

Ocena
Pracy doktorskiej Pana mgr Bartosza Orwata pt. "Synteza, struktura i właściwości fotofizyczne nowych cyklometalowanych kompleksów irydu(III) jako potencjalnych emiterów fosforescencyjnych dla organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED)".

Praca doktorska Pana Bartosza Orwata jest poświęcona projektowaniu oraz syntezie nowych kompleksów irydu(III) z ligandami benzo[h]chinolinianowymi i innymi (pomocniczymi), a także badaniom nad relacjami struktura a właściwości (fotofizyczne, elektroluminescencyjne, termiczne, elektrochemiczne i inne) w tej grupie kompleksów. Praca mieści się w obszarze badań podstawowych (chemia koordynacyjna, synteza organiczna), jednakże ze względu na przewidywane zastosowanie syntezowanych związków w technologii OLED należy także do chemii i inżynierii materiałowej. Syntezowane kompleksy irydu miałyby bowiem pełnić w tych urządzeniach rolę fosforescencyjnych emiterów światła czerwonego lub zielonego.

Znaczenie poszukiwania efektywnych emiterów mogących znaleźć zastosowanie w technologii OLED dla współczesnej nauki - i to zarówno dla badań podstawowych jak i aplikacyjnych jest oczywiste. Zatem ważność tematyki podjętej przez Doktoranta jest bezdyskusyjna - praca należy do tych wzbudzających zainteresowanie wśród badaczy różnych specjalności. Szczególnie, że rozprawa jest poświęcona specjalnie zaprojektowanym - ze względu na oczekiwane właściwości - związkom koordynacyjnym, których właściwości fotofizyczne mogą być modyfikowane czy wręcz dostrajane dzięki owym przemysłanym modyfikacjom. Co ważne dysertacja Pana Orwata jest elementem projektów naukowych (OPUS, PRELUDIUM) zrealizowanych lub będących w trakcie realizacji co potwierdza, iż tematyka ta jest dobrze oceniana przez ekspertów i jest finansowana przez NCN.

Na recenzowaną dysertację składa się 5 bardzo dobrych publikacji oraz siedemdziesięciopięciostronicowe streszczenie/opracowanie. Ponadto rozprawa jest wzmocniona siedmioma dalszymi publikacjami, trzema zgłoszeniami patentowymi, dwoma patentami oraz kilkunastoma wystąpieniami konferencyjnymi.

Ważnym elementem dokumentacji związanej z dysertacją są oświadczenia współautorów odnośnie do ich udziału w pracach stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy. Rozprawa (tzn. wspomniane wyżej 75-stronicowe opracowanie) zawiera także inne, niezbędne elementy - jak wykaz dorobku naukowego Autora, streszczenie i przede wszystkim podsumowanie. To ostatnie w bardzo jasny i komunikatywny sposób informuje czytającego o osiągnięciach Autora - niewątpliwie bardzo dobrych, godnych szczególnego uznania i wyróżnienia.

Część literaturowa pracy to dziesięciostronicowe opracowanie, w którym Doktorant przedstawia rozwój technologii OLED, w tym postępy w projektowaniu i syntezie organicznych i metaloorganicznych nanomateriałów wykorzystywanych w diodach elektroluminescencyjnych, aspekty chemiczne wspomnianego obszaru nauki i technologii, tj. dotyczące syntezy ligandów i kompleksów, w szczególności irydu, aspekty techniczne

i foto-fizyczne dotyczące konstrukcji i funkcjonowania OLED-ów. Z obowiązku recenzenta zwracam jednak uwagę, iż Autor zawęził problem do układów typu SM-OLED pomijając technologię P-OLED, która ma znacznie szersze znaczenie praktyczne niż ta pierwsza. Jak wiadomo, emiterami światła w warstwie aktywnej mogą być zarówno związki o małej masie cząsteczkowej (ang. Small Molecule Organic Light-Emitting Diode; SM-OLED), jak i łańcuchy polimerowe (ang. Polymer Organic Light-Emitting Diode; P-OLED). Diody OLED oparte zarówno na emiterach małowielkościowych jak i polimerach emitują światło w oparciu o ten sam mechanizm. Istotną różnicą (pomiędzy SM-OLED a P-OLED) jest jednak długookresowa stabilność polimerowych warstw organicznych w stosunku do warstw tworzonych przy pomocy związków o małej masie cząsteczkowej (większa żywotność diody P-OLED). Dodatkowym aspektem problemu jest różnica w procesie produkcji diod SM-OLED i P-OLED. Mianowicie, podczas otrzymywania organicznych diod elektroluminescencyjnych zawierających jako emiter związek o małej masie cząsteczkowej warstwy nanosi się próżniowo (ang. vacuum deposition), co znacząco podnosi koszty produkcji (kosztowna aparatura, trudna technicznie procedura). W przypadku diod zawierających emiter polimerowy, nie wymaga się próżni, a warstwy organiczne nanoszone są na podłoże z roztworów poprzez tak zwane nakładanie obrotowe (ang. spin coating) lub metodą druku atramentowego (ang. ink-jet printing). Myślę, że takie porównanie obu technologii, tzn. SM-OLED i P-OLED, byłoby korzystne dla pełnego obrazu problemu emiterów w technologii OLED.

