

Recenzja rozprawy doktorskiej **Nicolasa Oliveira Decarli**

“Analysis of the interactions in donor-acceptor compounds and their application in organic light-emitting diodes (OLEDs)”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Przemysław Daty oraz pod opieką dr. inż. Piotra Pandera.

Jednym z najważniejszych współczesnych celów na styku chemii i fizyki jest opracowanie nowych materiałów, które mogą w sposób kontrolowany i przewidywalny oddziaływać ze światłem. Dlatego związki chemiczne wykazujące specyficzne właściwości fotoaktywne w roztworze lub w ciele stałym znajdują olbrzymie zastosowanie w szeregu dziedzin takich jak optoelektronika, medycyna, chemia materiałowa, optyka nieliniowa, biologia, urządzenia logiczne, fotokataliza i chemia analityczna. Kluczowym elementem projektowania nowych układów fotoaktywnych jest zrozumienie podstawowych relacji pomiędzy strukturą tych związków oraz ich właściwościami fotofizycznymi. Należy podkreślić, że termin *struktura* nie odnosi się wyłącznie do zdefiniowanych połączeń chemicznych pomiędzy atomami, ale obejmuje także efekty związane z konformacją molekuly, jej labilnością i interakcjami z otoczeniem. Wszystkie te aspekty należy brać pod uwagę przy projektowaniu nowych materiałów o pożądanych właściwościach fotofizycznych.

Prezentowana rozprawa doktorska wpisuje się w aktualne trendy poszukiwania nowych wielofunkcyjnych związków fotoaktywnych. Głównym celem pracy było zrozumienie, w jaki sposób specyficzne właściwości fotoaktywne, takie jak termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF), fosforescencja w temperaturze pokojowej (RTP), emisja indukowana agregacją (AIE), anihilacja trypletów (TTA) mogą być kontrolowane za pomocą struktury materiału zarówno na poziomie molekularnym, jak i poprzez wpływ czynników zewnętrznych. Jako obiekt swoich badań Autor wybrał cztery grupy związków o architekturze typu donor-akceptor (D-A, D2-A oraz D3-A) opartych na rdzeniach [1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydyny

(PyBTA), acenaftopirydo[2,3,-b]pirazyny (**NQPy**), tris([1,2,4]triazolo)[1,3,5]triazyny (**TTT**) oraz dibenzo[a,j]fenazyny. Jednostki akceptorowe zostały sparowane z typowymi donorami takimi jak difenyloanilina, fenotiazyna, fenoksazyna, karbazol czy akrydyna. W sumie przeanalizowano 25 różnych związków chemicznych stosując spektroskopię absorpcyjną i emisyjną UV-Vis, woltamperometrię cykliczną oraz nowoczesne metody czasowo-rozdzielczej spektroskopii fotoluminescencyjnej. Pomiary spektrofluorymetryczne wykonano dla próbek w roztworach oraz w matrycach polimerowych Zeonex i CBP. Wybrane związki zostały również przebadane pod kątem możliwości ich zastosowywania w roli fotouczulaczy tlenu singletowego. Wszystkie badane związki zostały następnie przetestowane jako emitery diod OLED.

Rozprawa doktorska została podzielona na kilka rozdziałów według ogólnie przyjętego schematu. Są to kolejno abstrakt, wprowadzenie literaturowe, metodologia pomiarów, spis badanych związków, dyskusja własna oraz podsumowanie. Praca została napisana w języku angielskim. Jest ona zrozumiała dla czytelnika. Część literaturową przygotowano w oparciu o 117 publikacji naukowych, z których większość ukazała się w czołowych czasopismach świata w ciągu ostatnich 5 lat. Cytowane publikacje są ściśle powiązane z tematyką pracy.

W rozdziale badań własnych Autor kolejno omawia wyniki przeprowadzonych przez siebie badań dla czterech głównych grup związków. Pierwszą grupę stanowią pochodne [1.2.3]triazolo[4,5-b]pirydyny. Autor analizuje 3 izomery różniące się pozycją grupy metylowej w pierścieniu triazolu. Połączenie tych trzech rdzeni z trzema różnymi donorami (difeniloaniliną, fenoksazyną i fenotiazyną) dało sumarycznie 9 nowych struktur o architekturze typu donor-akceptor. Związki te następnie przebadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej, spektroskopii UV-Vis oraz czasowo-rozdzielczej spektroskopii emisyjnej wykorzystując spektrofluorometr wyposażony w detektor iCCD oraz kriostat. W przedstawionych badaniach Autor wykazuje istotny wpływ budowy części donora oraz akceptora na właściwości fotofizyczne związku. Dalsza kontrola nad zachowaniem układu jest możliwa poprzez odpowiedni dobór materiału matrycy. Dla przykładu Autor wykazał że układy zawierających donory fenotiazynę oraz fenoksazynę są wydajnymi emiterami TADF ze względu na niską wartość ΔE_{ST} , z kolei w pochodnych difenyloaniliny różnica energii pomiędzy stanami S_1 i T_1 jest znacząca, w związku z czym układy te jedynie wykazywały fosforescencję w temperaturze pokojowej.

W kolejnym podrozdziale Autor przedstawia wyniki badań przeprowadzonych dla układów fotoaktywnych opartych na rdzeniu acenaftopirydo[2,3,-b]pirazyny. Część

akceptorowa została połączona z 8 donorami o zróżnicowanych właściwościach elektronodonorowych. W ten sposób otrzymano grupę związków o szerokim spektrum wartości ΔE_{ST} , co umożliwiło obserwację zarówno efektów TADF jak i TTA czy RTP. Należy zaznaczyć że zmiany tych właściwości pomiędzy kolejnymi układami mają charakter ciągły, co wskazuje że mechanizmy zachodzących procesów mają w gruncie rzeczy to samo źródło, a finalnym los stanu wzbudzonego określony prawdopodobieństwem jego przejścia do innego stanu może być do pewnego stopnia kontrolowany manipulując strukturą elektronową cząsteczki oraz jej otoczeniem chemicznym. Na przykład układy NQPy z silnymi donorami PTZ, PTX, DMAC i DPAC mogą być wykorzystane w roli wydajnych emiterów TADF. W pozostałych układach wartość ΔE_{ST} jest znacznie większa, co utrudnia RISC i dlatego układy te wykazują zachowanie RTP, chociaż w matrycy CBP obserwuje się podwójną luminescencję związaną z procesami TTA oraz RTP. Z kolei pochodna NQPYy-DPA wykazuje zarówno emisję opóźnioną TADF jak i fosforescencję RTP. Ponadto w badanej grupie często obserwuje się emisję indukowaną agregacją. Badania czasowo-rozdzielcze dla zawiesin związków w mieszaninach THF/woda wykazały występowanie opóźnionej fluorescencji w agregatach, co wskazuje, że TADF nie jest wygaszany przez cząsteczki tlenu. Zatem układy te mogą być stosowane w układach zawierających tlen, co otwiera możliwość ich wykorzystania w obrazowaniu medycznym czy terapii fotodynamicznej. Ponadto Autor zwrócił uwagę, że wyniki eksperymentów AIE mogą być w niektórych przypadkach niepoprawnie interpretowane, gdyż emisja ze stanów CT jest zwykle silnie wygaszana w polarnych rozpuszczalnikach. W takich przypadkach indukcja emisji niekoniecznie jest wyłącznym efektem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami fluorofora oraz związanym z tym usztywnieniem konformacji molekuly w agregacie, a może być również wynikiem desolvatacji cząsteczek rozpuszczalnika z otoczenia fluorofora. Zgadzam się z Autorem, że efekt AIE należy rozpatrywać w szerszym kontekście biorąc np. pod uwagę efekty oddziaływań układu z rozpuszczalnikiem. Jednak pojawia się tutaj pytanie, dlaczego stany CT nie są wygaszane przez wysoce polarne otoczenie molekuly w ciele stałym? Moim zdaniem analiza struktury kryształu w połączeniu z metodami krystalografii kwantowej dałaby głębszy wgląd w te efekty.

