email ID: dharmendra.mar26@gmail.com

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; **Kumar, D.**; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>

- Performance of the electrochemical measurements;
- photophysical measurements;
- time-resolved spectroscopy;
- fabrication of prototype OLED devices;
- analysis of the resulting measurement data;
- writing, reviewing, and editing the manuscript.

Date and co-author's signature:

18/03/2026, *dharmendra kumar*

Tomasz Gryber-Bień
Instytut Chemii Fizycznej PAN
E-mail: tgryber@ichf.edu.pl

OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1. Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acami.3c07552>

- Wykonaniu obliczeń kwantowochemicznych oraz analizie danych, które wchodzą w skład manuskryptu.

Data i podpis współautora: 18.03 2026 Tomasz Gryber-Bień



20.03.2026

dr Magdalena Grzelak
Centrum Zaawansowanych Technologii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
magdalena.grzelak@amu.edu.pl

OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższej publikacji:

Publikacja 1. Wagner, J.; Kumar, D.; Kochman, M. A.; Gryber, T.; Grzelak, M.; Kubas, A.; Data, P.; Lindner, M. Facile Functionalization of Ambipolar, Nitrogen-Doped PAHs toward Highly Efficient TADF OLED Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (31), 37728–37740. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07552>

polegał na:

- Analizie danych spektroskopowych oraz termogravimetrycznych, przygotowaniu grafik w manuskrypcie oraz odpowiedzi na recenzje.

dr Magdalena Grzelak



Dr. Rohit Chavan
Karlsruhe Institute of Technology
E-mail: rohit.chavan@kit.edu

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Fabrication of the films and devices, performance of photovoltaic characterization, analysis of the resulting measurement data and preparation of the graphics.

Date and co-author's signature: _____

R.Chavan
25/03/2026

Dr inż. Joanna Kruszyńska
Instytut Chemii Fizycznej PAN
E-mail: jkruszynska@ichf.edu.pl

OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1 Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Wykonaniu obrazowania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz pomiarze kąta zwilżania.

Data i podpis współautora: 13.03.2026 Kruszyńska



IChF
Institute of Physical Chemistry PAS

Warsaw, 18.03.2026

Muhammad Ans
Institute of Physical Chemistry PAS
E-mail: mans@ichf.edu.pl

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Performance of the conductivity and hole mobility measurements.

Date and co-author's signature: Muhammad Ans
18-03-2026

Dr. Apurba Mahapatra
Institute of Physical Chemistry PAS
E-mail: amahapatra@ichf.edu.pl

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Performance and analysis of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements.

Date and co-author's signature: Apurba Mahapatra Digitally signed by Apurba Mahapatra
Date: 2026.03.24 12:02:58 +01'00'

Dr. Nada Mrkyvkova
Slovak Academy of Sciences
E-mail: nada.mrkyvkova@savba.sk

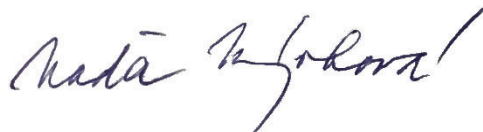
CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Performance of time-resolved photoluminescence spectroscopy (TRPL) and atomic force microscopy (AFM) measurements.

Date and co-author's signature: 23/03/2026



Dr. Peter Siffalovic
Slovak Academy of Sciences
E-mail: peter.siffalovic@savba.sk

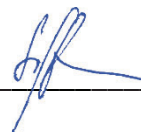
CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Performance of time-resolved photoluminescence spectroscopy (TRPL) and atomic force microscopy (AFM) measurements.

Date and co-author's signature: 18/03/26



Dr. Pankaj Yadav
Pandit Deendayal Energy University, Gandhinagar
E-mail: Pankaj.Yadav@sse.pdpu.ac.in

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Performance and analysis of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements.

Date and co-author's signature: *Pankaj*
20/05/2026

Dr. Murat Ebic
Karamanoglu Mehmetbey University
E-mail: muratebic@kmu.edu.tr

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Performance of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) measurements

Date and co-author's signature: _____



01/04/2026

Dr. Seckin Akin
Necmettin Erbakan University
E-mail: seckinakin@erbakan.edu.tr

CO-AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that my contribution to the preparation of the publications listed below consisted of:

Publication 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18636>

- Discussion the results and commenting on the draft of manuscript.

Date and co-author's signature: 18.03.2026



Dr hab. Daniel Prochowicz
Instytut Chemii Fizycznej PAN
E-mail: dprochowicz@ichf.edu.pl

OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

Publikacja 1. Wagner, J.; Chavan, R. D.; Kruszyńska, J.; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16 (47), 64940–64950. <https://doi.org/10.1021/acsmi.4c18636>

- Konceptualizacji, nadzorowaniu merytorycznym, nadzorowaniu prac nad przygotowaniem i urzędzeń, analizie danych, współudziale w pisaniu wersji oryginalnej manuskryptu oraz jego edycji, odpowiedzi na recenzje.

Data i podpis współautora: 18.03.2026 Daniel Prochowicz