



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Dr hab. inż. Beata Łuszczynska, prof. uczelni

Łódź 21.02.2024

Katedra Fizyki Molekularnej,

Wydział Chemiczny,

Politechnika Łódzka,

Ul. Żeromskiego 116

90-924 Łódź,

**Recenzja pracy doktorskiej pana Welisson de Pontes Silva  
pt. "Design, Synthesis, and Investigation of the Photophysical and  
Electrochemical Properties of Selected Conjugated Molecules Belonging to  
Various Classes of Compounds"**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana przez mgr Welisson de Pontes Silva pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego oraz promotora pomocniczego dr inż. Radosława Motyki, na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Niniejsza praca została złożona jako rozprawa doktorska na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. Tematyka pracy wpisuje się w nurt badań nad małowymiarowymi półprzewodnikami organicznymi do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. Duże zainteresowanie niskowymiarowymi półprzewodnikami związane jest z ich zaletami takimi jak: monodispersyjność, która pozwala na otrzymywanie wysoce uporządkowanych warstw, które charakteryzują się lepszą ruchliwością nośników ładunków niż analogiczne do nich warstwy polimerowe. Ponadto właściwości związków małowymiarowych stosunkowo łatwo można modyfikować poprzez odpowiednie projektowanie cząsteczek, które obejmuje wprowadzanie do ich struktury wybranych grup o charakterze donorowym (D) lub akceptorowym (A).



Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim i została podzielona na jedenaście głównych, dobrze zaplanowanych rozdziałów. Motywacje badawcze Autora i jego podejście do projektowania nowych związków zostały jasno przedstawione i omówione we wstępie, w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy w w dziedzinie. Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Wellisona de Pontes Silvy ma klasyczny układ. Rozprawa wraz ze spisem cytowanej literatury liczy 135 stron, oprócz głównych rozdziałów praca zawiera aneksy, w których Autor prezentuje wyniki magnetycznego rezonansu jądrowego  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  (NMR) dla zsystezowanych przez siebie związków, potwierdzających otrzymane struktury.

W rozdziale drugim Doktorant przedstawia podstawy teoretyczne dotyczące organicznych emiterów i organicznych diod elektroluminescencyjnych, omawiając ostatnie postępy dokonane w tej dziedzinie, głównie dzięki opracowaniu materiałów wykazujących termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF). Rozdział ten kończy podrozdział numer 2.3, w którym Autor przedstawia strategie i wyzwania związane z projektowaniem związków TADF, w strukturach D-A, decydujące o ich wydajności emisji światła, stabilności oraz przetwarzalności z punktu widzenia ich końcowego zastosowania w formie cienkich warstw, w diodach elektroluminescencyjnych.

Rozdział trzeci rozpoczyna się prezentacją wyników własnych Doktoranta i dotyczy, związków D-A, pochodnych pirydochinoksalin. W rozdziale tym Autor demonstruje podejście do zaprojektowania tego typu związków, ich syntezę i właściwości fotofizyczne. W ramach tej części pracy zostało zsintezowanych osiem nowych związków, pochodnych acenaftopirydochinoksaliny, użytej jako rdzenia akceptorowego z różnymi ugrupowaniami donorowymi, przyłączonymi do rdzenia w reakcjach krzyżowego sprzęgania N-C. Tego typu związki charakteryzują się zazwyczaj bardzo dobrymi właściwościami transportu nośników ładunku oraz wysoką wydajnością kwantową fotoluminescencji. Właściwości fotofizyczne ośmiu zsintetyzowanych związków zostały zbadane w roztworach dichlorometanu. Dla roztworu NQPy-PXZ zaobserwowano wygaszanie emisji spowodowane stabilizacją stanu wzbudzonego  $^1\text{CT}$  w polarnym rozpuszczalniku. Zbadano właściwości fotofizyczne pochodnych pirydochinoksaliny w stanie stałym. W tym celu zostały przygotowane próbki w postaci warstw zawierających 1% badanego związku w matrycy Zeonex. Fotoluminescencja badanych pochodnych pirydochinoksaliny mieści się w zakresie od 473 do 607 nm i zależy od rodzaju donora. Właściwości optyczne związków typu NQPy-donor, w stanie zagregowanym, zostały zbadane w mieszaninie



dwóch rozpuszczalników: THF/woda w celu określenia, które związki wykazują emisję indukowaną agregacją (AIE), wzmocnienie emisji indukowanej agregacją (AIEE) lub wygaszanie spowodowane agregacją (ACQ). W przypadku NQPy-PXZ intensywność photoluminescencji wzrasta od 50 do 100 razy, co wskazuje na zachowanie typu AIEE. W tym miejscu pojawia się pytanie, czy takiego samego zachowania NQPy-PXZ można oczekiwać w stanie stałym, tj. w cienkich warstwach wytworzonych z samego tego materiału, które byłyby stosowane w OLEDach? Przydatne byłyby tutaj badania termicznie naparowywanych warstw badanych związków. Czy takie badania były robione lub są planowane?

