

dr hab. Damian Plażuk, prof. UŁ

Łódź, dn. 14.03.2024

Pracownia Spektroskopii Molekularnej

Katedra Chemii Organicznej

Wydział Chemii

Uniwersytet Łódzki

ul. Tamka 12

91-403 Łódź

e-mail: damian.plazuk@chemia.uni.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgra Piotra Trzaski

zatytułowanej

"Zastosowanie pochodnych sulfonylodibenzenu jako emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji"

złożonej do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Rozprawa doktorska pana mgra Piotra Trzaski została wykonana pod kierunkiem promotora dr hab. Jacka Nowaczyka, prof. UMK oraz promotora pomocniczego dr Mariusza Jana Bosiaka w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów, Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Przestawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczyła syntezy nowych związków organicznych będących pochodnymi sulfonylodibenzenu i badaniu wpływu wprowadzonych modyfikacji na właściwości luminescencyjne oraz możliwość ich zastosowania jako nowych emiterów TADF (ang. *Thermal Activated Delayed Fluorescence*) w OLED-ach (ang. *Organic Light Emitting Diode*). Poszukiwanie nowych energooszczędnych źródeł światła, ze szczególnym uwzględnieniem związków organicznych jako nowych emiterów OLED, jest niewątpliwie aktualnym i ważnym obszarem badań. Spośród wielu związków organicznych stosowanych jako emitery, szczególne znaczenie mają sulfony, np. związki będące pochodnymi difenylosulfonu. Związki takie stosowane są jako emitery wykazujące zjawisko TADF, ale mogą być także stosowane jak hosty, czyli substancje będące ośrodkiem służącym do rozproszeniu emitera celem zminimalizowania procesów związanych z wygaszaniem emisji.

Badania Doktoranta inspirowane były pracą Zhang i wsp. opublikowaną w *J. Am. Chem. Soc.* w 2012 roku. Problemem badawczym, którego rozwiązania podjął się mgr Piotr Trzaska, było zbadanie w jaki sposób na właściwości luminescencyjne emiterów o budowie DONOR-AKCEPTOR-DONOR, opartych na difenylosulfonie, wpłynie zastąpienie jednej grupy elektronodonorowej (pochodnej karbazolu) grupą elektronoakceptorową. Taki wybór tematyki przez Doktoranta świadczy o dobrym rozpoznaniu literatury i stanowi interesujący obszar badawczy.

Przedstawiona rozprawa doktorska jest rozprawą klasyczną, która powstała na podstawie poprawnie zaplanowanych i przeprowadzonych badań. W przedstawionej rozprawie brak jest informacji dotyczących opublikowania uzyskanych wyników. Analiza dostępnych baz danych wskazuje na współautorstwo Doktoranta w czterech publikacjach opublikowanych w czasopismach naukowych o uznanej renomie. Niestety mgr Piotr Trzaska nie podaje informacji dotyczących jego aktywności w prezentowaniu wyników swoich badań na konferencjach i sympozjach naukowych.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 130 stron maszynopisu i składa się z następujących rozdziałów: *Wstęp* (str. 8), *Część literaturowa* (str. 9-49), *Charakterystyka badań własnych* (str. 50-85), *Podsumowanie i wnioski* (str. 85-87), *Część eksperymentalna* (str. 88-117) oraz *Bibliografia* licząca 138 pozycji. Należy zauważyć, że Doktorant zachował właściwe proporcje między poszczególnymi rozdziałami.

W *Części literaturowej* mgr Trzaska zamieścił wybrane informacje dotyczące teoretycznych podstaw procesów fotoluminescencyjnych niezbędne do zrozumienia problemu. W tej części pracy szczególnie dokładnie opisana została fluorescencja oraz fosforescencja, jak również termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF) oraz budowa i działanie diod OLED. W części dotyczącej budowy i działania diod OLED mgr Piotr Trzaska omówił także materiały stosowane jako warstwy transportujące dziury jak i elektrony oraz materiały stanowiące warstwę emisyjną. W tej części pracy Doktorant przedstawił także procesy degradacyjne zachodzące w diodach OLED oraz szczegółowy sposób projektowania emiterów TADF. W ostatnim podrozdziale *Części literaturowej* przedstawione zostały metody syntezy sulfidów diarylowych, sulfotlenków oraz sulfonów. W rozdziale tym Doktorant skupił się jedynie na metodach, które następnie wykorzystywał w swojej pracy.

Ważnym elementem rozprawy doktorskiej jest precyzyjne określenie celu(ów) pracy. Cele te zostały sformułowane w tekście rozprawy i obejmują one następujące pozycje:

1. Wybór grupy elektronoakceptorowej.
2. Synteza i zbadanie właściwości fotofizycznych emiterów pochodnych benzonitrylu z pochodnymi karbazolu jako grupą elektronodonorową.
3. Synteza i zbadanie właściwości fotofizycznych emiterów pochodnych izoftalonitrylu zawierających karbazol i pochodne/analogi akrydyny jako grupy elektronodonorowej.
4. Synteza i zbadanie zależności struktura – właściwości fotofizyczne emiterów pochodnych benzonitrylu i 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyny jako grupy elektronodonorowej.

5. Synteza i zbadanie właściwości fotofizycznych emiterów pochodnych 1,4-bis(fenylosulfonylo)benzenu zawierających pochodne karbazolu jako grupy elektronodonorowe.
6. Zbudowanie diody OLED z wykorzystaniem opracowanego emitera.

Wyniki badań zostały omówione w rozdziale *Charakterystyka badań własnych*, w którym Doktorant przedyskutował uzyskane rezultaty. Każdy etap badań rozpoczynał się od syntezy związków, które otrzymywane były w kilku etapach począwszy od syntezy sulfidów, które następnie utleniane były do odpowiednich sulfonów. Końcowy etap syntezy polegał na przyłączeniu wybranej grupy elektronodonorowej, takiej jak karbazol, 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyna oraz ich analogi i pochodne. Następnie Autor zbadał właściwości fotofizyczne otrzymanych związków, takie jak: widma absorpcyjne UV-VIS, widma emisyjne w temperaturze pokojowej (niestety, Doktorant nie sprecyzował jaka to temperatura), widma czasowo-rozdzielcze, widma emisyjne (fluorescencja oraz fosforescencja) w temperaturze ciekłego azotu, oraz wydajności kwantowe emisji. Otrzymane emitery badano także z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej. Tak obszernie prowadzone badania pozwoliły na dokładne scharakteryzowanie kluczowych właściwości badanych emiterów. Przykładowo, otrzymane przez Doktoranta emitery o strukturze typu AKCEPTOR1-AKCEPTOR-DONOR, gdzie AKCEPTOR1 oznacza grupę 4-cyjanową, AKCEPTOR oznacza difenylosulfon, zaś DONOR to grupy 9H-karbazol-9-ilowe, będące analogiem difenylosulfonu opublikowanego przez Zhang i wsp. o budowie DONOR-AKCEPTOR-DONOR, gdzie DONOR oznacza grupę 3,6-di-tert-butylo-9H-karbazol-9-ilową, wykazywały wyższe wydajności kwantowe luminescencji niż związek referencyjny (zakres wydajności kwantowej emisji wynosił 74-90%). Otrzymane w tej serii związki nie wykazywały indukowanej termicznie opóźnionej fluorescencji TADF. Zaobserwowano jednak, że zastąpienie grupy 9H-karbazol-9-ilowej pochodną akrydyny prowadzi do emiterów wykazujących TADF z udziałem TADF w emisji w zakresie od 10 do 43% przy wydajnościach kwantowych emisji w zakresie od 15 do 58%. Otrzymany w tym etapie emiter **127** o najwyższej wydajności kwantowej fotoluminescencji oraz najwyższym udziałem TADF w emisji, został wybrany do zbudowania diody OLED. Tak zbudowana w Uniwersytecie Kyung Hee w Seulu w Korei Południowej dioda osiągnęła sprawność równą $\eta_{EQE} = 17,6\%$ przy maksymalnej luminancji 5000 cd/m^2 i domieszkowaniu 20% w DBFPO jako warstwie emisyjnej. Spośród analogów akrydyny, takich jak fenoksazyna i fenotiazyna, najlepsze właściwości fotoluminescencyjne wykazały pochodne akrydyny. Mgr Trzaska zbadał także wpływ wprowadzenia dodatkowej grupy cyjanowej (łącznie dwóch) jako podstawników elektronoakceptorowych. W tym przypadku wysokie wydajności kwantowe fotoluminescencji zaobserwowano dla pochodnych z grupą 9H-karbazol-9-ilową

(81 i 89%), wprowadzenie zaś akrydyny jako podstawnika donorowego prowadziło do związku o wydajności kwantowej ok 13%. Otrzymane w tym etapie emitery charakteryzowały się także niewielkim, kilkuprocentowym, udziałem TADF w emisji. W kolejnym etapie Doktorant postanowił zbadać zależność struktura – właściwości fotoluminescencyjne różnych izomerów emiterów pochodnych difenylosulfonu, zawierających jedną grupę cyjanową oraz jeden podstawnik 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydino-9-ilowy. W tym celu Doktorant otrzymał wszystkie możliwe izomery takich związków i zbadał ich właściwości fotoluminescencyjne. Zauważono, że kluczowy wpływ na położenie maksimum emisji ma położenie grupy cyjanowej w stosunku do grupy sulfonylowej. Dwa związki **154** i **155** wykazywały wysoką wydajność kwantową fotoluminescencji w roztworze (powyżej 60%), zaś w ciele stałym najwyższą wydajność kwantową wykazały związki **161** i **157** (75 i 82%). Wszystkie otrzymane związki okazały się emiterami TADF. W kolejnym etapie otrzymano i zbadano właściwości fotoluminescencyjne emiterów zawierających dwie grupy fenylosulfonylowe jako grupy elektronoakceptorowe oraz cztery podstawniki 9H-karbazol-9-ilowe jako grupy elektronodonorowe. Tak otrzymane związki charakteryzowały się wysokimi lub bardzo wysokimi wydajnościami kwantowymi fotoluminescencji w roztworze w toluenie (od 56 do 96%) oraz obecnością emisji TADF.

Wyniki prac badawczych zostały przedstawione z dużą starannością i szczegółowością. Badania zostały poprawnie zaplanowane i przeprowadzone, cele badawcze zostały prawidłowo zaplanowane a przeprowadzone badania stanowią przemyślaną całość.

W rozdziale *Podsumowanie i wnioski* Autor pokrótce opisuje cel prowadzonych badań oraz podsumowuje najważniejsze z uzyskanych wyników.

Pomimo dużej staranności z jaką przygotowano rozprawę doktorską, ze względu na obowiązki Recenzenta, pozwolę sobie na uwagi krytyczne.

Syntezywane związki zostały scharakteryzowane metodami spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego NMR z wykorzystaniem widm ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. Jednakże w przypadku związków nowych, oprócz analizy NMR, konieczne jest także wykonanie innych analiz, takich jak analiza elementarna, widma w podczerwieni (IR) czy analiza z wykorzystaniem spektrometrii mas (MS), tak aby w pełni scharakteryzować otrzymane związki. Brakowało mi także informacji w jaki sposób Doktorant określał czystość związków końcowych, które były następnie badane jako emitery. Na stronie 13 zamiast „pierścień cyklopentylowy” oraz „pierścień cykloheksylowy” bardziej poprawne byłoby użycie określenia „pierścień cyklopentanowy” oraz „pierścień cykloheksanowy”. Niepoprawna jest nazwa „izoftalonitryl dikarbazolu (48)” – strona 29 - w takiej sytuacji lepiej pominąć „nazwę” i pozostawić jedynie numer związku, zwłaszcza, że jest on przedstawiony na odpowiednim schemacie, w tym przypadku na Schemacie 8. Użycie

słowa „dopant” np. na stronie 17 i innych jego form (np. „dopanta”) nie jest poprawne. W języku polskim mamy odpowiednik „domieszka”. Na stronie 40 i 41 Autor wspomina o związku Flrpic, jednakże nie ujawnia jego struktury. W wykresach fotoluminescencji oś Y oznaczona jako „Intensywność emisji” nie posiada jednostki. Niefortunne jest stwierdzenie na stronie 58, „emiter **124** wykazywał maksimum emisji przesunięte o 34 nm w prawo (404 vs 438 nm)” należałoby ten fragment zapisać inaczej, np. „emiter **124** wykazywał maksimum emisji przesunięte o 34 nm w kierunku fal dłuższych (438 vs 404 nm)”. Podpis Schematu 4 znajduje się nad a nie pod odpowiednim Schematem. Poprawnym sformułowaniem jest „w widmie” (jak na stronie 53) nie zaś „na widmie” (strony 60, 74, 81). Na stronie 64 brak jednostki luminancji – powinno być cd/m^2 a jest cd^2 . W opisie widm czasowo-rozdzielczych brakuje informacji dotyczącej jaką funkcję zastosowano, aby wyznaczyć czasy życia fluorescencji. Wskazane jest, aby taka informacja znalazła się na każdym rysunku lub aby została zamieszczona w tekście rozprawy. Na stronie 72 Autor stosuje nieprawidłowo zapis „oznaczenie A” oraz „oznaczenie B” odnoszące się do Schematu 22, na którym prawidłowo stosuje zapis „warunki A” oraz „warunki B”. Na Schemacie 22 użyto zapisu „reflaks”, jednkaże poprawnym zapisem jest „ogrzewanie do wrzenia”. Rysunek 45 jest mało czytelny – grubość linii jest zbyt duża. W części *Podsumowanie i wnioski* niepoprawnym jest zapis „było wykorzystanie modyfikacji grupy sulfonylej grupą cyjanową” – takie modyfikacje nie były prowadzone. Doktorant modyfikował związek **99**, jak sam opisuje w kolejnym zdaniu, poprzez zastąpienie jednej grupy 3,6-di-tert-butylokarbazolowej grupą cyjanową – i taki zapis jest poprawny. Poprawną nazwą spektrometru NMR jest Bruker Avance nie zaś Bruker Advance – strona 88. W opisie syntez Autor używa często zamienne słowa „wymieszano” i „mieszano” – poprawnym zapisem jest „mieszano”. Czy naprawdę większość związków topiła się w punkcie?

Powyższe drobne niedociągnięcia oraz uwagi nie umniejszają jednak osiągnięć i wartości merytorycznej pracy.

Uwzględniając w ocenie merytoryczną i poznawczą wartość pracy w wymiarze naukowym oraz staranne przedstawienie jej pod względem redakcyjnym stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska mgr Piotra Trzaski całkowicie spełnia wymagania określone w art. 190 ust. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie pana mgr Piotra Trzaski do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Damian Plażuk, prof. UŁ