UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
e-mail: aneta.slodek@us.edu.pl

Katowice, 05.02.2025

RECENZJA

Pracy doktorskiej Pani mgr Alicji Zielińskiej pt.: „Synteza i badanie właściwości heterocyklicznych emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) w organicznych diodach elektroluminescencyjnych" pod kierunkiem Pana dr hab. Jacka Nowaczyka, prof. UMK.

W obliczu dynamicznego rozwoju technologii oraz rosnącego zapotrzebowania na energooszczędne urządzenia optoelektroniczne, szczególne znaczenie zyskują materiały emitujące światło o wysokiej wydajności kwantowej. Jednym z bardziej obiecujących kierunków badań w tej dziedzinie jest projektowanie i synteza organicznych emiterów wykorzystujących zjawisko termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF, ang. Thermally Activated Delayed Fluorescence). Tego typu związki stanowią alternatywę dla tradycyjnych emiterów fosforescencyjnych i mogą znacząco poprawić wydajność organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), eliminując konieczność stosowania metali szlachetnych, takich jak ruten, iryd czy platyna. Projektowanie funkcjonalnych materiałów TADF wymaga precyzyjnego projektowania związków, w tym wprowadzania układów typu donor-akceptor (D-A) oraz odpowiedniego dostosowania struktury elektronowej związków. Kluczowym aspektem badań w tej dziedzinie jest poszukiwanie korelacji między strukturą chemiczną emitera a jego właściwościami takimi jak wydajność kwantowa, stabilność termiczna czy czas zaniku fluorescencji. Zrozumienie tych zależności pozwala na racjonalne projektowanie nowych emiterów, które mogą znaleźć zastosowanie w przyszłych generacjach wysoce efektywnych i trwałych urządzeń optoelektronicznych.

Temat rozprawy doktorskiej pani Alicji Zielińskiej wpisuje się w obszar badań nad poszukiwaniem odpowiednich materiałów mających zastosowanie w optoelektronice jako emitery TADF. Praca doktorska pani mgr Alicji Zielińskiej dotyczy syntezy i analizy heterocyklicznych emiterów wykazujących zjawisko termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) oraz ich zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDs).

Skupiając się na materiałach TADF, autorka adresuje kluczowe wyzwania związane z osiąganiem wysokiej wydajności kwantowej oraz ekonomiczną produkcją OLED-ów, co znacząco przyczynia się do rozwoju nauki o materiałach optoelektronicznych. Badania doktorantki obejmują zarówno szczegółowe badania fotofizyczne otrzymanych związków, jak i ich zastosowanie w prototypowych diodach OLED, co czyni rozprawę interdyscyplinarną i o dużym znaczeniu praktycznym. Potwierdzeniem tego jest m.in. uzyskanie patentu europejskiego.

