



Dr hab. inż. Joanna Cabaj, prof. uczelni
Instytut Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska

Wroclaw 01.02.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Welissona de Pontes Silva
Design, synthesis and investigation of the photophysical and electrochemical
properties of selected conjugated molecules belonging
to various classes of compounds

Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski
Promotor pomocniczy: dr inż. Radosław Motyka

Organiczne materiały do zastosowań optoelektronicznych są postrzegane przez innowacyjne sektory przemysłowe i elektroniczne jako surowce o wysokim potencjale użytkowym. Budzą zainteresowanie, dzięki swoim niewątpliwym zaletom pod względem przewodności elektrycznej, stabilności termicznej, kompatybilności z elastycznymi substratami, stosunkowo niskich kosztów produkcji, praktycznie nieograniczonych możliwości modyfikacji i łatwej integracji z zastosowaniami chemicznymi i biologicznymi.

Na chwilę obecną struktury przewodzące najlepiej znane są ze swoich obiecujących zastosowań w doskonalonej organice fotowoltaicznej, a także technologiach wyświetlania obrazu - diody typu OLED. Niemniej jednak układy organiczne mają wciąż pewne ograniczenia. Konwencjonalne fluorescencyjne emitery OLED korzystając tylko ze stanów singletowych, mają niewysoką wydajność kwantową diod.

Jednym ze sposobów rozwiązania problemu niskiej wydajności kwantowej urządzeń typu OLED jest zastosowanie emiterów TADF (aktywowana termicznie opóźniona fluorescencja), będących konkurencją wobec (kosztownych) emiterów fosforencyjnych (wytwarzanych na bazie metali szlachetnych – np. platyny czy irydu).

Aby poprawić jakość tych materiałów potrzebna jest pełna kontrola nad ich strukturą fizyko-chemiczną. Rozwiązań tego problemu upatruje się m.in. w projektowaniu małowielkościowych układów zawierających w łańcuchu głównym motywy typu donor-akceptor (D-A). TADF umożliwia zagospodarowanie zarówno singletowych jak i trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki w postaci wydajnej fluorescencji.

Emiter TADF jest najczęściej cząsteczką o budowie donor – akceptor (emiter ekscytonowy) lub układów (kompleksów) dwóch cząsteczek, powstających po wzbudzeniu jednej z nich (emiter ekscyplekowy). Ekscytonowe i ekscyplekowe stany wzbudzone wydają się najczęściej wykorzystywanymi stanami wzbudzonymi w urządzeniach OLED.

Donory emitera TADF stanowią najczęściej heterocykliczne struktury organiczne wyposażone w atomy azotu takie jak karbazol, difenylamina, czy fenoksazyne. Sporą różnorodność można natomiast zaobserwować w wyborze grup akceptorowych.

Główną strategią projektowania takiego emitera jest zapewnienie przestrzennego rozdzielania orbitali granicznych HOMO i LUMO. Cząsteczki o budowie D-A projektowane są w ten sposób by zawada przestrzenna zapewniała skręcenie wobec siebie układów aromatycznych. Efektem jest częściowa lub całkowita separacja HOMO i LUMO co umożliwia obniżenie przerwy energetycznej singlet-tryplet. W rezultacie zaprojektowana cząsteczka może posiadać stany singletowe i trypletowe zbliżone do siebie energetycznie, o różnicy ΔE_{S-T} mniejszej niż 0,5 eV. W praktyce im mniejsze ΔE_{S-T} tym lepiej.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



By jednak zsyntetyzować cząsteczki o oczekiwanych parametrach należy je zaprojektować przeprowadzając szczegółową analizę korelacji pomiędzy strukturą, a właściwościami danej grupy związków, co było głównym celem rozprawy doktorskiej mgr Welissona de Pontes Silva (opisanym w rozdziale *Introduction*). W obszarze zainteresowań Doktoranta oprócz zaprojektowania i syntezy było ponadto scharakteryzowanie foto-fizycznych i elektrochemicznych właściwości otrzymanych struktur.

Prezentowane w pracy doktorskiej badania dotyczyły ambipolarnych cząsteczek typu donor-akceptor (D-A) w różnych konfiguracjach tj. D-A, D-A-D, D-A-A-D. W układach tych funkcję jednostek donorowych (D) pełniły klasyczne, znane z literatury, układy takie jak - difenylamina, fenotiazyna, fenoksazyna, karbazol, pochodne akrydyny i azepiny, natomiast jednostek elektrono-akceptorowych sprzężone z nimi pierścienie pirydochinoksaliny (NQPy), naftalenbenzoimidazolu (BTNA), dichinoksaliny (DQ), difenazyny (NQ), pochodnych pirydobenzotriazolu (PyBTZ), benzopirydoimidazoloizochinoliny (PyNA), pochodnych perylenu (PDA) oraz iminowych pochodnych trifenylfosfiny (Ph_3PN).

