

Bydgoszcz, 13 marca 2024

**dr hab. inż. Beata Jędrzejewska, prof. PBŚ**

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej Pana mgr. Piotra Trzaski  
zatytułowanej „*Zastosowanie pochodnych sulfonylodibenzenu jako emiterów termicznie  
aktywowanej opóźnionej fluorescencji*”

Podstawę formalną do opracowania niniejszej recenzji stanowi pismo Pani Prof. dr hab. Iwony Łakomskiej, Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z dnia 18 stycznia 2024 r. z prośbą o przyjęcie przez mnie funkcji recenzentki wspomnianej powyżej rozprawy doktorskiej.

#### ***Podstawowe informacje o recenzowanej rozprawie doktorskiej***

Przedłożona do oceny rozprawa Pana mgr. Piotra Trzaski, stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, została wykonana pod opieką promotora Pana dr. hab. Jacka Nowaczyka, prof. UMK. Promotorem pomocniczym był Pan dr Mariusz Jan Bosiak. Temat niniejszej dysertacji dotyczy syntezy, badania właściwości fotofizycznych oraz elektrochemicznych wybranych emiterów o strukturze typu donor-akceptor, w których akceptorem są sulfonylobenzonitryl, sulfonyloizoftalonitryl i 1,4-bis(fenylenosulfonylo)benzen, a donorem pochodne karbazolu i akrydyny pod kątem ich zastosowania w wyświetlaczach OLED. Jest to bardzo ciekawy problem z punktu widzenia naukowego, ale przede wszystkim praktycznego.

Od kilkudziesięciu lat tematyka związków organicznych wskazujących elektroluminescencję dzięki termicznie aktywnej opóźnionej fluorescencji stanowi ważny aspekt badań w kierunku tworzenia nowych materiałów, w tym organicznych diod elektroluminescencyjnych (ang. OLED), ale również sond bioobrazujących, czujników fluorescencyjnych i fototeranostyków. Organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) są uznawane za jedną z najbardziej obiecujących technologii przyszłych wyświetlaczy, co może stanowić kolejną rewolucję w źródłach światła po lampach żarowych, świetlówkach, wyświetlaczach LCD i diodach LED. Największym wyzwaniem w badaniach nad diodami OLED jest stworzenie organicznego emitera, który będzie charakteryzował się wysoką wartością zewnętrznej kwantowej wydajności emisji (ang. external quantum efficiency, EQE), wąskim pasmem emisji, a co za tym idzie wysoką czystością emitowanej barwy oraz odpornością na procesy degradacji.

Emitory termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF), jako trzecia generacja organicznych materiałów elektroluminescencyjnych są uważane za najbardziej konkurencyjne organiczne materiały emitujące światło, mające ogromne perspektywy zastosowania w technologii diod OLED ze względu na 100% wewnętrzną wydajność kwantową, brak domieszki metali ziem rzadkich i nieograniczoną dostępność

struktur chemicznych dzięki prostej syntezie organicznej, co zmniejsza koszty produkcji. W tym kontekście tematyka podjęta przez Pana mgr. Piotra Trzaskę wpisuje się w zakres aktualnej i ważnej tematyki badawczej.

Z formalnego punktu widzenia przedłożona do oceny rozprawa doktorska jest monografią naukową z podziałem na wstęp, część literaturową, część dotycząca badań własnych, podsumowanie oraz wnioski, część eksperymentalną i bibliografię. Całość materiału dysertacji mieści się na 130 stronach maszynopisu. W mojej opinii taki rozmiar pracy jest wystarczający, aby przedstawić i przedyskutować uzyskane wyniki badań naukowych w sposób zwięzły i przejrzysty. Rozprawa napisana jest poprawnym językiem, jej układ i struktura jest prawidłowa, choć klasyczny układ pracy byłby bardziej czytelny. Praca jest również bardzo dobrze przygotowana od strony edycyjnej, zdarzają się jedynie drobne błędy edytorskie, np. podpis Schematu 4 powinien znajdować się pod schematem a nie nad nim. Ponadto brak jest wykazu skrótów oraz stosowanych oznaczeń, co utrudnia czytanie pracy. W tekście pojawiają się skróty, których znaczenie jest wyjaśnione dopiero w dalszej części pracy, np.: skrót HLCT na str. 10, TTA na str. 11, czy oznaczenia stosowane na poszczególnych schematach. Na str. 77 podano błędne odwołanie do podrozdziału 2.1.1. – powinno być 2.1.2. Określenia *orto*, *meta* czy *para* powinny być pisane kursywą. Pojawiają się również skróty myślowe, np. przesunięcie o 34 nm w prawo. Jednak w żadnym stopniu te przykładowe, drobne uchybienia nie obniżają wartości merytorycznej całej rozprawy.

### ***Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej***

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr. Piotra Trzaski jest projektowanie, synteza, badania spektroskopowe oraz ocena właściwości fizykochemicznych organicznych emiterów TADF do potencjalnych zastosowań w OLED-ach. Wybrany temat jest bardzo ważny zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i aplikacyjnych.

We *Wstępie* dysertacji Autor w sposób bardzo zwięzły wyjaśnia przyczyny zainteresowania tytułową problematyką, jej znaczenia dla nauki i przemysłu. Niestety nie odniósł się do celu pracy, głównych hipotez czy pytań badawczych oraz sposobu ich weryfikacji.

*Część literaturowa* rozprawy doktorskiej (39 stron), składająca się z sześciu podrozdziałów tematycznych, bardzo dobrze wprowadza w tematykę badań. Została opracowana w oparciu o artykuły naukowe z lat 1965-2023 (124 pozycje literaturowe) w sposób logiczny i kompetentny. W pierwszym podrozdziale omówione są podstawowe procesy fotoluminescencyjne z uwzględnieniem różnych koncepcji wykorzystania ekscytonów trypletowych do emisji światła jak fosforescencja, termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF), anihilacja tryplet-tryplet czy HLCT (hybrydowe lokalne wzbudzenie i przeniesienie ładunku). Kolejny podrozdział w przystępny sposób wprowadza czytelnika w zagadnienia dotyczące budowy i zasady działania diod OLED ze szczególnym zwróceniem uwagi na właściwości jakimi powinny charakteryzować się związki, na bazie których konstruuje się kluczowe komponenty urządzeń, tj. katodę, anodę, warstwy transportujące dziury i elektrony oraz warstwę emisyjną. Autor wskazuje również na procesy degradacji, które w przypadku niebieskich emiterów TADF i emiterów fosforescencyjnych następują wyjątkowo szybko i uniemożliwiają ich komercyjne zastosowanie. W dalszej części omawia kluczowe parametry brane pod uwagę podczas projektowania emiterów TADF takie jak: odpowiednia długość fali emitowanego światła, niska wartość przerwy energetycznej pomiędzy wzbudzonym stanem trypletowym i singletowym, wysoka wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji, mała szerokość pasma emisji oraz duża stabilność. Podaje przykłady związków opartych

na pochodnych akrydyny, ftalonitrylu, karbazolu, czy triazyny jako emiterów charakteryzujących się bardzo dobrymi parametrami i odznaczających się wysokim potencjałem aplikacyjnym w urządzeniach optoelektronicznych. Kolejny rozdział dotyczy opisu właściwości oraz sposobów funkcjonalizacji związków organicznych zawierających grupę sulfonylową, która jak podaje Autor, jest jedną z najczęściej stosowanych grup elektrono-akceptorowych podczas projektowania emiterów wykazujących zjawisko TADF. Autor wskazuje również, że materiały zawierające grupę sulfonylową mogą być stosowane jako hosty, materiały transportujące elektrony oraz materiały wykazujące emisję indukowaną agregatami. Ponadto opisuje wybrane metody syntezy związków zawierających siarkę, tj. arylowych pochodnych tioeterów, sulfotlenków i sulfonów.

W dalszej części dysertacji Autor prezentuje syntetyczny opis własnych wyników i ich dyskusję. Poprzez nawiązanie do przeglądu literaturowego zwraca uwagę, że impulsem do podjęcia badań nad emiterami sulfonylowymi była praca Zhanga i wsp. dotycząca emiterów opartych na sulfonylodibenzenu o budowie typu donor-akceptor-donor. Lektura tej pracy skłoniła go do poszukiwania odpowiedzi na pytanie:

*„W jaki sposób na właściwości emisji światła i na TADF wpłynie zastąpienie jednej z grup elektronodorowych w emiterze typu donor-akceptor-donor inną grupą elektronoakceptorową w kierunku emitera typu donor-akceptor-akceptor’?”*

Niestety Autor nie sprecyzował celu pracy doktorskiej, nie sformułował podstawowych hipotez badawczych, a także nie przedstawił szczegółowego planu badań, jedynie nakreślił główne etapy pracy badawczej. Na str. 52 dysertacji czytamy:

*„W pierwszej kolejności należało wybrać grupę elektronoakceptorową (akceptor’), która zostanie przyłączona do obecnej już grupy akceptorowej – sulfonylodibenzenu. Jako grupy donorowe planowano początkowo zastosować karbazol i jego pochodne.”*

Nie wiemy czym kierował się Autor wybierając grupy elektrono-donorowe i elektrono-akceptorowe, co chciał osiągnąć dokonując takiego czy innego wyboru, dlaczego w przekonaniu Autora zastąpienie jednej z grup elektrono-donorowych w modelowym emiterze typu donor-akceptor-donor grupą elektrono-akceptorową miało wpłynąć na udoskonalenie właściwości fotofizycznych emiterów TADF, czy np. Autorowi chodziło o rozwiązanie aktualnego problemu w tych związkach, związanego ze zbyt wolnym odwrotnym przejściem międzysystemowym. Brak jasno sformułowanego celu pracy prowadzi do wspomnianych powyżej wątpliwości, o wyjaśnienie których poproszę podczas publicznej obrony.

Badania naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej Pan mgr Piotr Trzaska rozpoczął od zaprojektowania nowych emiterów typu donor-akceptor-akceptor oraz przeprowadzenia stosownych syntez opisanych w rozdziale *Część eksperymentalna*. W głównej części pracy zatytułowanej *Charakterystyka badań własnych* podzielonej na cztery podrozdziały, z których każdy dotyczy innej grupy emiterów, scharakteryzował otrzymane związki stosując techniki spektroskopii stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej (CR) oraz woltamperometrię cykliczną. Dla każdego zsyntezowanego emitera zarejestrował elektronowe widma absorpcji i widma fotoluminescencji w toluenie w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu, a następnie krzywe zaniku stanu wzbudzonego i krzywe woltamperometryczne. Wyznaczył także metodą bezpośrednią wydajność kwantową fotoluminescencji. Na podstawie wykonanych pomiarów określił udział procentowy fluorescencji wczesnej i opóźnionej w całkowitym zaniku, wyznaczył energię orbitalu HOMO, wartość przerwy energetycznej  $E_g$ , wartość energii orbitalu LUMO oraz energie poziomów  $S_1$  i  $T_1$ . Ponadto analiza krzywych zaniku fluorescencji

w mikrosekundowej skali czasowej w warunkach beztlenowych i po nasyceniu roztworu powietrzem pozwoliła Autorowi potwierdzić lub wykluczyć występowanie w badanym materiale zjawisko TADF.

Merytoryczną część rozprawy zamyka rozdział *Podsumowanie i wnioski*, w którym Doktorant przedstawia kluczowe wnioski z przeprowadzonych przez siebie eksperymentów. Do najważniejszych wyników pracy doktorskiej Pana mgr. Piotra Trzaski zaliczam:

1. Zwiększenie intensywności TADF poprzez modyfikację struktury modelowego związku polegającą na (i) wprowadzeniu do cząsteczki dwóch grup cyjanowych, co doprowadziło do zwiększenia właściwości elektrono-akceptorowych oraz (ii) zastąpieniu pochodnej karbazolu przez silną grupę donorową na bazie akrydyny.
2. Wytworzenie diody OLED na bazie emitera **127**, która wykazywała zewnętrzną wydajność kwantową elektroluminescencji 17,6% przy domieszkowaniu hosta wynoszącym 20%, czyli o ponad 3-krotnie większą od teoretycznego limitu dla emiterów OLED pierwszej generacji.
3. Opracowanie taniej, szybkiej i wydajnej metody syntezy emiterów na bazie akceptora 1,4-bis(fenylenosulfonylo)benzenowego.

Kolejny rozdział zatytułowany *Część eksperymentalna* obejmujący 28 stron jest podzielony na dwa podrozdziały, z których pierwszy zawiera informacje dotyczące stosowanych odczynników oraz użytej aparatury naukowo-badawczej, a drugi – szczegółowe opisy przeprowadzonych syntez. W ramach pracy Autor otrzymał z wysoką wydajnością 42 związki, których strukturę i czystość potwierdził wykorzystując spektroskopię  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Niestety nie zostały zamieszczone stosowne widma. Ponadto Autor nie podał informacji, które z syntezowanych związków były nieopisane w literaturze i czy ich synteza była przeprowadzona w oparciu o oryginalne, opracowane przez Autora przepisy preparatywne, czy w oparciu o metody opisane w literaturze. W przypadku związków nowych wskazane byłoby dodatkowo potwierdzenie ich składu stechiometrycznego za pomocą analizy elementarnej oraz spektrometrii mas.