Głównym celem pracy przedstawionym ogólnie w streszczeniu, oraz dokładniej w podrozdziale 3.1 zatytułowanym „cel badań" gdzie doktorantka przedstawia szczegółowy zakres prac z wymienieniem używanych technik oraz analizy otrzymanych związków było:
- synteza nowych małocząsteczkowych związków organicznych typu donor-akceptor
- analiza właściwości optycznych, fotofizycznych i termicznych nowych emiterów
- wytypowanie najlepszych kandydatów do badań aplikacyjnych jako emiterów TADF w diodach elektroluminescencyjnych i szeroka charakterystyka urządzeń.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pani Alicji Zielińskiej jest zwięzła, składa się z 108 stron i jest tradycyjnie podzielona na część literaturową, badawczą, eksperymentalną oraz podsumowanie wraz z wnioskami. Część literaturowa poprzedzona jest dorobkiem naukowym doktorantki, wykazem skrótów, oraz streszczeniem w polsko- i anglojęzycznej wersji, które stanowi omówienie tematyki i celów badań. Część literaturowa omawia historię związków stosowanych w diodach elektroluminescencyjnych (OLEDs) oraz odkrycie zjawiska termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF), dokładny opis organicznych diod elektroluminescencyjnych oraz emiterów TADF z opisem ich działania i charakterystyką parametrów, wraz z przykładami związków stosowanymi jako warstwy emisyjne w powyższych urządzeniach. Pomimo szerokiego zakresu omówienia literatury, w tej części można by rozszerzyć analizę o dodatkowe przykłady związków organicznych wraz z dokładnym omówieniem metod i warunków ich otrzymywania i ich zastosowań w diodach OLED, co pozwoliłoby na bardziej kompleksowe przedstawienie aktualnych trendów w tej dziedzinie. Kolejną część rozprawy stanowi omówienie wyników wraz ze szczegółowym celem rozprawy, która zawiera (i) opis syntezy nowych emiterów, (ii) różnorodne techniki badań i wyniki otrzymane dla dwóch serii związków chemicznych typu D-A (iii) zastosowanie wybranych związków w prototypach diod elektroluminescencyjnych. W części eksperymentalnej doktorantka zamieściła metody eksperymentalne, procedury otrzymywania związków wraz z ich charakterystyką, spis używanych rozpuszczalników i substratów, oraz procedury przygotowania organicznych diod elektroluminescencyjnych.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kolejny rozdział to podsumowanie i wnioski końcowe, gdzie zaprezentowano najważniejsze wnioski z ogromnego nakładu pracy jaki doktorantka włożyła w realizację założonych celów, w sposób w miarę zwięzły choć niezbyt przejrzysty.

Pani Alicja Zielińska w trakcie studiów doktoranckich otrzymała 14 nowych związków, oraz całą gamę związków pośrednich. Na pochwałę zasługuje plan przeprowadzonych badań, gdzie w pierwszym etapie przeprowadzono syntezę i pełną charakterystykę zaprojektowanych dwóch serii związków z podstawnikami o zróżnicowanym charakterze elektronowym. Wśród związków zaprojektowanych i otrzymanych przez doktorantkę 12 wykazało termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję co pozwoliło na wykorzystanie 8 związków w przygotowaniu i charakterystyce diod OLED. Należy podkreślić , iż wyniki badań były podstawą do złożenia trzech zgłoszeń patentowych w tym dwóch europejskich.
Duże zainteresowanie wzbudzają wyniki, które w mojej opinii można uznać za nieoczekiwane. Doktorantka zaobserwowała znaczący i dość nieoczekiwany – biorąc pod uwagę bardzo zbliżone parametry fotofizyczne, takie jak wydajność kwantowa, maksima emisji i absorpcji czy czasy zaniku dla związków 130 i 131– wzrost zewnętrznej wydajności kwantowej dla diody ze związkiem 130 (~30%) w porównaniu do jego dipodstawionej pochodnej 131 (~14%). To badanie ma istotne znaczenie praktyczne, ponieważ pokazuje, że choć badania wstępne (obejmujące właściwości optyczne, elektrochemiczne i fotofizyczne badane w roztworze oraz w ciele stałym) są niezwykle istotne i niezbędne, nie zawsze znajdują bezpośrednie odzwierciedlenie w badaniach aplikacyjnych w takim stopniu, jak moglibyśmy oczekiwać. Na podkreślenie zasługuje również złożoność przeprowadzonych w rozprawie badań – od syntezy i obszernej charakterystyki związków, poprzez wykorzystanie szerokiej gamy technik badawczych, aż po zastosowania aplikacyjne wybranych związków wykazujących TADF w organicznych diodach elektroluminescencyjnych.
Pomimo wysokiej wartości naukowej rozprawy, w pracy występuje kilka niedociągnięć wymagających uwagi.

