



Łódź, 25.03.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pana mgr Piotra Trzaski
pt. „Zastosowanie pochodnych sulfonylodibenzenu jako emiterów termicznie aktywowanej
opóźnionej fluorescencji”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Promotorem tej pracy jest pan dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK a promotorem pomocniczym pan dr Mariusz Jan Bosiak. Tematyka badawcza pracy dotyczy syntezy chemicznej i charakterystyki pochodnych sulfonylodibenzenu jako emiterów do zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED).

Praca doktorska mgr Piotra Trzaski liczy łącznie 130 strony tekstu, 53 rysunki, 7 tabel, 25 schematów oraz 138 odnośników literaturowych. Układ pracy jest typowy dla prac eksperymentalnych w naukach ścisłych. Jest ona podzielona na sześć rozdziałów, obejmujących zasadniczo dwie główne części: o charakterze literaturowym i doświadczalnym. Praca doktorska obejmuje Wstęp, Część literaturowa, Charakterystyka badań własnych, Podsumowanie i wnioski, Część eksperymentalną oraz Bibliografię.

Praca badawcza nad emiterami OLED i TADF oraz synteza nowych związków to niezwykle ważny obszar badań naukowych, który ma potencjał zrewolucjonizować wiele dziedzin technologii. Emisyjne diody organiczne (OLED) to nowy typ urządzeń, oferujący wiele zalet w stosunku do tradycyjnych wyświetlaczy LCD, gdzie OLED charakteryzują się lepszym kontrastem, szerszą gamą kolorów, mniejszym zużyciem energii i większą elastycznością. Z kolei emiterzy TADF to nowy typ emiterów OLED, które są jeszcze bardziej wydajne i mają dłuższą żywotność a badania nad emiterami OLED i TADF są kluczowe dla dalszego rozwoju technologii wyświetlaczy i ich upowszechnienia w różnych urządzeniach, takich jak smartfony, tablety, telewizory i inne. Oprócz wyświetlaczy, emiterzy OLED i TADF mogą być wykorzystywane do tworzenia nowych źródeł światła, takich jak lampy LED nowej generacji. Te nowe źródła światła mogą być bardziej wydajne, energooszczędne i trwałe niż tradycyjne źródła światła, co może mieć znaczący wpływ na ochronę środowiska. Synteza nowych związków jest kluczowa dla rozwoju nowych emiterów OLED i TADF a badania w tej dziedzinie mogą prowadzić do odkrycia nowych materiałów o lepszych właściwościach, takich jak wyższa wydajność świetlna, dłuższa żywotność i lepsza stabilność. Badania nad tymi materiałami mogą prowadzić do odkrycia nowych i innowacyjnych zastosowań, które mogą mieć znaczący wpływ na nasze życie. W tym zakresie, praca doktoranta nad emiterami OLED i TADF oraz synteza nowych związków to niezwykle ważny obszar badań naukowych, który ma potencjał zrewolucjonizować wiele dziedzin technologii. Badania te mogą prowadzić do wielu nowych i innowacyjnych produktów, które mogą poprawić jakość naszego życia i chronić środowisko.

Doktorant na wstępie przedstawia ogólny kontekst badań nad OLED i emiterami TADF, omawia zalety i ograniczenia konwencjonalnych emiterów fluorescencyjnych oraz podkreśla znaczenie badań nad nowymi materiałami TADF opartymi na sulfonilodibenzenu. W kolejnym rozdziale, zawierającym przegląd literaturowy tematu, doktorant prezentuje szczegółowy przegląd literatury dotyczącej emiterów TADF, obejmujący, mechanizmy emisji, w tym emisji TADF, strategii projektowania emiterów TADF, właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne emiterów TADF oraz zastosowanie emiterów TADF w OLED. O ile zgadzam się z opisem jako całość, o tyle uważam, że przedstawiony podział w pracy powoduje pewne zamieszanie. Na przykład, Doktorant nie potrzebnie miesza fluorescencję wczesną, z mechanizmem OLED a wszystko pod punktem