Kolejną interesującą grupą emiterów TADF są układy oparte na bazie tris([1,2,4]triazolo)[1,3,5]triazyny. Autor połączył akceptor TTT z fenotiazyną lub jej metylową pochodną, tworząc sumarycznie trzy różne związki fotoaktywne. Dwa z tych układów wykazują silny efekt AIE, co otwiera drogę do ich potencjalnego zastosowania w niedomieszkowanych diodach OLED. Dalsze badania fotoluminescencji czasowo-rozdzielczej

wykazały, że nawet pozornie niewielka modyfikacja struktury (np. wprowadzenie grupy metylowej w pobliżu połączenia pomiędzy częścią donora i akceptora) może mieć istotny wpływ na właściwości fotofizyczne tych związków. Co ciekawe, czasowo-rozdzielcze widma emisyjne filmów w Zeonex i CBP domieszkowanych TTT-PTZ zarejestrowane kamerą iCCD ujawniły ciekawy efekt batochromowego przesuwania się pasma emisji PF. Jednocześnie opóźniona fluorescencja dla filmów w matrycach Zeonex ulega przesunięciu hipsochromowemu, zaś w matrycy CBP nie obserwuje się już tego typu zmian. Autor tłumaczy ten efekt istnieniem różnych konformerów TTT-PTZ, jednak moim zdaniem otrzymane wyniki są niejednoznaczne. Opóźniona emisja tylko z jednego konformera w matrycy CBP przy jednoczesnej efektywnej emisji wszystkich form związku w matrycy Zeonex wydaje się raczej mało prawdopodobna. Przypuszczam, że wszystkie konformery są emisyjne zarówno w Zeonexie, jak i matrycy CBP (PF+DF), a zaobserwowane zjawisko można przypisać efektom oddziaływań gość-gospodarz, które indukują relaksację geometrii stanów wzbudzonych na różne sposoby dla Zeonexu i CBP (np. w CBP wszystkie konformery relaksują się do tej samej formy po wzbudzeniu). Alternatywnie, relaksacja geometrii stanu wzbudzonego jest silnie utrudniona w matrycy, w związku z czym emisja następuje z wyższego stanu wibracyjnego. Zaznaczam, że geneza tego ciekawego efektu nie jest jasna i nie spodziewam się dodatkowych wyjaśnień w tym temacie w trakcie obrony.

Ostatnia część rozprawy doktorskiej poświęcona jest emiterom typu donor-akceptor-donor opartym na akceptorze dibenzo[a,j]fenazyny połączonym z trzema donorami pochodnej dihydrofenazasiliny różniącymi się sposobem podstawienia atomu krzemu. Dodatkowo Autor rozważył dwa typy regioizomerów, tj. (2,12) i (3,11). Otrzymane związki wykazywały interesujące właściwości fotofizyczne, w tym TADF, RTP i kombinacje efektów RTP+TADF. Autor wykazał, że na właściwości fotofizyczne tych układów największy wpływ ma położenie donorów, natomiast sposób funkcjonalizacji atomu krzemu odgrywa mniejszą rolę. Poza tym na proces emisji istotny wpływ ma również dobór materiału matrycy. Zatem połączenie tych dwóch czynników pozwala na płynne przejście z TADF na RTP.

W ostatniej fazie pracy Autor wykazał możliwość zastosowania badanych związków w konstrukcji prototypowych diod OLED. Uzyskane wartości EQE były bardzo wysokie i dla wybranych urządzeń sięgały nawet 16%. W tym miejscu należy podkreślić, że warstwy emitujące zostały wytworzone przy użyciu techniki powlekania obrotowego (spin-coating), która stanowi alternatywę dla bardziej kosztownej metody naparowywania próżniowego. Pomimo że warstwy emisyjne otrzymywane technikami roztworowymi charakteryzują się na

ogół gorszymi parametrami zewnętrznej wydajności kwantowej diody, metody te są uważane za bardziej obiecujące w kontekście masowej produkcji.

Mam kilka ogólnych uwag oraz komentarzy:

1. Jak rozumiem Autor nie wykonywał obliczeń teoretycznych. Niemniej jednak mile widziane byłoby wsparcie wyników rezultatami obliczeń teoretycznych – przynajmniej w tym najbardziej podstawowym zakresie (np. przedstawiając rozkład orbitali granicznych czy energie wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych).
2. Podobnie jak w przypadku uwagi pierwszej, dyskusja struktur molekularnych (uzyskanych na drodze eksperymentalnej metodami dyfrakcji rentgenowskiej bądź z obliczeń teoretycznych) byłaby pomocna w analizie danych spektroskopowych. Na przykład w układzie JAP-Si-3 bliskość dwóch jednostek donorowych prowadzi do ich sporej zawady przestrzennej. W jaki sposób geometria molekularna i ewentualne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe wpływają na właściwości fotofizyczne tego związku?
3. Emitery zawierające fragment fenotiazyny wykazywały interesujące właściwości emisyjne, które Autor przypisał istnieniu dwóch różnych konformacji ugrupowania donora, co w efekcie prowadziło do powstania dwóch odrębnych pasm emisji. Jednakże, moim zdaniem, geneza tego efektu nie została do końca wyjaśniona. Jakie są względne energie konformerów i jaka jest bariera energetyczna procesu izomeryzacji? Czy konformery są widoczne na widmach NMR? Czy autor może przypisać pasma emisji do poszczególnych konformerów? Autor twierdzi, że w bardziej polarnym rozpuszczalniku pasmo CT o niższej energii staje się nieemisyjne, jednak moim zdaniem można to przypisać także mniejszej stabilności jednego z konformerów w tym rozpuszczalniku.
4. Jaka jest stabilność termiczna badanych związków?

W pracy pojawiają się drobne błędy językowe oraz literówki. Z obowiązku recenzenta wymieniam kilka z nich:

-Strona 54. “The core after methylation showa a ...”

-Strona 60. “Figure 35f and Error! Reference source not found”.

-Rysunek 51 i 52. Oznaczenia a,b,c... nie zostały opisane w podpisie ryzunków.

-Strona 59. Pasma absorpcyjne są niemal niewidoczne na załączonych widmach.

-Strona 106: Zdanie "Here, the molecules (...) heterogeneity of the." zostało ucięte.

-Strona 123: "JAP-Si-1 is displays"

Wszystkie te uwagi mają drugorzędne znaczenie i nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

Podsumowując, zaprezentowana rozprawa doktorska jest dziełem o istotnych walorach poznawczych oraz aplikacyjnych. Cel przedstawionej pracy został jasno określony, wszystkie eksperymenty zostały prawidłowo przeprowadzone. Na ich podstawie zostały wyciągnięte prawidłowe wnioski. Autor nadał szerszy kontekst swoim badaniom, podkreślając znaczenie różnych czynników związanych z budową związku oraz jego otoczeniem chemicznym, które w sposób kluczowy wpływają na jego właściwości fotofizyczne. Zaprezentowane wyniki mają charakter oryginalny i w znaczący sposób poszerzają wiedzę w zakresie badań nad multifunkcjonalnymi związkami fotoaktywnymi i ich zastosowaniem w optoelektronice, medycynie i szeroko pojętej chemii materiałowej. Na podstawie uzyskanych wyników ukazały się już dwa artykuły naukowe opublikowane w czasopiśmie *Journal of Material Chemistry C*, a dwa inne artykuły ukaza się wkrótce, jestem przekonany że również będą opublikowane w znakomitych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Biorąc pod uwagę powyższe argumenty, przedstawiona przez Pana Nicolasa Oliveira Decarli rozprawa doktorska pt. „Analysis of the interactions in donor-acceptor compounds and their application in organic light-emitting diodes (OLEDs)” spełnia wszystkie warunki niezbędne do nadania stopnia naukowego doktora stawiane przez *ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U. z 2003 r., nr 65, poz 595 z późn. zm.) oraz *ustawę z dnia 20 lipca 2018 r “Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”* (tekst jednolity: Dz.U. 2022 r., poz. 574 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Pana Nicolasa Oliveira Decarli do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Dunik