W konkluzji do wstępu literaturowego Doktorant stwierdza, iż układ benzo[h]chinoliny jest mało rozpoznany/przebadany, a zawiera w sobie spory potencjał gdy chodzi o projektowanie, syntezę i wykorzystanie, np. w optoelektronice, cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z ligandami pochodzącymi od funkcjonalizowanych pochodnych benzo[h]chinoliny. Reasumując - podstawa literaturowa dysertacji i wynikająca z niej wiedza Doktoranta odnośnie do obszaru dysertacji są bardzo dobre. Mam tylko pewną wątpliwość odnośnie do udziału prac z lat 2018-2020 w cytowanej literaturze. W całej pracy to mniej niż 10% publikacji, a w części literaturowej 8 prac na 93 (a więc także mniej niż 10%). Czy Autor mógłby tę moją obserwację skomentować? Ponadto, muszę wytknąć Autorowi brak cytowań dwóch prac mojego zespołu (G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, M. Filapek, B. Boharewicz, A. Iwan, M. Jaworska, L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, I. Grudzka-Flak, S. Czajkowska, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, "Novel iridium(III) complexes based on 2-(2,2'-bithien-5-yl)-quinoline. Synthesis, photophysical, photochemical and DFT studies", *Materials Chemistry and Physics*, 2015, **162**, 498-508; Skórka, L., Filapek, M., Żur, L., Małecki, J.G., Pisarski, W., Olejnik, M., Danikiewicz, W., Krompiec, S., "Highly Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Optoelectronic Applications: Fine Tuning of the Emission Wavelength through Ancillary Ligands", *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 13, 7284-7294) - szczególnie tej z *Journal of Physical Chemistry C*. Ta ostatnia uwaga ma oczywiście pewną wagę merytoryczną, ale przede wszystkim proszę ją potraktować bez śmiertelnej powagi! Część literaturowa może wydawać się nazbyt krótka, jednakże jej uzupełnienie stanowią wstępy literaturowe do publikacji, które składają się na dysertację. Wobec powyższego uważam, że wstęp literaturowy został wykonany prawidłowo (z małymi uwagami i pytaniami - liczę na wyjaśnienia Autora).

Cel swoich badań Pan Magister sformułował w jednostronicowym rozdziale zatytułowanym "Cel pracy i uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej". Dowiadujemy się z niego, iż głównym celem dysertacji było zaprojektowanie, a następnie opracowanie metod syntezy i zsyntezowanie nowych, cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z ligandem benzo[h]chinolinianowym jako ligandem głównym. Cele syntetyczne pracy oraz te związane z badaniem właściwości otrzymanych związków zostały przedstawione bardzo klarownie. Ponieważ dysertacja jest zasadniczo zbiorem monotematycznych publikacji, cel badań (cele

cząstkowe) był formułowany i precyzyjnie uzasadniany w każdej z tych prac. Już na tym etapie zapoznawania się z ocenianą dysertacją mogę ją komplementować - za ambitne cele i precyzyjne (oraz przekonujące) ich przedstawienie. Ważne jest także to, iż badania były i są nadal realizowane w ramach grantów finansowanych przez NCN. Stanowi to najlepsze uzasadnienie ich celowości i naukowego znaczenia.