W części teoretycznej brakuje większej ilości przykładów strukturalnie podobnych związków i głębszej analizy metod i warunków ich otrzymywania. W części literaturowej na stronie 21 przytoczono prace Hatakeyama z 2016 roku o nowych związkach stosowanych w optoelektronice. Czytając ten fragment oczekiwałam przytoczenia konkretnych nazw związków i metody ich otrzymywania. W rozdziale 2.1 doktorantka nadmienia, iż zwiększenie IQE z 5 do 100% jest możliwe dzięki „transferowi stanów wzbudzonych cząsteczek sensybilizatora do końcowego związku emisyjnego". Jest to niefortunne i niepoprawne sformułowanie, gdyż to nie stany wzbudzone mogą zostać przeniesione tylko elektrony ze stanów wzbudzonych.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Część badawcza dotycząca syntezy docelowych związków została omówiona w sposób zbyt lakoniczny i napisana w nieprecyzyjnym, odbiegającym od standardów chemicznych stylu. W opisie syntezy występuje wiele związków określonych jedynie numerami, których struktury podano w poprzednim rozdziale, co utrudnia analizę schematów i wymaga częstego przeszukiwania pracy. W rozdziale 3.2.1 (str. 57) doktorantka bez wyjaśnienia pozostawia otrzymanie „dwóch amin w wyniku jednej reakcji". Nie jest również jasne, co rozumie przez „umiarkowaną selektywność" oraz „szybki dostęp do pochodnych...". Należy szczegółowo wyjaśnić warunki reakcji prowadzące do uzyskania mieszaniny mono- i dipodstawionych produktów, w szczególności wpływ stosunku molowego reagentów, katalizatorów, rodzaj rozpuszczalnika i innych warunków syntezy. Czy np. podczas próby otrzymywania monopochodnej zaobserwowano powstanie mieszaniny mono- i dipochodnej? Doktorantka podkreśla, iż optymalizacja warunków reakcji z uwzględnieniem wielokrotności podstawienia pozwala na poprawę wydajności reakcji. Jednak nie precyzuje, na czym dokładnie polegała optymalizacja oraz jakie kryteria były brane pod uwagę i co oznacza uwzględnienie wielokrotności podstawienia.

Proces oczyszczania związków nie jest klarowny, doktorantka nie wysuwa wniosków i nie wyjaśnia jakimi rozpuszczalnikami lub ich mieszaninami (str. 60 i 82) przemywała związki oraz w jaki sposób sublimacja powoduje spadek wydajności materiałów o wysokiej czystości. Na rysunku 29 (str. 58) doktorantka używa skrótu dla związku 32 odpowiednio X = $C(CH_2)$, proszę o wyjaśnienie, gdyż związek 32 na stronie 31 to 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyna co nie odpowiada podanemu przez doktorantkę skrótowi.

Na widmach absorpcyjnych i emisyjnych przedstawionych na rysunkach 34-36 oś rzędnych powinna rozpoczynać się od zera, a zakres długości fali dla widm absorpcyjnych powinien zaczynać się od 350 nm a w przypadku związków 130-137 kończyć się przy 550 nm w celu przejrzystości wykresów. Doktorantka twierdzi, iż wyznaczyła przerwę optyczną z widm absorpcyjnych, a dokładnie z początku ich pasm, a następnie wykorzystała tą wartość do obliczenia energii orbitali HOMO i LUMO. Należy jednak zaznaczyć, że przerwę optyczną wyznacza się z krawędzi najmniej energetycznego pasma absorpcji lub też używając wzoru $1240/\lambda_{em}$, ale nie z początku pasma absorpcji. Konieczne jest wyjaśnienie metodologii wyznaczania wartości energii orbitali HOMO i LUMO na podstawie wyznaczonej przerwy optycznej.

Interesującym, choć nieoczekiwanym i zaskakującym wynikiem uzyskanym przez doktorantkę jest brak przesunięcia maksimów absorpcji oraz nieznaczne przesunięcie maksimów emisji dla mono- i dipodstawionych pochodnych 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny, karbazolu, fenoksazyny i fenotiazyny.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Zazwyczaj zwiększenie π-sprzężenia poprzez wprowadzenie kolejnego podstawnika powoduje, oczywiście w zależności od jego charakteru elektronowego, batochromowe przesunięcia maksimów szczególnie emisji czego w tym przypadku nie zaobserwowano. Stwierdzenie przez doktorantkę, iż jest to zgodne z literaturą, wymaga szerszego uzasadnienia.

