

Prof. dr. hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Zabrze 09.02.2024

**RECENZJA**rozprawy doktorskiej Pana mgr. **Welissona de Pontes Silvy**  
zatuowanej„*Design, Synthesis, and Investigation of the Photophysical and Electrochemical Properties of Selected Conjugated Molecules Belonging to Various Classes of Compounds*”,wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach  
pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego i opieką promotora  
pomocniczego dr inż. Radosława Motyki

Zagadnienia podjęte w pracy doktorskiej mgr Welissona de Pontes Silvy obejmują syntezę nowych półprzewodników organicznych oraz badania ich wybranych właściwości, tj. elektrochemicznych i fotofizycznych w celu ustalenia zależności „struktura – właściwości” oraz określenia możliwości zastosowań w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) nowej generacji, opartych na termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) lub w ogniwach fotowoltaicznych.

W ciągu ostatnich dziesięcioleci nastąpił ogromny postęp w syntezie półprzewodników organicznych, co przyczyniło się do ich komercyjnych zastosowań w różnych urządzeniach optoelektronicznych. Wciąż jednak prowadzone są intensywne prace mające na celu uzyskanie materiałów o jak najkorzystniejszych właściwościach, a jednocześnie pozwalających na tanią produkcję przemysłową urządzeń elektronicznych.

Pierwsze doniesienia literaturowe na temat wykorzystania półprzewodników organicznych znajdujemy w artykule Tanga i Van Slyka z 1987 roku, w którym opisano pierwszą organiczną diodę elektroluminescencyjną, co stało się kamieniem milowym w rozwoju nowej generacji wyświetlaczy i technologii oświetleniowych. Obecnie diody OLED są integralnymi komponentami powszechnie produkowanych ekranów i wyświetlaczy, oferując unikalne cechy, które są trudne do osiągnięcia przez inne rodzaje diod luminescencyjnych. Zalety te obejmują

doskonałe odwzorowanie kolorów, wysoki kontrast i jasność oraz możliwość tworzenia elastycznych urządzeń. Niemniej jednak nadal istnieje potrzeba poprawy parametrów OLED.

Kluczową kwestią w rozwoju technologii OLED jest materiał organiczny, a także architektura urządzenia. Maksymalna wydajność kwantowa konwencjonalnych diod nie może przekraczać 25%, ze względu na niezdolność stosowanych związków organicznych do wykorzystania ekscytonów trypletowych. Aby zwiększyć efektywność OLED-ów, poszukiwane są nowe materiały zdolne do zbierania wszystkich generowanych ekscytonów.

Obecnie uwaga skupia się na materiałach wykazujących termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję, jako obiecujących emiterach organicznych bez atomów metali, umożliwiających osiągnięcie 100% teoretycznej wewnętrznej wydajności kwantowej OLED. Opracowywanie efektywnych materiałów TADF jest istotnym i wymagającym wyzwaniem. W ten nurt badań wpisuje się praca doktorska mgr. Silvy.

Oceniając układ rozprawy doktorskiej, zauważa się nietypową jej strukturę. Informacje ogólne obejmują podziękowania, streszczenia, spisy rysunków, tabel i schematów, oraz listę skrótów z symbolami. Główna część pracy składa się z 13 rozdziałów. Rozdział 1 to dwustronicowe wprowadzenie zawierające też cel pracy. Rozdział 2, liczący 13 stron przedstawia teoretyczne podstawy podejmowanych w rozprawie zagadnień obejmujących opis przejść elektronicznych w związkach organicznych, diod OLED, zjawiska TADF, fluorescencji indukowanej agregacją (AIE) oraz zasad projektowania związków TADF. Jednakże brakuje informacji dotyczących materiałów dla organicznych ogniw fotowoltaicznych (OPV). W kolejnych sześciu rozdziałach (rozdziały 3-8) Doktorant opisuje uzyskane wyniki, przy czym każdy rozdział poświęcony jest określonej grupie syntetyzowanych związków. Każdy z tych rozdziałów zawiera krótkie wprowadzenie, opis syntezy i charakterystykę strukturalną otrzymanych związków, analizę właściwości elektrochemicznych i fotofizycznych, wnioski oraz szczegóły eksperymentalne. Rozdział 9 to dwustronicowe podsumowanie pracy doktorskiej. Część eksperymentalna pracy opisana jest w krótkim Rozdziale 10 (2 strony). Przedstawiono tutaj zastosowane materiały i sprzęt do pomiarów elektrochemicznych, absorpcji UV-vis i fotoluminescencji (PL) wraz z informacjami dotyczącymi obliczeń kwantowo-mechanicznych. W kolejnym rozdziale (Rozdział 11) zebrana jest literatura cytowana w dysertacji zawierająca 154 pozycje. Załączniki zawierające widma NMR i HRMS syntetyzowanych związków stanowią przedostatni Rozdział 12, a ostatni Rozdział 13 zawiera osiągnięcia naukowe Kandydata, w tym listę publikacji i prezentacji konferencyjnych, udział w grantach/projektach oraz informacje dotyczące odbytych staży.

Doktorant cytuje aktualną i odpowiednio dobraną literaturę. Jednak odczuwa się brak przeglądu literaturowego dotyczącego konkretnej grupy syntetyzowanych związków. Związki są

nowe, ale zbudowane są z elementów strukturalnych stosowanych do przygotowania molekuł TADF opisanych w literaturze. Zamiast przedstawienia przeglądu literaturowego dotyczącego każdej grupy związków, Doktorant niepotrzebnie we wprowadzeniu do Rozdziałów 3-8 powtarza te same informacje na temat podstawowych i już omówionych w Rozdziale 2 kwestii, np. diod OLED, ich znaczenia oraz zasad budowy organicznych emiterów.

Badania przedstawione przez mgr. Silvę w jego rozprawie doktorskiej dotyczą syntezy i charakterystyki nowych związków składających się z wybranych bloków budowlanych stanowiących donory (D) i akceptory (A) elektronów w celu zastosowania w OLED-ach lub urządzeniach fotowoltaicznych. Prawidłowy dobór takich bloków powinien umożliwić uzyskanie efektywnych materiałów TADF. Jako rdzeń akceptorowy, mgr Silva użył pochodnych acenaftopirydynopirazyny (NQPy), perylenu (PDA, PTE), naftalenobenzimidazolu (BTNA), dichinoksaliny (DQ), pirydobenzotriazolu (PyBTZ), difenazyny (NQ), trifenyfosfaniminy (Ph<sub>3</sub>PN) oraz benzopirydoimidazoizochinolinonu (PyNA). Jednostki A, poprzez zastosowanie odpowiednich reakcji sprzęgania krzyżowego typu N-C i C-C, połączono z wybranymi blokami D, co zaowocowało otrzymaniem 35 związków o konfiguracji D-A, D-A-D i D-A-A-D, które podzielono na 6 grup. Trzy grupy związków zawierające NQPy, perylen i BTNA zaprojektowano z uwzględnieniem energii FMOs oraz energii stanów singletowych i trypletowych, oszacowanych odpowiednio przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (DFT) i zależnej od czasu metody DFT. Należy podkreślić złożoność syntez związków o zaprojektowanej budowie chemicznej, które obejmowały kilka etapów i w większości przypadków wymagane było ich oczyszczanie za pomocą chromatografii kolumnowej. Doktorant otrzymał związki o dobrej lub bardzo dobrej wydajności. Zastosował odpowiednie metody badawcze do określenia zarówno budowy chemicznej syntetyzowanych związków, jak i badania wybranych ich właściwości. Budowę chemiczną syntetyzowanych molekuł potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR i wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HMRS). Właściwości elektrochemiczne oraz energie FMOs badanych związków badano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) w roztworze. Na podstawie potencjałów utleniania i redukcji odczytanych z woltammogramów, oszacowano energię HOMO i LUMO oraz wynikającą z nich przerwę energetyczną. Mgr Silva porównał w tabelach obliczoną i uzyskaną z CV energię FMOs, jednak zabrakło komentarza dotyczącego serii związków z jednostkami perylenowymi, gdzie widoczne są zauważalne różnice. Niektóre związki (DQ-DPA, DQ-DMAC, DQ-DPAC) ulegały elektrochemicznej polimeryzacji. Można by oczekiwać, że energie HOMO i LUMO otrzymanych polimerów będą porównane z monomerami, a Autor wspominał jedynie o niższym potencjale utleniania dla polimerów w porównaniu z monomerami. Moim zdaniem, dane elektrochemiczne powinny być przedstawione bardziej szczegółowo, z uwzględnieniem potencjałów utleniania, jak i redukcji oraz początku pierwszych

procesów utleniania i redukcji ( $E_{\text{onset}}$ ). Pozwoliłoby to na wykazanie odwracalności, *quasi*-odwracalności lub nieodwracalności procesów elektrochemicznych. Prowadziłoby to też do wyeliminowania niejasnych stwierdzeń, takich jak: “*The first oxidation process was more clearly reversible...*”, „*While it was more irreversible for ...*”. Doktorant wykazał wpływ budowy donora i akceptora na energie FMO. Związki wykazały  $E_g$  w zakresie od 1,05 do 2,83 eV, przy czym najniższe przerwy energii wzbronionej wyznaczono dla pochodnych perylenu (1,05-1,67 eV).

Badania fotofizyczne obejmowały charakterystykę właściwości absorpcyjnych UV-vis i fotoluminescencyjnych (PL). Pomiar absorpcji UV-vis przeprowadzono w roztworze dichlorometanu (DCM). W tabelach przedstawiono położenie maksimum pasma absorpcji, molowe współczynniki absorpcji, które mogłyby być uwzględnione w dyskusji. Właściwości PL wszystkich związków zbadano z uwzględnieniem zakresu emisji i wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY) w DCM i w toluenie. W przypadku pochodnych NQ, DQ, Ph<sub>3</sub>PN, PyNA i PyBTZ badania fotoluminescencji zostały rozszerzone na inne rozpuszczalniki różniące się polarnością, takie jak metylocykloheksan, tetrahydrofuran i acetonitryl. PL dwóch grup związków z jednostkami NQPy i PyNA zbadano w mieszaninach THF/woda o różnej zawartości wody w celu analizy zjawiska AIE. Właściwości fotoluminescencyjne większości molekuł, z wyjątkiem pochodnych PyBTZ i Ph<sub>3</sub>PN, określano również w ciele stałym w matrycy Zeonex, co jest istotne dla zastosowań praktycznych. W celu zbadania efektywności przejścia międzysystemowego (RISC), kluczowego dla materiałów TADF, widma PL (w matrycy Zeonex i w toluenie dla pochodnych NQ i DQ) zarejestrowano również w odgazowanych układach i Doktorant analizował obserwowany wzrost wydajności PL lub jej brak, który odpowiednio potwierdza lub wyklucza zachowanie TADF. Biorąc pod uwagę fakt, że celem badań było określenie czy dany związek jest emiterym TADF, można by się było spodziewać porównania teoretycznie oszacowanej energii (dla serii z jednostkami NQPy, perylenu i BTNA) najniższego stanu singletowego i trypletowego z obserwowanym w badaniach eksperymentalnych braku wzrostu lub z wzrostem intensywności fotoluminescencji. Syntetyzowane związki wykazywały różną zdolność do emisji światła, w tym AIE, oraz różną efektywność procesu RISC zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Maksimum pasma PL mieściło się w zakresie od 473 do 667 nm. Cząsteczki zawierające strukturę perylenu okazały się niewydajnymi emiterymi i Doktorant stwierdza, że mogą być one dobrymi materiałami dla fotowoltaiki organicznej. W przypadku Ph<sub>3</sub>PN i PyNA nie zmierzono wydajności kwantowej fotoluminescencji. Obserwowano wyższą PLQY w toluenie w porównaniu z bardziej polarnym DCM (seria NQPy i PyBTZ). Związki (ze strukturą NQPy i BTNA) rozproszone molekularnie w matrycy Zeonex wykazywały wydajność kwantową fotoluminescencji w zakresie od 1 do 38,6%. Najwyższą wydajność kwantową w serii NQPy wykazały cząsteczki z takimi podstawnikami jak fenoksysazyna (BTNA-PXZ) 38,6%,

dimetyloakrydyna (NQPy-DMAC) 34,5%, fenotiazyna (NQPy-PTZ) 30,1% i difenyloakrydyna (NQPy-DPAC) 30,7%. Niższą wydajność kwantową PL w zakresie od 1 do 16,4% wykazywały związki oparte na BTNA, a najwyższą PLQY stwierdzono dla BTNA-p-PXZ i BTNA-m-PTZ. Biorąc pod uwagę cel pracy, skierowany na opracowywanie nowych materiałów TADF, jako najbardziej obiecujące, na podstawie wydajności kwantowej fotoluminescencji zmierzonej w odgazowanych układach, są związki z serii (i) pochodnych DQ i NQ podstawione fenotiazyną, dimetyloakrydyną i fenoksysazyną, które wykazały w toluenie wzrost intensywności PL o 1,93 do 3,01% w stosunku do wydajności kwantowej PL zarejestrowanej w atmosferze powietrza, (ii) NQPy z jednostkami dimetyloakrydyny i difenyloakrydyny wykazujące wzrost wydajności kwantowej PL o 2,56 i 1,81%, oraz (iii) BTNA zawierające strukturę fenotiazyny (wzrost o 1,66%). W przypadku związku PyNA zabrakło informacji na temat wydajności kwantowej fotoluminescencji w matrycy Zeonex, przedstawione są tylko widma PL na rys. 8.8. Przeprowadzone badania przez Doktoranta mają charakter badań podstawowych, jednak potencjał aplikacyjny niektórych związków wydaje się być wartym sprawdzenia w OLED-ach.

Podsumowując przedstawioną dyskusję wyników, należy zauważyć, że mgr Silva nie tylko analizuje uzyskane wyniki w kontekście budowy chemicznej stosowanych donorów, ale także podejmuje próby wyjaśnienia obserwowanych zjawisk. Jednakże, biorąc pod uwagę, że te same jednostki donorów użyto do przygotowania układów D-A różniących się budową akceptora, na przykład fenotiazyna była stosowana jako D w seriach DQ, NQ, PH<sub>3</sub>PN, PyBTZ, PTE, PDA, BTNA i NQPy, można było oczekiwać analizy wpływu także budowy grupy akceptorowej.

Stwierdzam, że Doktorant wykazał się wiedzą i znacznym doświadczeniem badawczym. Przedstawiony cel pracy został z sukcesem zrealizowany. Otrzymanie tak obszernego materiału badawczego umożliwiło prześledzenie i określenie licznych zależności między budową chemiczną jednostek donorowych i akceptorowych w różnych seriach związków oraz między seriami. Jednakże, wnioski przedstawione dla każdej serii związków przez Doktoranta są raczej zbyt ogólne. To samo dotyczy Rozdziału 9. General Conclusions. Oczekuję, że wnioski przedstawione podczas obrony rozprawy doktorskiej będą bardziej szczegółowe.

Interpretacja wyników badań nie budzi istotnych zastrzeżeń. Jednakże, mam pewne uwagi dotyczące przedstawionego opisu:

- oceniana dysertacja zawiera bardzo dużą liczbę powtórzeń. Wprowadzenia do każdego z Rozdziałów 3-8 zawierają powtarzające się informacje dotyczące celu syntezy związków, które przedstawiono już w celu pracy. Dodatkowo, informacje precyzujące zakres pracy doktoranta, w każdym rozdziale są identyczne *“In this chapter the author was responsible for all the molecular design, synthesis, structural characterizations (NMRs), and partially for the electrochemical and photophysical investigations.”* Znaczenie częściowego udziału w

badaniach elektrochemicznych i fotofizycznych Doktoranta powinno być uszczegółowione. Na końcu Wstępu do Rozdziałów 3-8 powtarzane są te same informacje o przeprowadzonych badaniach.

Każdy podrozdział dotyczący badań elektrochemicznych zawiera te same informacje: “*The electrochemical properties of the NQPy-Donors were investigated by cyclic voltammetry (CV) to estimate the ionization potential (IP) and electron affinity (EA) (from onset oxidation ( $E_{ox}$ ) and reduction ( $E_{red}$ ) potentials), that are correlated with the HOMO ( $E_{HOMO}$ ) and LUMO ( $E_{LUMO}$ ) energy levels, respectively, using the following equations:  $E_{HOMO} = -(E_{ox} + 5.1)$ ;  $E_{LUMO} = -(E_{red} + 5.1)$ .*”<sup>78</sup>”, oczywiście z różnymi nazwami związków. To samo dotyczy podstawowej analizy fotofizycznej prowadzanej w tych samych warunkach. Rozprawa doktorska powinna tworzyć spójną całość, a nie być zbiorem niezależnych rozdziałów.

Powtarzane są również struktury tych samych związków, na przykład budowa chemiczna pochodnych NQPy jest pokazana na rys. 3.1 i powtórzona na schemacie 3.1. Autor także powtarza niektóre wyniki - HOMO, LUMO i  $E_g$  obliczone na podstawie pomiarów CV są podane w tabelach i powtórzone na rysunkach,

- nielogiczny jest sposób stosowania skrótów. Po wprowadzeniu skrótu, nie ma potrzeby ponownego powtarzania pełnej nazwy, na przykład “*by cyclic voltammetry (CV)*” or “*dichloromethane (DCM)*”. Lista skrótów i symboli nie jest kompletna, pominięte są niektóre ważne skróty (np. LUMO lub DFT), a niektóre są wprowadzane niepotrzebnie, ponieważ nie są powtarzane w tekście. Ponadto jednostka “eV” nie powinna być traktowana jako skrót czy symbol,
- dlaczego Autor, pisząc o widmach absorpcji UV-vis, podaje zakres UV-vis w nawiasach? “*The absorption spectra (UV-Vis)...*”?
- dane dotyczące PL w matrycy CBP nie powinny być uwzględnione w tabeli 6.2, ponieważ nie są omawiane, a ta matryca nie jest wspomniana w pracy,
- opis kolumny, dotyczący wydajności kwantowej fotoluminescencji zarejestrowanej w układach odgazowanych, podany we wszystkich tabelach jest niejasny “*PLQY x Incerase (%)*”. W tabeli 5.2. znaczenie symboli b i c jest identyczne. “*b Obtained in zeonex matrix. c obtained in zeonex matrix*”,
- w części Eksperymentalnej powinna być zawarta informacja dotycząca przygotowania związków w ciele stałym w matrycy Zeonex oraz odgazowania próbek,
- nie wszystkie pozycje literaturowe są cytowane jednolicie (na przykład ref. 129, 1450), a w niektórych przypadkach brakuje stron cytowanego artykułu (na przykład ref. 45, 59, 88, 91, 94, 107, 108, 109, 114, 120, 123, 129, 134).

Przedstawione uwagi nie umniejszają wartości merytorycznej rozprawy, którą oceniam wysoko. Praca badawcza przeprowadzona przez mgr. Welissona de Pontes Silvę wymagała połączenia wiedzy teoretycznej z zakresu półprzewodników organicznych z praktycznymi umiejętnościami dotyczącymi aspektów syntetycznych jak i charakterystyki właściwości, w kontekście zastosowań w elektronice organicznej, głównie w technologii OLED. Uzyskane wyniki są istotne dla badań podstawowych i wnoszą znaczący wkład w rozwój wiedzy na temat organicznych związków skoniugowanych. Osiągnięcia naukowe mgr. Silvy obejmują 3 artykuły opublikowane w międzynarodowych czasopismach z listy JCR, przy czym jeden z nich dotyczy rozprawy doktorskiej. Na dorobek Kandydata składa się także udział w konferencjach międzynarodowych, na których prezentował komunikaty w postaci plakatów. Doktorant brał udział w kilku projektach (PRELUDIUM 20, OPUS 16, OCTA, Grant wspierający naukowców rozpoczynających swoją działalność naukową w nowej dziedzinie badawczej oraz Zadania badawcze realizowane przez młodych naukowców SBM (BKM)).

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami). W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie pana mgr. Welissona de Pontes Silvy do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Schab-Balunek