Następnie Doktorant omawia wyniki swoich badań rozpoczynając od kompleksów jonowych - publikacja [P1]. I tu od razu mam uwagę: szkoda, że ograniczono się do ligandów komercyjnych a nie podjęto prób syntezy zarówno bipyridyny jak i fenantroliny z podstawnikami, których stałe sigma obejmowałyby jakiś zaplanowany zakres. Lokalizacja orbitali granicznych (HOMO na ligandzie C,N-donorowym a LUMO na N,N-donorowym) stwarza bowiem możliwość sterowania zarówno położeniem jak i szerokością przerwy - czyli możliwość strojenia właściwości emisyjnych (poprzez efekt donorowo-akceptorowy podstawników). Ponadto, czy Autor wierzy w jakiś specjalny efekt MW (ta kwestia pojawi się jeszcze w mojej recenzji)? Zalecałbym także, na przyszłość, zbadanie szerszego spektrum grup solubilizujących - ich rola w finalnym urządzeniu jest bowiem często ogromna. Mają one wpływ zwłaszcza na właściwości błonotwórcze związku, właściwości morfologiczne w warstwie, a w rezultacie na stabilność i żywotność emitera (warstwy) podczas procesu elektroluminescencji, a ponadto - pośrednio - na czystość emitowanej barwy. Generalnie, pożądane jest aby związki miały postać/cechy tzw. szkielek molekularnych (materiałów amorficznych) wykazujących jak najmniejszą tendencję do krystalizacji, co w rezultacie pozwala na obniżenie progu napięcia wywołującego proces elektroluminescencji i wydłuża tym samym stabilność/żywotność emitera. Im wyższe napięcie pracy tym szybciej emiter ulega destrukcji - spada jego żywotność. Warstwa związku krystalicznego oczywiście także będzie wykazywać elektroluminescencję - w wyniku przyłożenia odpowiedniego potencjału, jednak po napyleniu może posiadać defekty w postaci mikropęknięć co w rezultacie powoduje, że efektywne napięcie będzie musiało być wyższe - aby generować w takiej warstwie ekscytyny. Takie mikropęknięcia dla elektronu jest bowiem bardzo trudne do 'przeskoczenia' - wymagane jest dostarczenie odpowiedniej energii; tym samym połączenie się (elektronu) z dziurą elektronową celem wygenerowania ekscytynu w warstwie emitera jest utrudnione. Te moje uwagi to rzecz jasna nie tyle krytyka, co raczej dyskusja z Autorem. Praca jest bowiem bardzo dobra, otrzymane kompleksy zostały wszechstronnie przebadane, zgodnie z najwyższymi wymogami - aż do testów pre-aplikacyjnych włącznie.

W publikacji [P2] Doktorant zawarł wyniki swoich badań nad kompleksami z dwoma ligandami bżq oraz ligandami pomocniczymi beta-ketoiminianowymi. Jak w przypadku pierwszej pracy badania są kompletne, tzn. zawierają wszystkie elementy niezbędne i zawsze obecne w bardzo dobrych publikacjach: obliczenia kwantowe, pomiary fotofizyczne, elektrochemiczne i finalnie testy pre-aplikacyjne OLED-ów. Co godne podkreślenia, testy OLED-ów wypadły bardzo obiecująco. Myślę jednak, iż należało się spodziewać słabego lub wręcz braku wpływu podstawienia atomami fluoru w pierścieniu/podstawniku fenyłowym. Podstawnik ten bowiem jest praktycznie ortogonalny względem pierścienia/układu chelatującego - co powinno być przewidziane. Poza tym, wolałbym, by podstawniki wybrano mając na uwadze równanie Hammetta - a więc by różniły się parametrami sigma w zaplanowanym zakresie i były usytuowane w pozycjach meta i para. Jednakże, aby efekt podstawników był zauważalny, a więc istotny dla procesu strojenia właściwości optycznych kompleksu, motyw fenyłowy musiałby być połączony poprzez spejser acetylenowy z centralnym atomem węgla liganda N,O-koordynującego.

Publikacja [3] to kontynuacja badań opisanych w pracy [P2], mianowicie grupa fenyłowa podstawiona fluorem/fluorami została zastąpiona różnymi arylami, w tym fenylami podstawionymi grupą nitrową, cyjanową, metoksyłową. Jak poprzednio zakres badań jest bardzo profesjonalny, a ponadto na podkreślenie i uznanie zasługuje synteza samych

kompleksów - niewątpliwie będąca dużym wyzwaniem. Co do wpływu podstawnika R na właściwości optyczne, to mogę jedynie powtórzyć mój komentarz dotyczący publikacji [P2]. Przestrzenne ułożenie tego podstawnika względem całego układu uniemożliwia efektywne oddziaływanie elektronowe. I tym razem proponuję syntezę (trudną, wieloetapową) ligandów beta-ketoiminianowych z różnymi podstawnikami przy centralnym atomie węgla - ale aryle te, muszą być połączone poprzez spejser (z naszych badań wynika, iż spejser acetylenowy jest doskonały). Jestem przekonany, że podstawnik antracenyłowy - gdyby był połączony jak to opisałem powyżej - okazałby się bardzo dobry, gdy chodzi o wpływ na właściwości emisyjne. Prawie na pewno zostałyby także usunięty problem nietrwałości kompleksów z tym podstawnikiem. Abstrahując od tych moich uwag i propozycji, prace [P2] i [P3] dostarczają wiele nowej wiedzy odnośnie do relacji struktura a właściwości, co było ich głównym celem i co stanowi o ich wartości.

Kolejny wątek dysertacji to opisane w publikacji [P4] badania nad modyfikacją liganda benzo[h]chinolinowego poprzez wprowadzenie w pozycję 5 różnych podstawników. Co ważne, prace syntetyczne były inspirowane wynikami obliczeń DFT, które wskazywały na potencjalną efektywność takich modyfikacji/funkcjonalizacji. Wykorzystując zróżnicowany i nowoczesny arsenał narzędzi syntetycznych udało się Autorowi wprowadzić w pozycję 5 prekursora liganda C,N-cyklometalującego takie podstawniki, jak OR, NR₂, F, N-karbazolil, i inne. To niewątpliwie osiągnięcie Doktoranta - ważne dla chemii koordynacyjnej prekursora, tj. benzo[h]chinoliny, bo zwiększające znaczenie tego liganda. Także i tu Autor podkreśla pozytywny efekt użycia reaktora mikrofalowego. Nie neguję tego rzecz jasna, ale ponownie zwracam uwagę na to, jakie jest rzeczywiste znaczenie tego sposobu prowadzenia reakcji (to znów pytanie i problem dla Doktoranta). Pragnę docenić tę część pracy doktorskiej - nie były to proste syntezы wykorzystujące znane procedury. Przeciwnie, otrzymanie funkcjonalizowanych pochodnych bżq wymagało planowania retrosyntetycznego (z użyciem DFT), znalezienia efektywnych rozwiązań syntetycznych, w tym katalizatorów, wykonania wielu prób - by finalnie znaleźć właściwe warunki reakcji. Dziwił mnie jedynie (niekiedy) wybór reagentów - np. dlaczego difenylamina a nie di(p-tert-butylofenyl)amina? Czy fenol a nie p-tert-butylofenol lub p-decylofenol? Uzyskano by dwa efekty za jednym razem: wprowadzenie grup, odpowiednio, OAr i NAr₂ oraz sulubilizację prekursora, a w przyszłości kompleksu. To oczywiście tylko moje uwagi, które być może przydadzą się w planowaniu dalszych badań.

Ostatnia publikacja ([P5]) należąca do cyklu pięciu prac składających się na dysertację jest poświęcona syntezie μ -chlorkowych, binuklearnych kompleksów irydu(III) z uprzednio otrzymanymi i opisanymi w pracy [P4] ligandami bżq z podstawnikami R w pozycji 5 prekursora liganda. Praca [P5] stanowi niewątpliwie dogłębne, przez to wartościowe studium nad wpływem różnych parametrów na efektywność otrzymywania oczekiwanych kompleksów z wysokimi wydajnościami, w powtarzalny sposób. Ważne są także badania nad rozszczepianiem mostków chlorkowych w rozpuszczalnikach koordynujących - ma to ogólne znaczenie dla wiedzy o przekształcaniu kompleksów dimerycznych w monomeryczne. Ponownie ważną rolę w tej publikacji, i zatem w dysertacji, odgrywa problem wspomaganie syntez promieniowaniem mikrofalowym. Stwierdzenie Autora, iż "w literaturze jak dotąd nie odnotowano spójnego porównania wpływu medium grzewczego na efektywność tworzenia dimerów" jest formalnie prawdziwe, ale z punktu widzenia wiedzy ogólnej nie. Polecam publikację z J. Org. Chem. 2008, 73(1), 36-47, w której jak sądzę ostatecznie obalono mit o szczególnym wpływie pola mikrofalowego na reakcje chemiczne.

W punkcie 7.6 Doktorant omówił wyniki swoich niepublikowanych badań nad kompleksami irydu(III) z opisanymi w publikacji [P4] ligandami benzo[h]chinolinianowymi, które w pozycji 5 zawierały różne podstawniki. Autor szczegółowo omawia różne aspekty syntezy kompleksów irydu, w tym trudności syntetyczne w syntezie niektórych z nich.