Ponadto, w przypadku pochodnych fenotiazyny 136 i 137 posiadających kilka maksimów na widmie emisyjnym doktorantka postuluje obecność dwóch konformerów. Zjawisko to jest bardzo ciekawe i interesujące, zwłaszcza z mojej perspektywy, ponieważ od lat pracuję z pochodnymi fenotiazyny i nie obserwowałam podobnych widm dla tej klasy związków. W celu potwierdzenia tej hipotezy pani Alicja Zielińska przeprowadziła pomiary w cienkiej warstwie, gdzie zaobserwowała zanik pasma przy ~400 nm. Jednakże, biorąc pod uwagę przesunięcie maksimów emisji dla pochodnych 136 i 137 w roztworze o ~50 nm w kierunku dłuższych fal w porównaniu do maksimów w cienkiej warstwie, należałoby rejestrować widma emisji już od 300 nm, aby jednoznacznie potwierdzić faktyczny zanik tego pasma. Możliwe, że pasmo to pojawia się w zakresie od 320 do 350 nm.

Niejasne jest także, dlaczego w badaniu solvatochromizmu dla związków 130-132 użyto 2-metylotetrahydrofuranu (2-MeTHF), natomiast w pozostałych przypadkach zastosowano tetrahydrofuran (THF). W wyniku przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych dla związków 132 i 133 oraz 134 i 135 doktorantka stwierdza, że uzyskane wyniki odbiegają od spodziewanych tendencji, co może wynikać z trudności w doborze warunków eksperymentalnych. Rodzi to pytanie o wiarygodność wartości energii HOMO i LUMO podanych w tabeli 10. Należy doprecyzować, czy problem dotyczył rodzaju rozpuszczalnika, elektrody, czy innych parametrów pomiaru. Ponadto, przerwa energetyczna wyznaczona na podstawie widm absorpcyjnych i pomiarów elektrochemicznych powinna zostać szerzej omówiona, a przede wszystkim przerwa energetyczna uzyskana z pomiarów elektrochemicznych powinna być ujęta w tabeli 10.

Druga grupa badanych związków obejmuje pochodne diindolokarbazolu z podstawnikami alkilowymi o różnej strukturze (proste i rozgałęzione łańcuchy). Opis syntezy związków 143-146 jest zbyt lakoniczny i nie zawiera szczegółowego omówienia modyfikacji reakcji alkilowania, w tym „starannego doboru warunków", takich jak np. stężenie substratów. Nie jest jasne, w jakich warunkach uzyskano wzrost wydajności syntezy związku 118 z 30 do 57%.

Doktorantka podaje, że związki 143 i 144 charakteryzowały się bardzo „słabą" rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników organicznych, co uniemożliwiło pełną ich analizę. Jednakże, widma emisyjne i absorpcyjne tych związków zarejestrowano w standardowych rozpuszczalnikach, takich jak heksan, THF, toluen czy DCM, co wymaga wyjaśnienia.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

W trakcie analizy właściwości termicznych związków 143-146 doktorantka wskazuje, że wprowadzenie łańcucha heksylowego może wpływać na obniżenie stabilności emiterów. Nieprecyzyjne jest jednak określenie, o jakie emitery chodzi. Ponadto, zauważalne są znaczne różnice w temperaturach topnienia i rozkładu w zależności od długości łańcucha alkilowego, które wymagają wyjaśnienia. Wątpliwości budzi również możliwość zastosowania związków 143-146 w urządzeniach OLED, zwłaszcza w kontekście ich niskiej czystości, o czym doktorantka wspomina, nie podając szczegółowej analizy tego problemu.