Projektowanie struktur, synteza, badania fizykochemiczne oraz ich analiza (wspomagane modelowaniem molekularnym) obejmowały trzy fundamentalne elementy modyfikacji struktury:

- zmianę rodzaju grupy elektrono-akceptorowej przy zachowaniu stałej ilości jednostek elektrono-donorowych (D-A);
- rozbudowę ugrupowania elektrono-akceptorowego cząsteczki przy zmienionej ilości jednostek elektrono-donorowych (D-A-D);
- zwiększenie udziału jednostek elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych w łańcuchu głównym cząsteczki (D-A-A-D).

Rezultaty przeprowadzonych badań umożliwiły określenie wpływu struktury cząsteczki na jej właściwości: elektrochemiczne, foto-fizyczne oraz zrozumienie mechanizmów obserwowanych emisji (CT, LE – celem rozróżnienia mechanizmów badania prowadzono w rozpuszczalnikach o różnej polarności).

Tym samym recenzowana rozprawa doktorska poszerza i uzupełnia w interesujący sposób program badań w obszarze zastosowania emiterów TADF w technologii OLED realizowany z powodzeniem w zespole prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego, promotora rozprawy.

Przedstawiony do recenzji wydruk komputerowy rozprawy zawiera 205 stron. Wyodrębniono w nim, w klasyczny sposób, cztery kluczowe elementy: część literaturową (*Background theory*), część eksperymentalną (*Experimental part*), obszerny rozdział opisujący badania własne (3-8) oraz podsumowanie (*General conclusions*). Te części rozprawy zostały poprzedzone dwustronicowym wprowadzeniem (*Introduction*), w którym ujęto cel pracy. Rozprawa doktorska mgr Welissona de Pontes Silva kończy się spisem literatury (*References*, 154 pozycje) oraz załącznikiem z kompletem widm (*Appendices*). Warto podkreślić, że o krótki wstęp literaturowy i podsumowanie uzupełniony jest również każdy z podrozdziałów wchodzących w zakres badań własnych (3-8). Ten cenny zabieg ułatwia śledzenie licznych wyników badawczych w dość obszernym opracowaniu naukowym jakim jest niewątpliwie rozprawa doktorska mgr W. de Pontes Silva. Pracę kończy opis dorobku naukowego Doktoranta (*Students achievements*), na który składa się:

- 3 publikacje w czasopiśmie z listy JCR



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



- udział w 6 konferencjach naukowych
- jeden odbyty staż naukowy
- oraz grant PRELUDIUM 20.

W rozpoczynającym pracę wprowadzeniu (*Introduction*) Doktorant w sposób bardzo zwięzły i klarowny przedstawił wyzwania jakie stawiane są przed technologiami wyświetlania obrazu oraz niskoenergetycznymi źródłami światła. Wskazał na wyższość półprzewodników organicznych oraz diod OLED w obszarze urządzeń oświetleniowych, zwracając jednocześnie uwagę na rozwiązania problemu niskiej wydajności kwantowej OLED. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu Doktorant upatruje zastosowanie emiterów TADF (aktywowana termicznie opóźniona fluorescencja), będących konkurencją wobec (kosztownych) emiterów fosforencyjnych. W tej samej części pracy mgr W. de Pontes Silva zdefiniował cel swojej pracy wskazując, że przedstawione badania wpisują się we współczesne trendy naukowe związane z wykorzystaniem półprzewodników organicznych w różnych urządzeniach optoelektronicznych.

Przedstawiona w rozprawie część literaturowa (*Background theory*) zawiera 13 stron i stanowi kompendium wiedzy na temat właściwości, budowy, mechanizmu działania OLED oraz fenomenu emiterów typu TADF, podstaw projektowania tego typu cząsteczek, a także zjawiska emisji indukowanej agregacją (AIE). Zapoznanie się z tak przygotowaną częścią literaturową uzasadnia stwierdzenie, że Doktorant śledzi na bieżąco literaturę przedmiotu i że zrealizowane w ramach rozprawy doktorskiej badania, odpowiadają oczekiwaniom technologicznym rynku.

W części eksperymentalnej Doktorant skupił się na szczegółowym przedstawieniu procedury syntetycznej otrzymanych cząsteczek, na opisie pomiarów/analiz elektrochemicznych, foto-fizycznych oraz obliczeń teoretycznych niezbędnych przy projektowaniu planowanych struktur.