„Podstawowe procesy fotoluminescencji”. OLED to proces elektroluminescencji a nie fotoluminescencji, podział powinien być bardziej jednolity. Po za tym „fluorescencja wczesna” jest terminem nie poprawnym, rozumiem, że to ma nawiązywać do angielskiego „prompt fluorescence” ale to w „podstawowych procesach fotoluminescencji” jest sformułowaniem nie poprawnym. Fluorescencja jest procesem podstawowym. Na samym początku Doktorant powinien się skupić na szczegółowym opisie procesów fluorescencji i fosforescencji a dopiero potem komplikować o dodatkowe procesy, które są z nimi związane. Dodatkowo, emitery typu HLCT, powinny być elementem osobnego rozdziału a nie „podstawowych procesach fotoluminescencji” HLCT to nie podstawowy proces i tych procesów „emiterów” jest wiele. Doktorant powinien przedstawić procesy inter- intra-, MRTADF, TICT itp. Dalsza część opisów, odnośnie konstrukcji diod OLED jest zrobiona poprawnie, Doktorant nawet opisuje pierwszą, drugą, i trzecią generację emiterów OLED, brakuje tutaj może lepszego powiązania z pierwszą częścią tj. podstawami fotoluminescencji. Ważnym aspektem pracy jest opis procesów degradacji i bardzo dobrze, że autor skupił się w swojej pracy także nad tym aspektem bo jest on kluczowy w projektowaniu nowych cząsteczek. Natomiast zabrakło mi konkretnego uszczegółowienia w pracy, tj. wpływu polaronów „polaron quenching”. W prawdzie doktorant opisuje jeden z przykładów ale z opisu nie jestem pewny czy było to świadome ponieważ nie ma szerszego opisu. Na stronie 29, Autor napisał „Podsumowując, autorzy doszli do wniosku, że główną przyczyną degradacji urządzenia OLED na bazie **4CzIPN/mCPB** jest niestabilność hosta **mCBP** a w znacznie mniejszym stopniu niestabilność emitera **4CzIPN**. Przyczyną degradacji, która zaczyna odgrywać rolę dopiero po dłuższym czasie pracy urządzenia jest niestabilność elektrochemiczna obu materiałów, której przejawem jest powstawanie kationorodników i anionorodników.” W tym miejscu powinno być uściślenie, że kationorodnik i anionorodnik to polarony i one są kluczowe w tym procesie. Bardzo ważnym opisem w pracy jest punkt „Projektowanie emiterów TADF”. Doktorant podszedł rzetelnie do opisu i nie mam tutaj żadnych zastrzeżeń. Widać, że Doktorant ma solidne podstawy z chemii organicznej i był w stanie powiązać kluczowe fakty modyfikacji struktury związku organicznego na poszczególne parametry fotofizyczne. Następnie, Autor przechodzi do kluczowego aspektu pracy, czyli wpływu grupy sulfonowej na emisję TADF.

W charakterystyce badań własnych, Doktorant, skupia się na syntezie i charakterystyce pochodnych sulfonylodibenzenu oraz opisuje szczegółowo metody syntezy nowych pochodnych sulfonylodibenzenu. Następnie prezentuje wyniki badań spektroskopowych i elektrochemicznych oraz charakteryzuje właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne syntetyzowanych związków. Co najważniejsze, autor szczegółowo omawia wpływ struktury chemicznej na właściwości emiterów TADF oraz wpływ asymetrycznego podstawienie grupą cyjanową. Opracowane w pracy doktorskiej pochodne sulfonylodibenzenu wykazują szereg właściwości, które czynią je obiecującymi kandydatami na materiały emitujące w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED). Doktorant szczegółowo opisuje badania poszczególnych grup związków i ich emisję w tym emisję TADF. Autor omawia wpływ temperatury, stężenia i rozpuszczalnika na wydajność kwantową fotoluminescencji (PLQY) i czas życia stanu trypletowego oraz analizuje potencjalne mechanizmy emisji TADF w badanych związkach.

Jeżeli chodzi o samą analizę, to po pierwsze mam uwagi do samej prezentacji danych, często na wykresach brakuje jednostek, tj. o ile a.u. przy absorpcji albo emisji jeszcze można pominąć to np. prąd na CV, rysunek 31 ma konkretną jednostkę, tak samo zliczanie na rysunku 34. Czasami jak na rysunku 47 brakuje w ogóle jednostek.

Dodatkowo, zabrakło mi informacji czy energie stanów wzbudzonych singletowego i trypletowego były wyznaczane z piku czy z *onset*, jest to kluczowe dla analizy wyników. Co więcej nie można „mieszać” dwóch typów pomiarów a z informacji zawartej na stronie 57 w stosunku do związku 124. Doktorant powinien także wytłumaczyć dlaczego niektóre wartości przerwy energetycznej są ujemne, np. związek 160 i 161, doktorant w prawdzie odnośni się do informacji zawartej w rozdziale 2.1.1 ale niestety nie znalazłem tam bezpośredniego wytłumaczenia tego zjawiska. W wielu przypadkach, Autor odnosi się do procesu odgazowania próbek co bezpośrednio odnosi się do układu „freeze-pump-thaw”, natomiast w opisie aparatury i systemu pomiarowego, nie znalazłem takiego układu, natomiast jest informacja o przepłukiwaniu argonem co jest kompletnie innym systemem, który nie pozwala na pełną eliminację tlenu z systemu. W części eksperymentalnej, Doktorant opisał proces wyznaczenia energii poziomu HOMO natomiast wszędzie prezentuje wartości energii poziomu LUMO, jak zostały te energie wyznaczone?

Jeżeli chodzi o ogólny charakter tematyki, pochodne sulfonylodibenzenu mają wiele zalet ale także wad w porównaniu z innymi emiterami TADF co daje duże możliwości pracy badawczej. Jeżeli chodzi o zalety to pochodne sulfonylodibenzenu charakteryzują się wysoką PLQY, co oznacza, że mogą emitować dużą ilość światła z każdego absorbowanego fotonu. Cecha ta jest kluczowa dla uzyskania wysokiej jasności OLED. Cechują się krótkim czasem życia stanu trypletowego sprzyja emisji TADF i ogranicza straty energii. To z kolei przekłada się na wyższą wydajność OLED. Pochodne sulfonylodibenzenu wykazują stabilność termiczną w wysokich temperaturach, co czyni je odpowiednimi do zastosowania w OLED, które pracują w trudnych warunkach. No i możliwość modyfikacji struktury chemicznej pochodnych sulfonylodibenzenu pozwala na uzyskanie emisji w różnych kolorach. To otwiera szerokie możliwości zastosowania w różnego typu wyświetlaczach i oświetleniu. Natomiast, kluczowymi wadami do rozwiązania jest koszt syntezy niektórych pochodnych co może ograniczać ich zastosowanie komercyjne. Optymalizacja procesu syntezy i poszukiwanie tańszych prekursorów stanowią ważny kierunek dalszych badań. Niektóre pochodne sulfonylodibenzenu mogą być wrażliwe na działanie czynników chemicznych, takich jak woda i tlen. Zwiększenie stabilności chemicznej jest kluczowe dla zapewnienia długiej żywotności OLED. No i kluczowa dla multiwarstwowych urządzeń jest ich interakcja w hoście (domieszkowanie), niektóre pochodne sulfonylodibenzenu mogą nie być kompatybilne z innymi materiałami stosowanymi w OLED, co może utrudniać ich integrację do urządzeń. Opracowanie kompatybilnych systemów materiałowych jest niezbędne dla szerokiego zastosowania tych emiterów. Z tego względu praca pana Trzaski jest znacząca dla rozwoju emiterów OLED.

Czytając pracę pana mgr Piotra Trzaski można znaleźć pewne niedociągnięcia językowe i błędy w formatowaniu, które nie są błędami merytorycznymi i nie wpływają na uzyskane wyniki oraz ich analizę. Doktorantka w wielu miejscach używa sformułowań nie do końca poprawnych ale nie wpływających na zrozumienie tekstu. Powoduje to, że o ile tekst czasami trudniej się czyta, natomiast można być pewnym, że praca została w całości napisana przez Doktoranta i wnioski są jej własnym opisem bazujących na obserwowanych wynikach eksperymentalnych. Doktorant też nie uniknął drobnych błędów formatowaniu tekstu, numeracji, np. brak numeracji pierwszych rozdziałów oraz w literaturze, odnośniki mają różne formatowania i czasami przerwy są dłuższe niż powinny. W przypadku pozycji

62 i 87, 20 i 111 oraz 76 i 90, są to te same powielone publikacje. Dodatkowo, uważam, że praca byłaby czytelniejsza z dodatkową listą rozwinięć skrótów zawartych w pracy.

W podsumowaniu przedstawionej recenzji stwierdzam, że dysertacja stanowi bardzo istotny wkład w badania nad syntezą nowych emiterów organicznych do zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych a uzyskane wyniki stanowią poszerzenie wiedzy w tym temacie. W trakcie realizacji zaplanowanych badań Doktorant osiągnął stawiane sobie cele. Zakres prac opisanych w dysertacji doktorskiej jest odpowiedni i obejmuje przygotowanie syntezę materiałów oraz charakterystykę wytworzonych przez doktoranta związków. Świadczy to ilości pracy włożonej w realizację założonego celu. Pan mgr Piotr Trzaska wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy eksperymentalnej, doboru odpowiednich technik badawczych, umiejętnością przedyskutowania otrzymanych wyników na tle literatury przedmiotu i wyciągania wniosków na podstawie otrzymanych wyników.

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska pt. „Zastosowanie pochodnych sulfonylodibenzenu jako emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji” spełnia ustawowe wymagania określone w art.13 ust. 1 Ustawy z dn. 14 marca z 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65, poz.595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika o dopuszczenie Pana mgr Piotra Trzaski do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wykonany zakres prac, osiągnięcia w otrzymanych wynikach oraz wpływ pracy na dyscyplinę, wnioskuję do Rady Dyscypliny o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pana Piotra Trzaski.

Z wyrazami szacunku,



Prof. dr hab. inż. Przemysław Data