W odniesieniu do całości ocenianej dysertacji mogę stwierdzić, że przeprowadzone badania wymagały od Doktoranta dobrej znajomości problematyki dotyczącej organicznych emiterów TADF do potencjalnych zastosowań w OLED-ach oraz stosowania szerokiego wachlarza metod badawczych do oceny ich właściwości spektroskopowych, fotofizycznych i elektrochemicznych. Wyniki zaprezentowane w rozprawie dostarczają niewątpliwie interesujących informacji, ale jednocześnie nasuwają pewne pytania:

1. Na Schemacie 2 jako IC oznaczono jako przejście  $T_1 \rightarrow S_0$ , ponadto na str. 11 Autor pisze, że „Trzy spośród nich (ekscytyony) mają multipletowość trypletową i ulegają bezpromienistej konwersji wewnętrznej (IC) do poziomu  $S_0$ ,...” Generalnie terminem konwersji wewnętrznej określane są przejścia bezpromieniste między stanami elektronowymi o jednakowej krotności (np.  $S_2 \rightarrow S_1$ ,  $T_2 \rightarrow T_1$ ). Natomiast przejścia bezpromieniste między stanami o różnej krotności ( $S_1 \rightarrow T_1$ ,  $T_1 \rightarrow S_0$ ) określa się terminem konwersji międzysystemowej. Proszę o komentarz.
2. Na krzywych voltamperometrycznych należy zaznaczyć rodzaj elektrody odniesienia. W części eksperymentalnej Autor podaje, że elektrodę referencyjną stanowił drut ze srebra w roztworze  $\text{AgNO}_3$ , czyli elektroda I rodzaju, a jako elektrody odniesienia używa się elektrod II rodzaju, np. chlorosrebrową. Proszę o komentarz.

3. Autor pisze „Pierwsze pasmo przy 290 nm pochodzi od absorpcji grupy donorowej, ...” na Rys. 33 skala długości fali zaczyna się od 300 nm, wspomniane pasmo jest niewidoczne; w odniesieniu do widm emisji – opis osi OY powinien być następujący „znormalizowana intensywność emisji”. Analogiczna uwaga dotyczy Rys. 44. Ponadto współczynnik odcięcia dla toluenu wynosi 285 nm, a wyznaczone długości fal w maksimum absorpcji podane w Tabeli 6, str. 76 wynoszą 284 nm i 286 nm, czy w tej sytuacji możliwe było ich precyzyjne wyznaczenie? Proszę o komentarz.
4. Badania spektroskopowe wykonano w toluenie. Proszę o komentarz, jak uzyskane wyniki spektroskopowe odnoszą się do zjawiska opóźnionej fluorescencji emitera w sztywnych matrycach stosowanych w OLED-ach, w których swobodna rotacja donora i akceptora nie jest możliwa.
5. Jako możliwe wytłumaczenie ujemnej wartości przerwy energetycznej pomiędzy stanem  $T_1$  i  $S_1$  Autor wskazuje zmianę geometrii emitera w stanach  $S_1$  i  $T_1$  oraz zbyt dużą stabilizację stanu  $S_1$  w stosunku do stanu  $T_1$  zaproponowane przez Tanga i wsp. oraz Aizawa i wsp. proszę o rozwinięcie tego zagadnienia, które z wyjaśnień zaczerpniętych z literatury jest bardziej prawdopodobne w odniesieniu do badanych związków, w pracy brak dyskusji dotyczącej tej kwestii. Jaką inną (niż zaproponowana w pracy) metodę weryfikacji generowania stanu trypletowego przez badane związki mógłby Pan zaproponować.
6. Jednym z celów pracy było określenie optymalnej pozycji donora i akceptora względem grupy sulfonylodibenzenowej na właściwości emisji światła. Proszę o komentarz, jakie wzajemne ułożenie donora i akceptora okazało się najkorzystniejsze z punktu widzenia zastosowania zsyntezowanych związków jako emiterów TADF do potencjalnych zastosowań w OLED-ach.
7. Czy Doktorant opierając się na zdobytej wiedzy oraz dotychczasowym doświadczeniu widzi możliwość zastosowania innych grup związków do otrzymywania organicznych emiterów TADF i ich zastosowania w OLED-ach? Jaki będzie kierunek Pana dalszych badań?

### Podsumowanie

Przestawiona rozprawa doktorska wnosi wiele istotnych wartości poznawczych do aktualnej wiedzy zarówno z fotochemii, jak i chemii materiałowej. Pan mgr Piotr Trzaska uzyskał interesujące wyniki naukowe wnoszące istotny wkład do fotochemii materiałów wskazujących elektroluminescencję dzięki termicznie aktywnej opóźnionej fluorescencji. Autor rozprawy wykazał się dojrzałością naukową, znajomością literatury dotyczącej tematu badań oraz różnych technik eksperymentalnych, co potwierdza, że może prowadzić samodzielnie badania naukowe.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawowe określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018, poz. 1668 z poz. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika o dopuszczenie Pana mgr. Piotra Trzaski do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

  
dr hab. inż. Beata Jędrzejewska

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Politechniki Bydgoskiej

