



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
dr hab. inż. Piotr Bujak

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: pbujak@ch.pw.edu.pl



Warszawa, 29 maj 2019

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Marka Matusska

*„Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem fluorenylowym oraz karbazylowym:
synteza i właściwości fotofizyczne”*

Od pojawienia się pierwszych prac dotyczących możliwości otrzymania związków organicznych o metalicznym lub półprzewodnikowym przewodnictwie elektrycznym minęło już prawie 50 lat. W tym okresie zaprojektowano i otrzymano olbrzymią liczbę małowymiarowych i wielkowymiarowych związków organicznych, które z różnym powodzeniem testowano w urządzeniach elektronicznych i elektrochemicznych różnego typu, wykorzystując nie tylko ich właściwości transportowe (przezroczyste warstwy przewodzące, organiczne tranzystory polowe) ale również ich właściwości elektroluminescencyjne (organiczne diody świecące), efektywną konwersję energii (ogniwa fotowoltaiczne) czy wreszcie ich właściwości elektrochemiczne (superkondensatory, urządzenia elektrochromowe). Zebranie tak obszernego materiału badawczego, dotyczącego nie tylko syntezy ale również określenia właściwości fizykochemicznych stosowanych materiałów organicznych oraz wyznaczenie parametrów testowych urządzeń, skłoniło w ostatnich latach badaczy do przeprowadzenia głębokiej analizy pozwalającej na mniej lub bardziej precyzyjne wyznaczenie kierunków dalszych badań w tej dziedzinie nauki będącej połączeniem klasycznej chemii z inżynierią materiałową i elektroniką. Analizując wyniki badań dostępne w literaturze oraz rozwój najnowszych technologii związanych z elektroniką można stwierdzić, że jedynie w przypadku diod elektroluminescencyjnych materiały organiczne mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych elektroluminoforów nieorganicznych. Nie należy również zapominać, że w omawianym okresie, te ostatnie również podlegały rozwojowi technologicznemu. W tym kontekście główny cel badań, stanowiący podstawę pracy doktorskiej Pana Marka Matusska i związany z projektowaniem oraz otrzymaniem nowych organicznych materiałów luminescencyjnych uważam za zgodny z najnowszymi trendami współczesnej chemii

materiałów. Również wybór struktury fluorenu i karbazolu jako jednostek budulcowych otrzymywanych związków uważam za trafny i dobrze uzasadniony, biorąc pod uwagę dostępne dane literaturowe.

Część literaturowa pracy została podzielona na kilka niezależnych rozdziałów, w których kolejno autor omówił organiczne diody emitujące światło, przedstawił szczegółową charakterystykę wybranych przez Niego jednostek strukturalnych tzn. fluorenu, karbazolu, antracenu, perylenodiimidu oraz dokonał analizy możliwości wykorzystania reakcji sprzęgania Sonogashiry w syntezie organicznych materiałów elektroaktywnych. W rozdziale poświęconym charakterystyce organicznych diod emitujących światło omówił najważniejsze zagadnienia dotyczące budowy i podstawowych parametrów tego typu urządzeń. Ważna część tego rozdziału poświęcona jest omówieniu procesu fluorescencji i fosforescencji. Brakuje w tej części wyraźnego wskazania ograniczenia procesu fluorescencji wynikającego z emisji wywołanej przez rekombinacje ekscytonów singletowych gdzie tworzenie stanów tripletowych jest zabronione, co prowadzi do maksymalnych wydajności urządzeń nieprzekraczającej 25%. Omówienie tego zagadnienia jest szczególnie istotne ze względu na najnowsze trendy badawcze, związane z poszukiwaniem związków organicznych, dla których wykorzystanie termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF, *Thermally Activated Delayed Fluorescence*) pozwala teoretycznie zwiększyć wydajność urządzeń nawet do 100%. Przeprowadzona w następnych rozdziałach charakterystyka wybranych jednostek strukturalnych została przeprowadzona bardzo dokładnie, Autor podał bowiem liczne przykłady ich pochodnych oraz omówił ich najważniejsze zastosowania. Szczególnie w zakresie możliwości otrzymywania niesymetrycznych monohalogenopochodnych i symetrycznych dihalogenopochodnych tych związków, przedstawiona rozprawa może stanowić pouczające źródło informacji dla osób syntezujących popularne w elektronice organicznej układy donorowo-akceptorowe. Ostatni rozdział części literaturowej został poświęcony reakcji sprzęgania Sonogashiry. Ta część została przygotowana szczególnie skrupulatnie i może stanowić zwarty przewodnik wykorzystania tej reakcji w syntezie organicznej, szczególnie w przypadku materiałów organicznych, dla których ten typ reakcji sprzęgania nie był do tej pory stosowany w szerokim zakresie. Istotną zaletą reakcji sprzęgania Sonogashiry jest możliwość wykorzystania prostego łącznika acetylenowego zapewniającego uzyskanie sprzężenia do połączenia złożonych struktur przede wszystkim donorowo-akceptorowych. Ponadto obecność potrójnego wiązania pozwala na prowadzenie dalszych modyfikacji struktury poprzez wykorzystanie reakcji cykloaddycji.