W niniejszej pracy brakuje szczegółowej analizy zależności pomiędzy strukturą związków a ich właściwościami fotofizycznymi, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu charakteru oraz ułożenia przestrzennego podstawników. W celu lepszego zrozumienia tych zależności zasadne byłoby przeprowadzenie obliczeń TD-DFT lub przynajmniej DFT, które mogłyby dostarczyć dodatkowych informacji na temat właściwości fotofizycznych badanych układów.

W przeciwieństwie do wysokiej oceny merytorycznej moja ogólna ocena języka oraz typografii rozprawy jest zdecydowanie bardziej krytyczna. W wielu miejscach sformułowania można by dopracować, aby zwiększyć klarowność wywodu. Czytając rozprawę, zwłaszcza jej część literaturową, trudno oprzeć się wrażeniu, że tekst jest dosłownym tłumaczeniem z języka angielskiego, co utrudnia lekturę i skutkuje niezrozumiałymi oraz błędnymi sformułowaniami. W przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej nie udało się uniknąć błędów stylistycznych, literowych i edytorskich, pomimo dostępności edytora tekstu, który na etapie pisania pracy powinien pomóc w ich eliminacji.

Błędy edytorskie i stylistyczne:

1. Pomiędzy liczbą a symbolem np. % nie stawia się spacji. Spacji używamy natomiast do oddzielania wartości od jednostek.
2. Na rysunku 6 dla podstawników 15, 16 i 17 – tak wnioskuję, ponieważ nie są one opisane jako R – brakuje wiązania, za pomocą którego łączą się z głównym fragmentem związku.
3. Brak wyjaśnienia symbolu „R" na rysunkach 6, 13 i 14.
4. Strona 12 - dba – *dibenzylidenoacetone*
5. Strona 13 - ITO – *tlenku indu (III) i cyny (IV)*
6. Strona 34 - borylowanych
7. Strona 35 – *syntetyzować*
8. Strona 41 – *refux*
9. Strona 41 – *zsyntetyzowanych*

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

10. Strona 51 – *luminacji*
11. Strona 55 - *części elektronodonorowe*
12. Strona 55 - *struktury akceptorowe*
13. Strona 41 - *W prowadzenie* tych grup miało niewielki wpływ na charakterystykę elektroluminescencyjną otrzymanej pochodnej w odniesieniu do 77.
14. Strona 41 - Jednakże w tym zakresie okazało się to niemożliwe, co zostało przypisane *wypływowi* wprowadzenia dużej zawady sterycznej, jaką są grupy 9-fenylo-9H-fluorenylowe.
15. Strona 42 – tak aby otrzymany materiał *posiadł* właściwości...
16. Strona 44 – *zsyntetyzowane*
17. Strona 44 - W związku z tym przy poprawie EQE należało uwzględnić czynnik, jakim jest *wydajności* wyprowadzania światła, którą można zwiększyć poprzez bardziej horyzontalną orientację cząsteczek w warstwie.
18. Strona 57, 59, zsyntetyzowałam
19. Strona 57 *podstawowe aminy*
20. Strona 60 - (H2O/*acetoniryl)*
21. Strona 61 - Tylko w przypadku monopodstawionych związków (**130**, **132**, **134**, **136**) udało się wykonać takie analizy otrzymując dobrej jakości chromatogram *rejestrowany* przy długości fali 254 nm z poprawnie *wykształconych* pikiem.
22. Strona 62 – „temperatura ..wyznaczona z *pierwszego grzania*" powinno być z pierwszego cyklu
23. Strona 71 - Tak krótkie czasy komponentu opóźnionego fluorescencji mogą *wypłynąć* pozytywnie na wydajności kwantowe diod wytworzonych w oparciu o te emitery.
24. Strona 73 - W tabeli 11. zebrano wyniki pomiarów PLQY dla związków **130-137** *uzyskanych z roztworu* oraz z cienkiej warstwy
25. Strona 76 - Host **66** ma *znaczenie* niższą energię orbitalu HOMO niż **78**, przez co przerwa energetyczna HOMO/LUMO osiąga wartość na tyle dużą, że **66** może skutecznie pełnić funkcję warstwy blokującej elektrony.
26. Strona 77, 79 - przy maksymalnej *luminanacji*
27. Strona 78 - Host **138** jest *materiał* wykazującym właściwości TADF charakteryzującym się małą wartością przerwy energetycznej (0,03 eV) (Rysunek 44), co wpływa pozytywnie na transfer energii pomiędzy hostem a emiter końcowym.
28. Strona 90 - Opierając się na maksimum emisji promieniowania emiterów **143-146** w toluenie *mieszące* się w zakresie 468-480 nm, założono, że wytworzone urządzenia będą emitowały promieniowanie niebieskie/zielononiebieskie.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Zdania niezbyt zrozumiałe i błędnie sformułowane:

1. Strona 43 - Jak należy rozumieć termin *„nieaktywne elektronowo jednostki strukturalne”* użyty przez doktorantkę?
2. Strona 21 – *Po próbach zwiększania wydajności kwantowej wytwarzanych diod poprzez połączenie cząsteczek o różnych mechanizmach emisyjnych, w 2016 roku Hatakeyama i współpracownicy zaproponowali nowy typ związków emitujących promieniowanie.* Proszę wyjaśnić o jakie mechanizmy emisyjne chodzi.
3. Strona 21 - *Dzięki takiej zmianie emitery MR-TADF charakteryzują się lepszą czystością koloru emitowanego promieniowania, chociaż są bardziej wymagającymi związkami pod kątem ich otrzymywania*. Proszę wyjaśnić sformułowanie „lepsza czystość”.
4. Strona 25 - *W związku z tym, jak ważną rolę pełni ta warstwa w całym urządzeniu, jest wiele wymagań, które powinny być spełnione, aby materiały te wydajnie pełniły swoją rolę*. Zdanie niezrozumiałe.
5. Strona 28 - *Autorzy pracy zakładają, że przyczyny należy dopatrywać się w zmianie orientacji emisyjnego momentu dipolowego przejścia*. Proszę wyjaśnić sformułowanie „zmiana orientacji emisyjnego momentu dipolowego przejścia”.
6. Strona 30 - *Przykłady części akceptorowych (22-29) i donorowych (15, 17, 30-34) zostały przedstawione na Rysunek 9*. Zdanie zostało niefortunnie sformułowane, gdyż na rysunku zostały przedstawione związki, które mogą pełnić rolę donora lub akceptora.
7. Strona 33 - *Atom boru, oddziałując z elektronami π sąsiednich układów sprzężonych poprzez swój wolny orbital p, nadaje materiałom wyjątkowe właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne*. Zdanie niezrozumiałe.
8. Strona 35 - *Kilka grup badawczych postanowiło również syntetyzować podstawowe układy typu donor-akceptor podobne do związku 44 – związki 48-54*[43–47]. Co doktorantka rozumie przez *„podobne”*?
9. Strona 42 - *Jako część donorową do tego rodzaju emisji wybrali 12*. Zdanie niezrozumiałe.
10. Strona 43 - *Ich obecność w warstwie emisyjnej zapobiega tzw. π-π stackingowi rdzeni multirezonansowych (**92**), co w konsekwencji ogranicza wygaszanie spowodowane agregacją, redukuje przesunięcie batochromowe widma emisji, zmniejsza wartości szerokości połówkowej widma emisji oraz ogranicza oddziaływania krótkiego zasięgu DET*. Proszę o wyjaśnienie sformułowania *„π-π stackingowi rdzeni multirezonansowych”*.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

