



prof. dr hab. Irena Kulszewicz-Bajer

Warszawa, 6.08.2019 r.

Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Soni Kotowicz zatytułowanej

Otrzymanie i badania fizykochemiczne związków z układami wiązań π -sprzężonych projektowanych do potencjalnych zastosowań w organicznej elektronice

W ciągu ostatnich 20 lat obserwujemy niezwykle intensywny rozwój technologii, zwłaszcza w dziedzinie elektroniki i telekomunikacji. Szybkie pamięci terabajtowe, i-fony, telewizory z ekranami OLEDowymi stały się naszą codziennością. Konieczność stałego usprawniania dotychczasowych urządzeń i poszukiwania nowych rozwiązań stymuluje też zainteresowania nowymi materiałami, mogącymi charakteryzować się nowymi właściwościami jak na przykład rozpuszczalność, elastyczność, mała gęstość i które mogą zastąpić konwencjonalne półprzewodniki. Powstała więc nowa dziedzina zwana "elektroniką molekularną" zajmująca się syntezą i badaniem właściwości fizycznych związków organicznych o charakterze półprzewodnikowym, które mogłyby być zastosowane w urządzeniach elektronicznych. Szczególną uwagę skupiają związki organiczne, które mogą być stosowane w diodach elektroluminescencyjnych ze względu na coraz powszechniejsze użycie luminoforów organicznych w urządzeniach komercyjnych. Chociaż doniesienia literaturowe związane z tą klasą związków są niezwykle bogate i wykazują dynamiczny wzrost, nie wszystkie kryteria związane z budową chemiczną i właściwościami fizykochemicznymi są w pełni poznane. Dlatego też tematyka podjęta przez panią mgr Kotowicz, dotycząca badania wpływu struktury chemicznej związków organicznych na ich właściwości, wpisuje się doskonale w ten niezwykle istotny nurt poszukiwań.

Mgr Sonia Kotowicz wykonywała pracę doktorską w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak, wybitnej specjalistki w dziedzinie syntezy i badania materiałów organicznych stosowanych w elektronice molekularnej. Przedmiot badań prowadzonych przez panią mgr Kotowicz jest nowatorski i całkowicie spełnia warunek oryginalności naukowej stawiany pracom doktorskim.

Celem pracy doktorskiej pani mgr Kotowicz była synteza przetwarzalnych związków małowartościowych z układami wiązań sprzężonych oraz poznanie wpływu wybranych elementów strukturalnych na właściwości fizykochemiczne, zwłaszcza właściwości optyczne.

Ze względu na bardzo bogatą literaturę dotyczącą badań półprzewodników organicznych Doktorantka skupiła się na opisie syntezy i właściwości fizykochemicznych związków stosowanych w diodach elektroluminescencyjnych jako składniki warstwy emisyjnej. Opisała zasadę działania diody typu OLED oraz kolejno omówiła doniesienia literaturowe poświęcone związkom analogicznym do badanych przez Nią. Systematycznie opisała znane pochodne malononitrylu zwracając uwagę na metody syntezy, uzyskane wydajności reakcji oraz właściwości optyczne otrzymanych związków. Ze względu na możliwość rotacji w grupie malononitrylowej pochodne tego typu mogą wykazywać interesujące właściwości emisyjne głównie w wyniku agregacji. W literaturze przedstawiono diody elektroluminescencyjne zawierające pochodne malononitrylowe jako luminofory, jednak wydajność takich urządzeń testowych była stosunkowo niska. Ponadto pochodne o strukturze dendrytycznej zostały zastosowane jako składniki warstwy aktywnej w objętościowych ogniwach fotowoltaicznych. Ogniwa takie wykazywały dobrą wydajność PCE ok. 2- 5%, co było niewątpliwie bardzo obiecujące uwzględniając fakt, iż zastosowano związki małowartościowe. Kolejną, opisaną grupą związków były azometyny. W tym przypadku Autorka również skupiła się głównie na analizie literaturowej związków pokrewnych do badanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej, a więc pochodnych zawierających jednostki chinolinowe i tiofenowe. Należy zaznaczyć, że szereg pochodnych chinoliny było stosowanych jako luminofory w OLED. Z kolei iminy zawierające pierścienie tiofenowe były stosowane w tranzystorach z efektem polowym. Badano także ich właściwości fluorescencyjne, analizując wpływ struktury związku na barwę emisji. Można jednak zauważyć, że opisane pochodne iminowe zwykle charakteryzowały się niską wydajnością kwantową emisji, poniżej 1%. Trzecią grupę związków stanowiły pochodne 1,8-naftalimidu. W przypadku wielu pochodnych wykorzystano elektronoakceptorowy charakter jednostki naftalimidu, syntezując między innymi organiczne akceptory do ogniw fotowoltaicznych. Inne pochodne, podstawione w pozycji C-4 , wykazywały natomiast interesujące właściwości luminescencyjne i były stosowane jako emitery organiczne w OLEDach. Aczkolwiek pani Kotowicz przedstawiła bardzo rzetelną analizę danych literaturowych, zabrakło mi podsumowania tej części rozprawy, które mogłoby być wprowadzeniem do prac badawczych podjętych przez Doktorantkę.

Część badawcza rozprawy poświęcona jest syntezie i badaniom fizykochemicznym trzech grup związków, a mianowicie pochodnym malononitrylu, azometin i azometinoimidów. Dla każdej grupy związków Doktorantka przedstawiła opis syntezy oraz szczegółowe badania termiczne, elektrochemiczne i optyczne, przy czym badania optyczne obejmowały badania widm absorpcyjnych w różnych mediach, badania widm emisyjnych, wyznaczenie wydajności kwantowej, czasu życia, konstrukcję diod elektroluminescencyjnych i badanie elektroluminescencji.

W pierwszej grupie związków mgr Kotowicz otrzymała 20 pochodnych malononitrylu, przy czym jedna z nich, WCN-20, nie była wcześniej opisana w literaturze. Ze względu na potencjalne możliwości stosowania otrzymanych związków w urządzeniach

optoelektronicznych przeprowadziła badania stabilności termicznej i wykazała, że pochodne zawierające pierścień fenyłowy lub metyloctiofenowy charakteryzują się zbyt niskimi wartościami temperatury topnienia, co może niekorzystnie wpływać na działanie urządzenia. Zaskakujący jest brak korelacji między budową związku a jego właściwościami fizykochemicznymi, odnotowany przez Doktorantkę, w przypadku pochodnych trifenyloaminy, dla których związek zawierający dwie jednostki malononitrylowe charakteryzował się znacznie większą stabilnością termiczną od pochodnych z jedną, bądź trzema jednostkami. Natomiast właściwości elektrochemiczne badanych pochodnych były zgodne z intuicyjnym charakterem donorowym lub akceptorowym segmentów wchodzących w skład związku. Należy podkreślić, że zarówno wartości powinowactwa elektronowego jak i potencjałów jonizacji były stosunkowo niskie wskazując na elektronoakceptorową naturę otrzymanych pochodnych. Szczególnie interesujący wydaje się związek WCN-20, którego przerwa energetyczna wynosi 1,9 eV.

Doktoranta przeprowadziła szczegółowe badania właściwości optycznych pochodnych malononitrylu, zarówno w roztworach jak i w cienkiej warstwie oraz w blendzie PVK:PBD. Obecność pasma niżej energetycznego w widmach absorpcyjnych wiązała pani Kotowicz z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku między segmentem donorowym a akceptorowym. Jednak porównanie widm w rozpuszczalnikach o różnej polarności sugerowało, że rodzaj solwatochromizmu związanego z omawianym pasmem istotnie zależy od rodzaju związku. Doktorantka, na podstawie obliczeń DFT, wnioskowała, że rodzaj solwatochromizmu zależy od względnych wartości momentów dipolowych w stanie podstawowym i wzbudzonym. Największe batochromowe przesunięcie odnotowała Doktorantka w przypadku pochodnej WC-8 (trifenyloamina z dwiema grupami malononitryłowymi). Właściwości emisyjne tej pochodnej odbiegały od właściwości pochodnych WCN-7 (z jedną grupą malononitrylową) i WCN-9 (z trzema grupami malononitryłowymi). Związek WCN-8 wykazywał emisję światła zielonego, podczas gdy dwie pozostałe pochodne emisję światła pomarańczowego, co jednak nie zostało skomentowane.

Wszystkie badane pochodne malononitrylu wykazywały stosunkowo niskie wartości wydajności kwantowej. Jedynie pochodne zawierające trifenyloaminę wykazywały wydajność kwantową rzędu 30%. Natomiast, jak należało się spodziewać, wartości wydajności kwantowej wzrastały w przypadku cienkich warstw, co było spowodowane emisją indukowaną agregacją (AIE). Zablockowanie rotacji wokół podwójnego wiązania zwykle powoduje zwiększenie intensywności procesów radiacyjnych. Pochodne zawierające trifenyloaminę charakteryzowały się szczególnie obiecującymi właściwościami luminescencyjnymi. Szkoda, że Doktorantka nie zsyntezowała pochodnej z fenoksazyną lub akrydyną, co zmniejszyłoby negatywny wpływ stanów rotacyjnych części donorowej na wydajność emisji.

Drugą grupą związków syntezowanych i badanych przez mgr Kotowicz były azometyny z jednym lub dwoma wiązaniami iminowymi. Do pierwszej grupy należały azometyny będące pochodnymi 4-fenylchinoliny lub 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylanu etylu (DAT). W pochodnych DAT tylko jedna grupa aminowa tworzyła wiązanie iminowe, druga zaś mogła tworzyć wiązanie wodorowe z tlenem karbonylowym rdzenia. Wstępne badania właściwości termicznych pozwoliły określić, które z otrzymanych związków mogą być zastosowane przy konstrukcji OLED. Również w przypadku tych związków Doktorantka przeprowadziła szczegółowe pomiary parametrów optycznych, badając widma absorpcyjne i fotoluminescencyjne w roztworach (CHCl_3 oraz NMP), w cienkiej warstwie oraz w blendach

PMMA i PVK:PBD. Molowe współczynniki absorpcji badanych związków były podobne w serii AzTc oraz AzTh, natomiast były niższe niż uzyskane dla pochodnych malononitrylu. Widma absorpcyjne azometin nie wykazywały istotnych zmian położenia pasma w zależności od stosowanego medium. Azometiny serii AzTc emitowały światło barwy niebieskiej. Nie obserwowano wpływu długości fali wzbudzenia na położenie maksimum pasma emisji. W przypadku związków serii AzTh można było zauważyć wpływ charakteru elektrodonorowego lub elektroakceptorowego segmentu dołączonego do wiązania iminowego. Związki serii AzTh emitowały światło od barwy niebieskiej w przypadku pochodnej z benzotiazolem po żółtą i czerwoną odpowiednio z fluorenem i metyloindolem. Doktorantka zaobserwowała pokrywanie się pasm absorpcji i emisji w przypadku widm związków AzTh, co wiązała z emisją ze stanu singletowego S_2 do S_0 . Szczegółowa analiza właściwości optycznych związków AzTc i AzTh pozwoliła na wytypowanie pochodnych do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych. Dioda zawierająca AzTc-3 oraz nanodruły srebra dawała światło barwy czerwonej. Natomiast dla diod zawierających AzTh-1 barwa emisji zależała od zawartości organicznego luminoforu w warstwie aktywnej.

Pani Kotowicz zsyntezowała także pochodne azometin zawierających dwa wiązania iminowe. Były to pochodne 2,5-diaminotiofeno-3,4-dikarboksylanu etylu, DAT. W wyniku kondensacji z dostępnymi komercyjnie aldehydami otrzymała 10 nowych azometin. Związki tego typu wykazywały większą stabilność termiczną niż analogi z jednym wiązaniem iminowym i miały charakter szkielet molekularnych. Doktorantka odnotowała wpływ natury chemicznej podstawnika przy wiązaniu iminowym na właściwości elektrochemiczne otrzymanych związków. Badając widma absorpcyjne pochodnych z dwoma wiązaniami iminowymi można było również zauważyć wpływ natury chemicznej podstawnika na przesunięcie pasm w porównaniu do położenia pasm absorpcyjnych w widmach związków z jednym wiązaniem iminowym. W przypadku widm UV-Vis związków zawierających duże podstawniki aromatyczne takich jak antracen (AzTh-10) i piren (AzTh-11) pasma były przesunięte batochromowo w porównaniu z pasmami widm pozostałych pochodnych. Obecność podstawnika pirenowego korzystnie też wpływała na właściwości emisyjne i dla tej pochodnej wydajność kwantowa emisji była najwyższa (14,3%). Większość pochodnych symetrycznych wykazywała właściwości emisyjne w cienkiej warstwie i w blendach z PMMA oraz PVK:PBD. Na ogół azometiny symetryczne emitowały światło niebieskie, poza pochodną z podstawnikami N-fenylopirolidynowymi (AzTh-8). Diody z aktywną warstwą AzTh-5 – AzTh-14 nie emitowały światła pod wpływem przyłożonego napięcia (poza AzTh-8), natomiast diody z warstwą zawierającą blendę PVK:PDB z iminą emitowały światło pomarańczowe, przy czym najlepszymi parametrami charakteryzowała się dioda zawierająca AzTh-8. Należy zaznaczyć, że pochodne zawierające dwa wiązania iminowe nie wykazywały lepszych właściwości luminescencyjnych niż ich analogi z jednym wiązaniem. Nie obserwowano też wpływu wiązania wodorowego na wydajność emisji.

Ostatnią grupą związków otrzymanych i badanych przez mgr Kotowicz były azometinoimidy zawierające jedno lub dwa wiązania iminowe oraz jeden lub dwa segmenty imidowe. Wszystkie pochodne tego typu charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością termiczną. Związki te otrzymano w formie krystalicznej, lecz możliwe było przekształcenie w fazę amorficzną z niską temperaturą zeszklenia. Wszystkie związki charakteryzowały się nieodwracalnym procesem utleniania i nieodwracalnym lub quasi-odwracalnym procesem redukcji. Na podstawie pomiarów elektrochemicznych Doktorantka wyznaczyła wartości potencjału jonizacji IP i powinowactwa elektronowego EA. Jednak ze względu na charakter

woltamogramów sędzę, że podane wartości mogą być obarczone sporym błędem. Pomimo otrzymania wielu azometinoimidów zawierających podstawniki o różnej naturze chemicznej Doktorantka nie zaobserwowała istotnego wpływu podstawnika na położenie pasma absorpcji badanych związków. Widma absorpcyjne większości z nich zawierały pasmo ok. 350 nm i ulegało przesunięciu batochromowemu w widmach cienkich warstw. Związki te wykazywały fotoluminescencję w roztworach emitując światło od niebieskiego do żółtego w przypadku pochodnych zawierających podstawniki o wyraźnym charakterze donorowym. Również związki w postaci proszków emitowały światło od niebieskiego po pomarańczowe. Dla większości związków Doktorantka odnotowała duże przesunięcie Stokesa rzędu $10\,000\text{ cm}^{-1}$. Natomiast roztwory azometinodiimidów emitowały światło od niebieskiego do zielonego. Najwyższą wydajność kwantową Doktorantka zanotowała dla niesymetrycznej pochodnej AzNI-7 z podstawnikiem trifenyloaminowym (14%), natomiast rozbudowa związku o drugi segment imidowy w symetrycznej pochodnej AzDNI-1 skutkowała wzrostem wydajności do 25%. Diody OLED zawierające związki AzNI-1, AzNI -5 i AzNI -13 jako warstwy aktywne wykazywały emisję światła czerwonego. Natomiast diody zawierające blendę PVK:PBD oraz azometinoimid emitowały światło o różnych barwach od niebieskiej do pomarańczowej w zależności od natury chemicznej luminoforu oraz jego stężenia w blendzie.

Podsumowując wyniki badań przeprowadzonych przez mgr Kotowicz w trakcie realizacji pracy doktorskiej należy podkreślić bardzo duży nakład pracy Doktorantki. W sumie otrzymała i szczegółowo scharakteryzowała 57 związków. Wszystkie związki były otrzymane w wyniku prostych jednoetapowych syntez i nie wymagały uciążliwego oczyszczania. Wszystkie uzyskane pochodne wykazywały fotoluminescencję, aczkolwiek emisja większości z nich charakteryzowała się niską wydajnością kwantową. Tak szeroka gama nowych związków pozwalała uzyskać emisję światła o różnych barwach od niebieskiej do czerwonej. Jak należało oczekiwać na fluorescencję pochodnych malononitrylu istotnie wpływała rotacja grup nitrylowych zmniejszająca wydajność procesów radiacyjnych. Wiele z zsyntezowanych związków mgr Kotowicz użyła do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych. Jednak diody zawierające badane luminofory charakteryzowały się stosunkowo wysokim napięciem pracy ok. 10 V. Szkoda, że Doktorantka nie mogła określić parametrów pracy diody takich jak luminancja (cd/m^2) lub wydajność prądowa (cd/A).

Stwierdzam, że podjęty przez mgr Sonię Kotowicz temat został zrealizowany z dużym sukcesem, a rozprawę czyta się z zainteresowaniem. Chciałabym podkreślić niezwykle staranną stronę edytorską pracy. Doktorantka przeprowadziła bardzo szczegółowe pomiary, uzyskała wiele wyników i umiała je przedstawić syntetycznie. Natomiast zabrakło mi dyskusji dotyczącej wpływu natury chemicznej podstawnika na badane właściwości elektrochemiczne i optyczne związków. Spodziewałabym się także porównania związków z wiązaniem winylowym (pochodne malononitrylu) oraz wiązaniem iminowym, a szczególnie wpływu geometrii i koniugacji między segmentami połączonymi wymienionymi wiązaniami. Poza dosyć skrótowym podsumowaniem na końcu rozprawy nie znalazłam też szerszego porównania właściwości optycznych związków należących do różnych klas.

Reasumując, Doktorantka zgromadziła niezwykle bogaty materiał eksperymentalny. Udowodniła, że posiada zarówno umiejętności w zakresie elektrochemii jak i biegle posługuje

się metodami spektroskopowymi, zaś przedstawione w rozprawie wyniki świadczą o jej predyspozycjach i przygotowaniu do pracy naukowej.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pani mgr Soni Kotowicz w pełni odpowiada warunkom określonym w ustawie o stopniach i tytułach naukowych i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Soni Kotowicz

Wyniki uzyskane przez panią mgr Kotowicz w trakcie realizacji pracy doktorskiej stanowią interesujący wkład naukowy w dziedzinie organicznych półprzewodników. Ważnym walorem pracy było połączenie technik elektrochemicznych i spektroskopowych, co wymagało nie tylko dużej wiedzy, lecz także umiejętności w planowaniu i realizacji eksperymentu. Na szczególne uznanie zasługują:

- otrzymanie wielu związków zawierających wiązanie winylowe lub iminowe,
- szczegółowa analiza widm absorpcyjnych i emisyjnych w różnych mediach
- określenie wydajności kwantowej i czasu życia
- konstrukcja diod elektroluminescencyjnych oraz ich charakterystyka.

Chciałabym podkreślić, że uzyskane wyniki zostały przedstawione w 6 publikacjach, przy czym w 5 z nich mgr Kotowicz jest pierwszym autorem. Współczynnik oddziaływania, IF powyższych publikacji wyniósł 16,495. Należy zaznaczyć, że artykuły młodego pracownika nauki pojawiające się w renomowanych czasopismach świadczą o wartości uzyskanych wyników i potwierdzają jego umiejętności badawcze. Dlatego też uwzględniając powyższe przesłanki wnoszę do Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Soni Kotowicz.

Irena Kulmacz-Bajler