W trakcie prowadzonych badań Pan Marek Matussek otrzymał 86 związków, w tym 53 to półprodukty, które następnie zostały wykorzystane do otrzymania 33 związków docelowych. Dla wszystkich otrzymanych związków zostały zarejestrowane widma ^1H i ^{13}C NMR, natomiast dla większości, w tym wszystkich związków docelowych, również widma HR-MS. Uzyskane dane spektroskopowe zostały przedstawione w części eksperymentalnej pracy. Otrzymanie tak obszernej grupy związków musiało wiązać się z wieloma miesiącami spędzonymi w laboratorium. Uzyskanie w okresie wykonywania pracy doktorskiej umiejętności dotyczące preparatyki związków organicznych można zaliczyć do najważniejszych osiągnięć realizowanego doktoratu, tym bardziej że zdobyte doświadczenie to nie podlega tak popularnej dzisiaj ocenie bibliometrycznej. Szczególnie w zakresie preparatyki produktów pośrednich, takich jak monohalogenopochodne i dihalogenopochodne, praca może być właściwie doceniona jedynie przez badaczy borykających z podobnymi problemami na co dzień.

Otrzymane związki docelowe ze względu na budowę zostały przypisane do 8 klas, wśród których 3 klasy reprezentują typowe struktury symetryczne, dipodstawione pochodne acetyleny, 1,3-butadienu, antracenu. Do 5 klas przypisano struktury typowo niesymetryczne, wśród których można wyróżnić wspólne motywy strukturalne, pozwalające badać w szerokim kontekście przede wszystkim wpływ dwóch czynników związanych z budową związków docelowych na ich właściwości fizykochemiczne. Po pierwsze, przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie wpływu jednostki karbazolu i *N,N*-difenylaminy, przyłączonych w tej samej pozycji do struktury fluorenu, na właściwości otrzymanych związków. Po drugie, pozwoliły również na porównanie wpływu różnej orientacji jednostki karbazolu względem struktury fluorenu na właściwości otrzymanych pochodnych. Biorąc pod uwagę różnorodność otrzymanych układów, wymienione przeze mnie przypadki to tylko przykłady najbardziej interesujące ze względu na badanie tych efektów w szerokim zakresie. Bazując na tak obszernej grupie związków można dokonać szeregu innych porównań wpływu ich struktury na właściwości fizykochemiczne.

Obszerny rozdział pracy został poświęcony badaniom trwałości termicznej oraz analizie przemian fazowych wszystkich związków docelowych. Doktorant wykorzystał tu analizę termogravimetryczną (TGA) oraz skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Otrzymane pochodne charakteryzowały się dość dobrą stabilnością termiczną. Temperatura początku rozkładu we wszystkich przypadkach była wyższa niż 200 °C. Ponadto porównując w tym kontekście strukturę otrzymanych pochodnych okazało się, że dipodstawione pochodne

acetyleny w porównaniu do odpowiednich pochodnych zawierających łącznik 1,3-butadienu charakteryzują się wyższym progiem stabilności termicznej o około 50 °C.

W ostatnim rozdziale pracy Pan Marek Matussek przedstawił wyniki badań dotyczące określenia podstawowych właściwości optycznych. Dla otrzymanych próbek wszystkich związków docelowych (w formie roztworów w chlorku metylenu) zarejestrował widma absorpcyjne i widma emisji oraz na ich podstawie określił wartości przesunięć Stokesa. Otrzymane pochodne charakteryzowały się emisją w zakresie od 250 do 700 nm. Wyniki przeprowadzonych badań dla wszystkich pochodnych zostały zebrane w tabelach. To bardzo duża liczba danych, należy jednak zwrócić uwagę na brak wydajności kwantowych, których wyznaczenie, przynajmniej dla kilku najciekawszych pochodnych, byłoby korzystnym dopełnieniem badań przeprowadzonych na tym etapie. Najważniejsza analiza, dotycząca powiązania struktury otrzymanych związków z ich właściwościami spektroskopowymi, przeprowadzona porównawczo w obrębie rozpatrywanych klas, oparta została na odpowiednio dobranych zestawieniach widm absorpcyjnych i emisyjnych. Analizując strukturę otrzymanych pochodnych w szerszym zakresie oraz wychodząc poza zaproponowany podział na klasy, można zaobserwować silny wpływ jednostek *N,N*-difenylaminy na przesunięcie batochromowe piku emisji, co w przypadku odpowiedniej pochodnej perylenodiimidu przyniosło emisję w zakresie światła czerwonego (657 nm). Ważnym uzupełnieniem tego rozdziału i rozdziału poświęconego podsumowaniu wyników badań byłoby porównanie właściwości wybranych otrzymanych związków ze znanymi w literaturze luminoforami testowanymi z powodzeniem w organicznych diodach elektroluminescencyjnych.

Podsumowując, wysoko oceniam przedstawioną pracę doktorską, przede wszystkim ze względu na staranny dobór otrzymanych związków w powiązaniu z opracowaniem odpowiednich dla każdego przypadku metod preparatywnych, a także ze względu na ich szczegółową charakterystykę, która stanowić może podstawę do dalszych, bardziej zaawansowanych technologicznie badań. Sugerowałbym Panu Markowi Matusskowi wykorzystanie uzyskanych materiałów organicznych jako składników warstwy aktywnej w testowych diodach elektroluminescencyjnych. Nie stanowi to chyba zbyt dużej bariery, skoro badania takie w części zostały już przeprowadzone, o czym świadczą opublikowane prace Doktoranta. Ponadto mam nadzieję, że Pan Marek Matussek wykorzysta swoje doświadczenie związane z projektowaniem i syntezą w dalszych badaniach związanych z poszukiwaniem nowych luminoforów, w tym luminoforów wykazujących efekt termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji.

Dorobek publikacyjny Pana Marka Matusska jest ponadprzeciętny, jest On bowiem współautorem 17 publikacji, w tym 4 artykułów prezentujących wyniki badań zebrane w pracy doktorskiej. W jednym z artykułów jest pierwszym autorem, także w jednym - autorem korespondującym.

Praca doktorska mgr. Marka Matusska wnosi duży wkład do wiedzy o metodach otrzymywania organicznych materiałów luminescencyjnych, ważnym jej elementem jest otrzymanie dużej grupy logicznie zaprojektowanych związków, dla których Doktorant przeprowadził pełną charakterystykę strukturalną i podstawową analizę właściwości optycznych. Niektóre z otrzymanych wyników stanowią punkt wyjścia do dalszych badań o charakterze materiałowym i bardziej technologicznych.

Stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Marka Matusska do dalszych etapów przewodu mającego na celu przyznanie stopnia naukowego doktora. Biorąc pod uwagę wysoką jakość pracy doktorskiej przedstawionej przez doktoranta oraz fakt, że wyniki tam przedstawione były podstawą 4 publikacji w cenionych czasopismach naukowych, stawiam również wniosek o wyróżnienie rozprawy.

Piotr Bujak