W przypadku związków NQPy-DMAC i NQPy-DPAC Doktorant zaobserwował przesunięcie widma emisji w stronę krótszych fal, dla roztworów w mieszaninie rozpuszczalników o wysokim stosunku wody do THF (fw), co zostało zinterpretowane jako efekt słabszych oddziaływań molekularnych pomiędzy fluoroforami niż z rozpuszczalnikiem w roztworze. Czy Autor rozważał tworzenie różnych typów agregatów w zależności od rodzaju ugrupowania donorowego w roztworach badanych związków typu NQPy?

Rozdział czwarty przedstawia projekt i syntezę czterech nowych związków, pochodnych perylenu jako rdzenia akceptorowego oraz fenotiazyny i fenoksazyny jako donorów elektronów. Wybór tego typu związków przez Doktoranta podyktowany był faktem, że badania pochodnych perylenu wykazujących efekty TADF nie są zbyt szeroko zakrojone. Otrzymane związki charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością. Poziomy energetyczne HOMO tych związków były na porównywalnym poziomie, a wartości poziomów energetycznych LUMO mieściły się w zakresie od -3,75 eV do -4,53 eV, w zależności od typu donora. Pochodne tetraestru perylenu wykazywały szerokie, obłe pasmo absorpcji o małej intensywności z maksimum przy około 575 nm, którego pochodzenie Autor przypisał przejściom CT, przypisywanym przejściu  $n-\pi^*$  pomiędzy donorem i akceptorem. Pytanie brzmi, czy można wykluczyć, że pasmo to pochodzi raczej od tworzących się agregatów?

Nowa seria cząsteczek D-A-D otrzymana przez Doktoranta wykazała bardzo niską emisję w stanie stałym. Doktorant słusznie doszedł do wniosku, że tego typu materiały mają potencjał do zastosowań w organicznych ogniwach fotowoltaicznych lub nawet w tranzystorach polowych, w przypadku, jeśli udałoby się uzyskać uporządkowane struktury sprzyjające wyższej ruchliwości nośników.



W rozdziale piątym przedstawiono wyniki dla związków D-A-D pochodnych naftalenobenzimidazolu. Wszystkie związki wykazywały bardzo niskie wartości  $\Delta E_{ST}$ , co jest niezbędne do wykazania właściwości TADF, a intensywność emisji badanych związków wzrosła w warunkach próżni, co dowodzi, że stany trypletowe są zaangażowane w mechanizm emisji, typowy dla procesu TADF.

Kolejną rodziną związków zaprojektowanych i zsyntezowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej były nowe związki, typu D-A-A-D, „elastyczno-sztywne” pochodne dichinoksalin i fenazyn (DQ-NQ-donory). Autor skoncentrował się na tego typu związkach ze względu na ich dobre właściwości transportowania nośników ładunku oraz charakter elektronoakceptorowy. Na podstawie badań fotofizycznych i analizy zachowania dziewięciu otrzymanych związków możliwe było lepsze zrozumienie wpływu modyfikacji strukturalnych na ich właściwości fotofizyczne. Badane związki typu DQ-NQ wykazały głównie emisję typu  $^1CT$ , co zostało potwierdzone w obserwowanym efekcie solwatochromowym. Warto zauważyć, że trzy pochodne DQ wykazały zdolności do elektropolimeryzacji, co otwiera dodatkowe zastosowania dla tych materiałów.

Ostatni rozdział rozprawy przedstawia podejście do projektowania i syntezy związków donorowo-akceptorowych, o niskiej masie cząsteczkowej, odpowiednich do wytwarzania cienkich warstw metodą odparowania termicznego. W wyniku tych prac otrzymano sześć asymetrycznych izomerów pirydino-benzotriazolu. Przedstawione badania fotofizyczne dla tej rodziny związków zostały przeprowadzone w roztworach, dostarczając ważnych informacji na temat natury ich emisji. Szkoda, że tutaj Autor również nie przeprowadził badań fotofizycznych dla napylnych warstw tych związków, co dostarczyłoby więcej informacji na temat ich potencjalnego zastosowania w diodach OLED.

Pragnę podkreślić, że moje nieliczne pytania i uwagi zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie umniejszają mojej bardzo dobrej oceny rozprawy doktorskiej. Należy również zaznaczyć, że Doktorant włożył ogrom pracy w syntezę i pełną charakterystykę właściwości elektrochemicznych i fotofizycznych 35 nowych związków otrzymanych w ramach rozprawy. Ponadto rozprawa jest bardzo dobra pod względem edytorskim; tekst jest płynny i ciekawie się go czyta.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana Welissona de Pontes Silva pt. “Design, Synthesis, and Investigation of the Photophysical and Electrochemical Properties of



Selected Conjugated Molecules Belonging to Various Classes of Compounds” (Projektowanie, synteza oraz badanie właściwości fotofizycznych i elektrochemicznych wybranych cząsteczek sprzężonych należących do różnych klas związków”) spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ust. 1 i 2 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę o dopuszczenie Pana Welissona de Pontes Silva do dalszych postępowań niezbędnych do uzyskania stopnia naukowego Doktora.

Podpisano odręcznie przez autora

*Dr hab. inż. Beata Łuszczynska, prof. uczelni*