11. Strona 45 - *Orientację cząsteczek materiałów emisyjnych TADF można kontrolować poprzez m.in. zmianę rozmiarów cząsteczki oraz wymuszenie jej płaskiej budowy, a także poprzez kontrolę temperatury procesu osadzania materiału na podłożu czy też wybór samej techniki wytwarzania warstw*[54]. Proszę wyjaśnić sformułowanie *„Orientację cząsteczek materiałów emisyjnych"*.
12. Strona 45 - *W konsekwencji udział transferu energii DET w układzie* ***102/104*** *został znacząco zmniejszony w całkowitym transferze energii pomiędzy hostem pomocniczym a emiterem końcowym, co poprawiło wydajność wytworzonych diod 4*. Zdanie niezrozumiałe.
13. Strona 45 - proszę wyjaśnić sformułowanie *„wartość horyzontalnej orientacji molekularnej"*
14. Strona 46 - *Na zbliżonym poziomie zachowane są również energie orbitali HOMO i LUMO dla poszczególnych serii związków, jak również przerwa energetyczna pomiędzy pierwszymi stanami wzbudzonymi*. Zdanie nie odnosi się do wcześniejszego kontekstu. Proszę doprecyzować, jaki „zbliżony poziom" jest tutaj rozważany.
15. Strona 66 - *Podczas przejścia elektronowego wzrost momentu dipolowego rozpuszczalnika, powoduje występowanie dodatniego efektu solwatochromowego*. Proszę o wyjaśnienie.
16. Strona 68 - *Wzrost tej różnicy świadczy o zmianie charakteru wewnątrzcząsteczkowych przejść elektronowych.* Proszę wyjaśnić i doprecyzować o jaką zmianę chodzi.
17. Strona 70 - *Na diagramie energetycznym są one położone wyżej, co wiąże się ze zwiększeniem właściwości elektronodonorowych części donorowej*. Proszę wyjaśnić o jaki diagram chodzi.
18. Strona 69 - *Na podstawie wyników woltamperometrii cyklicznej oraz wartości przerwy energetycznej (Eg) oszacowano wartości energii orbitali HOMO i LUMO – wyniki zebrano w tabeli 10. oraz na rysunku 40*. Proszę wyjaśnić w jaki sposób oszacowano wartości orbitali HOMO i LUMO na podstawie wyników woltamperometrii cyklicznej oraz wartości przerwy energetycznej (Eg).
19. Strona 100 - *Pomiary bezwzględnej wydajności fotoluminescencji PLQY zmierzono metodą sfery całkującej za pomocą spektrofluorometru JASCO FP-8500*. Wydajność kwantową fluorescencji wyznacza się metodą absolutną w temperaturze pokojowej stosując sferę całkującą i rozpuszczalnik jako próbkę ślepą.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Pomimo licznych zauważonych niedociągnięć, praca doktorska mgr Alicji Zielińskiej prezentuje wysoki poziom merytoryczny i stanowi istotny wkład w rozwój nauki o materiałach optoelektronicznych, szczególnie w kontekście projektowania i syntezy emiterów TADF. Należy docenić fakt, iż doktorantka otrzymała szereg związków organicznych, co niewątpliwie wiązało się ze żmudną i długotrwałą pracą laboratoryjną, a ponadto przeprowadziła szeroko zakrojoną analizę tych związków, obejmującą również badania aplikacyjne. W tym miejscu pragnę również zwrócić uwagę na dorobek naukowy pani Alicji Zielińskiej. Obejmuje on trzy prace opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, europejski patent oraz trzy zgłoszenia patentowe. Aktywność doktorantki uzupełniają liczne wystąpienia ustne i posterowe, a także odbyty staż naukowy. Warto podkreślić, iż pani Alicja Zielińska uczestniczyła w realizacji trzech projektów naukowych.

Rozprawa spełnia wymagania ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r., w części odnoszącej się do tytułu i stopni naukowych (art. 187, Dz.U. 2023, Poz. 742 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Wydziału Chemii UMK w Toruniu o dopuszczenie mgr Alicji Zielińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH