

Pr Pierre Audebert,
Email : audebert@ppsm.ens-cachan.fr

2019, June 30th.

Recenzja pracy doktorskiej pani Sonii Kotowicz

Pani Sonia Kotowicz przedstawia pracę nad przygotowaniem, a następnie analizą fizykochemiczną i badaniem kilku rodzin łatwych do wytworzenia heterocyklicznych aktywnych cząsteczek. Celem pracy doktorskiej jest uzyskanie związków o niskiej masie cząsteczkowej z wiązaniami π -sprzężonymi i zrozumienie wpływu specjalnie wybranych elementów strukturalnych w powiązaniu z kilkoma ważnymi właściwościami fizykochemicznymi, a przede wszystkim najważniejszymi z punktu widzenia ich zastosowania w optoelektronice organicznej, a zwłaszcza w urządzeniach emitujących światło (LED).

Organizacja pracy jest bardzo prosta; po krótkim wprowadzeniu, po którym następuje rozdział bibliograficzny, prezentacja jest zorganizowana przez rodziny cząsteczek. Można je podzielić na trzy główne grupy, a mianowicie pewne pochodne malononitrylu, azometin i azometinoimidów, i wszystkie są zorganizowane w ten sam sposób, najpierw synteza, następnie analiza termogravimetryczna, następnie elektrochemia, spektroskopia i wreszcie dla najbardziej obiecujących związków próby zatasowania ich w niektórych urządzeniach.

Praca, zgodnie z oczekiwaniami, zaczyna się od raportu bibliograficznego o stanie wiedzy w tej dziedzinie. Przegląd literatury jest precyzyjny i interesujący. Chociaż nie ma tylu przykładów sprzężonych cząsteczek opartych na malononitrylu, z drugiej strony wiele związków azometinowych zostało już przygotowanych i zbadanych, jak również pochodne naftalimidów. Przegląd literatury dotyczącej cząsteczek pochodzących malononitrylu pokazuje, że chociaż opisano kilka interesujących cząsteczek, że nie ma jeszcze obszernych badań na temat tych związków. Przegląd literatury dotyczący przedstawionych powyżej azometin jest bardziej obfity i pokazuje, że iminy są obiecującymi związkami dla komórek OPV, tranzystorów polowych itd., w szczególności dlatego, że wykazują właściwości elektroluminescencyjne. Raporty rozproszone pokazują, że kombinacja ugrupowań, takich jak pierścienie tiofenowe, chinoliny i / lub antracen, piren, fenantren lub trifenyloamina, związane ze sobą wiązaniami iminowymi, pozwala uzyskać pewne struktury donor-akceptor o pożądanych właściwościach do zastosowania w organicznej optoelektronice. Jednakże, obecny stan wiedzy wskazuje, że nie można znaleźć żadnych prac przedstawiających kompleksowe, systematyczne badania, na przykład obejmujące właściwości termiczne, elektrochemiczne, optyczne i elektroluminescencyjne azometin o niskiej masie cząsteczkowej, zawierających standardowe elementy strukturalne, takie jak tiofen, chinolina lub pierścienie pirenowe. W przypadku pochodnych naftalimidu, pomimo opisanie wielu związków, ponownie nasuwa się ten sam wniosek, że nie są jeszcze dostępne obszerne dane, zwłaszcza dotyczące azometin zawierających naftalimid.

Główna część pracy, tj. część opisująca związki wytworzone i zbadane, stanowi rozdział 4. Recenzent chce tutaj wskazać, że oryginalną cechą wszystkich tych prac jest badanie stabilności termicznej cząsteczek, w tym także dokładny opis ich punktów topnienia i przejść szklanych, jeśli takie istnieją. Z drugiej strony, część spektroskopowa jest bardziej ograniczona, na przykład widma