Jednak integralną częścią pracy doktorskiej mgr Welissona de Pontes Silva są dość szczegółowo opisane w rozdziałach 3-8 (46 stron) - **badania własne**.

W pracy doktorskiej mgr W. de Pontes Silva zaprezentował wyniki badań syntetycznych, elektrochemicznych, foto-fizycznych ambipolarnych π -sprzężonych układów heterocyklicznych typu D-A, D-A-D, D-A-A-D, w których rolę układów elektronodonorowych (D) pełniły difenylamina, fenotiazyna, fenoksazyne, karbazol, pochodne akrydyny i azepiny, natomiast jednostek elektrono-akceptorowych (A) sprzężone z nimi pierścienie pirydochinoksaliny (NQPy), naftalenobenzoimidazolu (BTNA), dichinoksaliny (DQ), difenazyny (NQ), pochodnych pirydobenzotriazolu (PyBTZ), benzopirydoimidazoloizochinolinoliny (PyNA), pochodnych perylenu (PDA) oraz iminowych pochodnych trifenylofosfiny (Ph_3PN).

Realizując cele i założenia pracy doktorskiej, mgr W. de Pontes Silva zaprojektował i zsyntetyzował **35 układów**, których strukturę potwierdził metodami spektroskopowymi (NMR ^1H , ^{13}C) i spektrometrycznymi (HRMS). W syntezie tych cząsteczek wykorzystał klasyczne reakcje sprzęgania krzyżowego (*cross-coupling*) typu N-C – reakcja Buchwalda-Hartwiga oraz C-C – reakcja Stille'a.

Analizowane parametry fizykochemiczne takie jak potencjał jonizacji, powinowactwo elektronowe skorelowane z poziomami energetycznymi HOMO – LUMO oraz wartością przerwy energetycznej, a także zakres absorbowanego i emitowanego promieniowania ściśle zależą od budowy cząsteczek. Czynnikiem determinującym te parametry był rodzaj,



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WKB S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



wzajemny stosunek i ułożenie względem siebie fragmentów o różnym powinowactwie elektronowym obecnych w szkieletcie cząsteczki.

Wspomniane parametry Doktorant wyznaczył za pomocą klasycznych technik elektrochemicznych (CV) oraz metod spektrometrycznych takich jak UV-Vis i fotoluminescencja (PL) – w roztworze oraz w niepolarniej matrycy polimerowej Zeonex.

Ze względu na donorowo-akceptorowy charakter, prezentowane w pracy π -sprężone cząsteczki wykazywały różne zachowania. Zmieniając układ i stosunek jednostek elektrono-donorowych względem akceptorowych Doktorant modyfikował właściwości fizykochemiczne π -sprężonych układów.

Doktorant zaobserwował, że bogate w atomy azotu akceptory elektronów jak chinoksalina w połączeniu z donorową fenotiazyną, fenoksazyną czy pochodnymi akrydyny pozwalają utworzyć układ, w którym można zaobserwować zjawisko TADF ze względu na mechanizm przeniesienia ładunku (CT). Natomiast w przypadku układów typu difenyloaminy, azepiny czy karbazolu można zaobserwować znaczące nakładanie się orbitali HOMO-LUMO, co zdecydowanie ogranicza możliwość zajścia zjawiska TADF.

Zastosowanie elektrono-akceptorowej pirydochinoksaliny w układzie D-A wydało się z kolei doskonałą strategią w syntezie cząsteczek o właściwościach TADF z możliwością kontrolowania długości emitowanej fali (w zakresie 473-607 nm) w zależności od zastosowanego donora elektronów. Jest to istotny wynik biorąc pod uwagę trudności w otrzymaniu tzw. czerwonych emiterów. Ponadto w tych układach typu donor - akceptor (różne pochodne acenaftopirydopirazyne) zaobserwowano zjawiska emisji indukowanej agregacją lub wzmocnioną emisją indukowaną agregacją (AIE/AIEE).

W przypadku struktur D-A-D bazujących na perylenie (PTA, PDA) obserwowana duża stabilność elektrochemiczna cząsteczki oraz zdolność jej do absorpcji w zakresie światła widzialnego, pozwalają przypuszczać o przydatności układu w urządzeniach typu OPV.

Połączenie asymetrycznego naftalenobenzoimidazolu (BTNA) z różnymi donorami oraz dodatkowo łącznikiem (aromatyczny π -spacer) pomiędzy strukturą donora i akceptora (D- π -A- π -D), okazało się korzystne celem poprawy fotoluminescencyjnych właściwości struktur porównując je do układów typu D-A-D. Również wprowadzenie pierścienia fenotiazyny w pozycji *meta* struktury pirydynobenzotriazolu dowiodło, że położenie donora w strukturze regioizomeru ma wpływ na właściwości TADF cząsteczki. Podobne obserwacje dotyczyły układu D-A, w którym donorem elektronów była akrydyna.

Ponadto, Doktorant stwierdził, że dichinoksalina i difenazyna w układzie D-A-A-D z różnymi donorami mogą być interesującymi przykładami związków, w grupie których można spodziewać się właściwości TADF ponadto można tam zaobserwować wyraźnego wzrostu intensywności fotoluminescencyjnych szczególnie w obecności (jako donora) fenotiazyny, fenoksazyny lub akrydyny. Natomiast układy zsyntetyzowane na bazie iminowej pochodnej trifenylfosfiny (Ph_3PN) wykazały charakter wzmocnionej emisji indukowanej agregacją (AIEE).

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska jednoznacznie dowodzi, że Doktorant posiada doświadczenie i umiejętności niezbędne w pracy badawczej. Potrafi rozwiązywać problemy oraz w sposób krytyczny analizować otrzymane wyniki. Należy tutaj podkreślić również umiejętność Doktoranta do korzystania z sugestii wynikających z metod obliczeniowych. Dostęp do komputerów oraz właściwego oprogramowania ułatwia generowanie danych teoretycznych, jednak w sposób proporcjonalny powinien też wzrastać krytycyzm związany z oceną otrzymanych wyników, to ważna umiejętność,



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



która zaobserwowałam czytając pracę doktorską mgr Welissona de Pontes Silva.

Chciałabym również podkreślić interdyscyplinarny charakter eksperymentów **syntetycznych**, fizykochemicznych, obliczeń teoretycznych. Dzięki tego typu badaniom rosną szanse na wykorzystanie „organicznej elektroniki” w nowoczesnych technologiach.

Widocznym efektem tego typu prac są w czasopismach o wysokim stopniu rozpoznawalności naukowej (3), udział Doktoranta w konferencjach naukowych oraz umiejętność zdobycia dofinansowania do badań (m.in. PRELUDIUM 20). Świadczy to niewątpliwie o oryginalności i wartości naukowej prowadzonych prac badawczych. Materiał ten przekonuje mnie, że Doktorant posiada wiedzę i umiejętności niezbędne dla uzyskania stopnia doktora.

Rozprawa doktorska mgr Welissona de Pontes Silva jest dość obszerna, merytorycznie i edytorsko została przygotowana starannie. Jednak w trakcie jej lektury nasunęły mi się pewne uwagi i wątpliwości, którymi podzielę się, co wynika z przywileju i obowiązku recenzenta.

W mojej opinii, w pracy brak uporządkowanego podsumowania, w którym Doktorant w sposób klarowny (choćby tabelarycznie) zebrałaby wyniki zgodnie z zastosowanymi zmiennymi (różne motywy donorowe, akceptorowe, symetryczność i jej brak). Wnioski, które kończą rozprawę są dość syntetyczne ale i trochę chaotyczne. Praca jest obszerna, jeśli chodzi o mnogość zsyntetyzowanych i zbadanych struktur oraz ilość zastosowanych zmiennych i bez tego typu uporządkowanego podsumowania, trudna do analizy.

Chciałabym również zwrócić uwagę na brak zakresu przesunięć chemicznych w multiplecie niektórych związków, np. PTE-PTZ, PTE-PXZ, PDA-PTZ. Proszę by Doktorant wyjaśnił z czego wynika podanie opisu widma ^1H NMR zmierzonego w dwóch rozpuszczalnikach dla jednego związku (DQ-PTZ) – w dysertacji brakuje takiego komentarza. Ponadto na stronie 110 w opisie widma ^1H NMR pojawiła się wartość przesunięcia 16.49 ppm.

Powyższe uwagi nie zmieniają jednak mojej bardzo dobrej opinii o pracy doktorskiej mgr Welissona de Pontes Silva. Realizacja interdyscyplinarnego projektu badawczego oraz potężnej pracy syntetycznej, a także redakcja rozprawy dowodzi, że Doktorant jest wykształconym naukowcem, zdolnym do rozwiązywania zadań badawczych przy wykorzystaniu literatury, dostępnych technik spektro-analitycznych związanych z badaniami nad wykorzystaniem nowych układów heterocyklicznych w elektronice molekularnej oraz realizacji i interpretacji obliczeń teoretycznych.

Jestem w pełni przekonana, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 roku – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2018 poz. 1668) wraz z późniejszymi zmianami. Pozwala mi to wystąpić, z pełnym przekonaniem, z wnioskiem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr Welissona de Pontes Silva do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Yasmina Gabaj



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434