wzbudzenia są zastępowane przez tabele zawierające emisje cząsteczek, wzbudzone przy różnych próbkowanych długościach fal. Ta część zaczyna się od opisu cząsteczek pochodzących z malonitrylu (oznaczone WCN). Badanie termiczne wykazało 5% ubytek masy w zakresie 297 - 136 °C z najniższą wartością dla związków z grupą fenylową (WCN-10 i WCN-11). Pochodne malonitrylu zawierające grupę metylową przy wiązaniu winylowym (WCN-13, WCN-19 i WCN-20) i 1-naftalen (WCN-14) wykazały $T_{5\%}$ poniżej 200 °C. Na podstawie termogramów DSC stwierdzono, że są to krystaliczne związki o temperaturze topnienia w zakresie 248 - 88 °C. Biorąc pod uwagę temperatury topnienia, pochodne malonitrylu z grupą fenylową (WCN-10 i WCN-11) wykazały najniższe wartości, co dyskwalifikuje je jako potencjalne związki do stosowania w urządzeniach optoelektronicznych. Obecność elementów strukturalnych, takich jak N-fenylokarbazol (WCN-1) i trifenyloamina (WCN-7 - WCN-9), pozwoliła na otrzymanie bezpostaciowych związków wykazujących temperaturę zeszklenia w zakresie 99 - 27 °C, wykazujących zarówno proces redukcji i utleniania i posiadających przerwę energetyczną poniżej 3,00 eV, co pozwala na ich zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych.

Najniższą wartość E_g uzyskano dla 2-metylobenzotiofenu (WCN-20, $E_g = 1,90$ eV), a najwyższą dla 2-metylnaftalenu (WCN-13, $E_g = 2,93$), oba absorbujące w zakresie od 486 do 248 nm w roztworach i w postaci warstw i blend z wyraźnie rozpoznawalnymi pasmami CT. Wszystkie związki emitują światło we wszystkich badanych mediach w zakresie kolorów od niebieskiego do czerwonego, z niską wydajnością kwantową w postaci warstw, co wiąże się ze zjawiskiem emisji indukowanej agregacją. Związki zawierające trifenyloaminę (WCN-7 - WCN-9) i N-fenylokarbazol (WCN-1) charakteryzowały się najwyższymi wartościami Φ_{PL} w postaci warstw ($\Phi_{PL} = 42 - 18\%$); to niezła cecha. Związki WCN-1 - WCN-9 wybrano do budowy diod o strukturze ITO / PEDOT: PSS / WCN / Al i ITO / PEDOT: PSS / PVK: PBD: WCN / Al. Diody LED zawierające WCN-1 i WCN-7 - WCN-9 jako warstwa aktywna emitowały światło w zakresie żółtym, pomarańczowym i czerwonym, podczas, gdy diody OLED zawierające inne pochodne malonitrylu były nieemisyjne. Ciekawie, w przypadku diod, w których pochodne malonitrylu zostały zdyspergowane w matrycy PVK lub PBD, w ilości 2% lub 15% wagowych zaobserwowano emisję światła od niebieskiego do czerwonego. Najwyższą wartość intensywności EL uzyskano dla diody, w której warstwa emisyjna składała się z trifenyloaminy z dwoma grupami nitrylowymi (WCN-7), dla przyłożonego napięcia zewnętrznego 10 V. Diody z trifenyloaminami charakteryzowały się ponadto niskimi wartościami minimalnego napięcia dla widocznej elektroluminescencji (6-7 V). Podsumowując, najbardziej obiecującymi związkami do dalszych badań, są zatem te pochodne malonitrylu z N-fenylokarbazolem i trifenyloaminą.

Następna część opisuje związki z wiązaniem azometinowym i jest podzielona na dwie części; pierwsze, asymetryczne cząsteczki zawierające dwie różne cząsteczki połączone przez łącznik azometinowy (ugrupowanie ubogie w elektrony, jeden z aminochinoliną lub jeden z dezaktywowanym diaminotiofenem), z aromatycznym donorem, i drugie, symetryczne cząsteczki, gdzie jedno ugrupowanie (tutaj, w tym konkretnym przypadku tylko dezaktywowany diaminotiofen) jest połączona z dwoma identycznymi grupami. Azometiny oznaczone jako AzTc i AzTh (asymetryczne z jednym donorem i grupą akceptorową, odpowiednio chinolina lub dezaktywowana diaminotiofen) charakteryzowały się wysokimi temperaturami topnienia (234 - 184 °C) i dobrą stabilnością termiczną (5% degradacji zakres 220-370 °C), predysponując je do zastosowań w urządzeniach. AzTc z ugrupowaniem fenantrenowym lub karbazolowym otrzymano jako związki bezpostaciowe wykazujące bardzo wysoką T_g (powyżej 170 °C). Pozostałe iminy mogły zostać amorfizowane i prezentowały T_g powyżej 90 °C. Wszystkie iminy ulegały

elektrochemicznemu utlenianiu i redukcji. Azometyny o strukturze chinoliny wykazywały oczekiwane wyższe wartości E_g (AzTc około 2,5 eV) niż azometyny z pierścieniem tiofenowym (AzTh około 1,5 eV). Obecność różnych ugrupowań donora w wiązaniu iminowym w AzTc nieoczekiwanie nie wpłynęła na długość fali emisji w roztworze chloroformu (około 470 nm), najwyższa obserwowana wydajność kwantowa PL wynosząca 26%, spotkała się ze związkami z pierścieniem fenantrenowym (AzTc-3). Związki z serii AzTh wykazywały słabą PL w roztworze z najwyższą wydajnością PL wynoszącą 3,5%, otrzymaną dla iminy zawierającej N-fenylopirolidynę (AzTh-4). Mimo to związki odpowiednio zaprojektowane jako AzTc-3 i AzTh-1 do AzTh-4 zostały przetestowane pod kątem ich zdolności do elektroluminescencji, z różnymi konfiguracjami warstwy emisyjnej (czystej lub rozproszonej w matrycy polimerowej). W przypadku OLED z planem ITO / PEDOT: PSS / imine / Al, tylko ten wykonany z AzTh-1 był emisyjny. Modyfikacja warstwy PEDOT: PSS, za pomocą srebrnych nanodrutów, spowodowała pojawienie się elektroluminescencji w diodzie zbudowanej z iminy AzTc-3 (podczas gdy przyczyna tego nie była do końca tak jasna). Diody typu gość - gospodarz z 2 i 15% zawartością wagową emitowanej przez matrycę polimerową światła po przygotowaniu z iminą AzTh-1, w przybliżeniu 580 nm. Jednak w przypadku azometinów AzTh-2 i AzTh-4 dyspersja 15% w PVK: PBD była potrzebna do obserwacji EL, przy długości fali emisji odpowiednio 559 nm i 680 nm. Najwyższą wartość intensywności EL uzyskano dla diody zawierającej 2% wag. AzTh- w warstwie aktywnej. Częściowym wnioskiem dotyczącym tej rodziny cząsteczek jest to, że obecność pochodnej fluorenu w serii AzTh jest korzystna dla występowania emisji światła.

Symetryczne iminy AzTh-5-AzTh-8 były trudniejsze do przygotowania, bo druga grupa aminowa wymagała silnych warunków do reakcji. Charakteryzowały się również wysoką stabilnością termiczną (5% degradacji powyżej 230 °C) i temperaturami topnienia (powyżej 120 °C), pozostawiając możliwość amorfizacji. Iminę AzTh-9 z podstawnikami karbazolowymi otrzymano jako bezpostaciowy związek o bardzo wysokiej T_g (powyżej 180 °C). Wszystkie związki z tej serii uległy elektrochemicznemu utlenianiu i redukcji oraz wykazywały niskie wartości przerwy energetycznej (poniżej 2,00 eV). Nieco wyższą wartość E_g uzyskano tylko dla iminy z podstawnikiem benzotiazolowym (AzTh-6; $E_g = 2,39$ eV). Wszystkie związki mają szeroki zakres absorpcji w badanych mediach ($\lambda_{max} = 548 - 241$ nm) i emitują światło w niebieskim zakresie. Obecność dwóch podstawników fenyłowych (AzTh-14) batochromowo przesunęło widmo PL w kierunku zielonej długości fali w roztworze chloroformu, a podstawniki z N-fenylopirolidyną (AzTh-8) w kierunku pomarańczowym i czerwonym, a także w czystych warstwach niż w mieszkankach PMMA. Podstawniki pirenowe (AzTh-11) prezentowały się z najwyższą wydajnością kwantową w roztworach NMP ($\Phi_{PL} = 14\%$), ale niestety nie prezentowały elektroluminescencji, gdy były używane jako warstwa aktywna w diodach LED z ITO / PEDOT: PSS / AzTh / Al. Wyjątkiem było urządzenie zawierające azometinę z podstawnikami N-fenylopirolidyny (AzTh-8), dla których zaobserwowano emisję w zakresie czerwonego koloru. Z drugiej strony, obserwowano elektroluminescencję dla diod gość - gospodarz w kolorze żółtym, pomarańczowym i czerwonym w kilku przypadkach. Najbardziej obiecującą cząsteczką do dalszych badań jest AzTh-8, gdzie EL był rejestrowany z najwyższą intensywnością, niestety tylko przy przyłożonym napięciu 25 V. Można żałować, że urządzeniami opisane w pracy, zarówno w tej części, jak i w drugiej sekcji, że globalna wydajność urządzenia nigdy nie jest podana; aby zapewnić to porównanie z podobnymi już opublikowanymi urządzeniami.

Ostatnia część pracy opisuje symetryczne azometinoimidy (denominowane AzDNI), przygotowane przez połączenie, ponownie przez łącznik azometinowy, naftalenoimid zawierający grupę aminową i bogaty w elektrony aromatyczny aldehyd. Ta rodzina była najintensywniej badana,

ponieważ opisano nie mniej niż 17 przykładów. Stwierdzono, że symetryczne azometinoimidy AzDNI topią się w zakresie 251 - 173 °C przy 5% ubytku masy powyżej 250 °C i sporadycznej amorfizacji o temperaturze zeszklenia powyżej 75 °C. Najwyższa wartość T_g (127 °C) wynosiła dla otrzymanego AzDNI z podstawnikiem etynylofenylowym (AzDNI-3). Związki te ulegały nieodwracalnym procesom utleniania i redukcji o wartości pasma zabronionego poniżej 2 eV i charakteryzują się zakresem absorpcji λ_{max} w zakresie 424 do 243 nm. Największe przesunięcie batochromowe zaobserwowano dla związku zawierającego trifenyloaminę (AzDNI-1). Rodzina AzDNI emitowała światło we wszystkich badanych środowiskach, emitując światło od niebieskiego do zielonego, przy czym najwyższa wydajność kwantowa rejestrowana była w chloroformie ($\Phi_{PL} = 25\%$). Wytworzono diody, w których AzDNI służyły jako goście w aktywnej warstwie, dla których zaobserwowano emisję w zakresie koloru od niebieskiego do zielonego. Najniższe napięcie minimalne dla widzialnej elektroluminescencji wynosiło 10 V (to dobrze), a najwyższą wartość intensywności EL dla diody zawierającej 15% wagowych AzDNI-2, cząsteczki zawierającej ugrupowanie naftalenu. Drugą największą intensywność uzyskano dla urządzenia zawierającego mieszanę PVK:PBD AzDNI-1 15%, co pozwala zasugerować, że AzDNI-1 i AzDNI-2 są najbardziej obiecującymi związkami do dalszych badań.

Rękopis kończy się szczegółową i dobrze udokumentowaną częścią eksperymentalną; jest to ważny punkt do zaakcentowania, ponieważ dobrze napisana część eksperymentalna to rdzeń kręgowy przydatnego i kompletnego manuskryptu. W końcu krótki syntetyczny wniosek przywołuje główne wyniki już zaznaczone na końcu każdej z poprzednich części. Dwie cechy są szczególnie istotne w tej pracy. Pierwsza to niesamowita ilość pracy; zbadano nie mniej niż 5 rodzin cząsteczek, co stanowi niesamowitą ilość dla pojedynczej pracy doktorskiej, z licznymi przykładami każdej rodziny. Ilość przedstawionych prac syntetycznych jest więc znakomita. Po drugie, wszystkie związki zostały dokładnie przebadane, od właściwości termicznych (cecha często pomijana w wielu pracach) do budowy urządzenia, przez właściwości elektrochemiczne i spektroskopowe, w bardzo kompletny i metodyczny sposób. Badania te mogą stać się kamieniem milowym dla wszystkich osób zainteresowanych ogólnie związkami molekularnymi opartymi na alkenach lub azometinach dla elektroniki organicznej.

Oczywiście bardzo pozytywnie oceniam tę pracę i gorąco polecam ją do publicznej obrony przed komisją.

Cachan, Czerwca30^{ego}, 2019

Profesor Pierre Audebert