Ten fragment dysertacji pokazuje po raz kolejny pracowitość Doktoranta i Jego profesjonalne podejście do wyzwań syntetycznych. Myślę, że niektórych problemów można by uniknąć, gdyby ligandy zawierały odpowiednie grupy solubilizujące i ograniczające agregację - np. tert-butyłowe. I jeszcze drobna uwaga stylistyczna: proponuję w miejsce zwrotu "ugrupowanie elektronowyciągające" używać określenia podstawnik elektronoakceptorowy lub grupa elektronoakceptorowa. Reasumując, niewątpliwym osiągnięciem tego fragmentu dysertacji jest otrzymanie szeregu kompleksów kationowych irydu(III) z dwoma ligandami bżq oraz kompleksów homoleptycznych z trzema takimi ligandami. Ponadto badania fotofizyczne tych kompleksów stanowią bazę do dalszych badań nad ich ewentualnymi zastosowaniami.

W podsumowaniu i we wnioskach - to punkt 8 - rozprawy, Autor obszernie a także bardzo jasno i komunikatywnie podsumował uzyskane przez siebie wyniki badań nad kompleksami irydu(III) z ligandami benzo[h]chinolinianowymi. Ten prawie 3-stronicowy rozdział pokazuje, iż Autorowi udało się znacząco poszerzyć wiedzę gdy chodzi o syntezę, właściwości i potencjalne zastosowania C,N-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z ligandem bżq o różnych strukturach. Na szczególne podkreślenie zasługuje wszechstronność wykonanych badań i - co bardzo ważne - opublikowanie ich w renomowanych czasopismach naukowych.

Jak to już pokreśliłem, wyniki uzyskane przez Pana Magistra są bardzo ciekawe, godne uznania i stosownie do tego zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Chciałbym jednak spytać, czy widzi Pan realne możliwości zastosowania wybranych, spośród zsyntezowanych przez siebie związków, np. jako materiałów aktywnych w technologii elektronowej? Wobec tego, czy związki te można syntezować w skali kilogramowej? Jaką mają trwałość termiczną, elektrochemiczną, odporność chemiczną, potencjalną kompatybilność z innymi materiałami używanymi w danej technologii (np. OLED-ach, ogniwach słonecznych), rozpuszczalność w rozpuszczalnikach dopuszczanych w technologii elektronowej, itd. Szczególnie istotne pytanie dotyczy ceny związków irydu - już sam metal jest bardzo drogi, a uwzględniając do tego cenę ligandów i koszty syntezy kompleksów ...??? Czy aby nie ze względu na powyższe ograniczenia (ekonomiczne) "gorączka irydowa", który to termin zaistniał w nauce po odkryciu niezwykłych właściwości kompleksów tego pierwiastka (w odniesieniu do technologii elektronowej) nieco, a nawet znacznie spadła? To oczywiście tylko pytanie - nie ma ono wpływu na moją ocenę dysertacji - bardzo wysoką!

Punkt 9 to spis cytowanej literatury - 170 pozycji. Dziwi mnie jednak fakt, iż mniej niż 10% stanowi literatura z lat 2018-2020 (i to uwzględniając publikacje Doktoranta). Czy Autor mógłby to skomentować?

Podsumowując, praca doktorska Pana Bartosza Orwata spełnia wszystkie ustawowe, a także zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, dlatego też wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne - Wydział Chemii/Collegium Chemicum, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, o nadanie Kandydatowi stopnia doktora nauk chemicznych. Ponadto, zważywszy na bardzo wysoki poziom naukowy rozprawy, wnoszę o jej wyróżnienie. Prace naukowe, które składają się na rozprawę zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych; także pozostałe publikacje, których współautorem jest Doktorant są dobre lub bardzo dobre. Doktorant jest również kierownikiem grantu PRELUDIUM, współautorem kilku zgłoszeń patentowych i patentów, laureatem szeregu nagród za osiągnięcia naukowe co dodatkowo wzmacnia moją bardzo dobrą ocenę dysertacji. Wyniki swoich badań prezentował Pan Bartosz Orwat na wielu konferencjach naukowych - w formie posterów lub wystąpień ustnych. Wobec powyższego czuję się zwolniony z bardziej szczegółowego uzasadniania wniosku o wyróżnienie pracy. Podkreślę jedynie, iż szczególnym osiągnięciem recenzowanej dysertacji jest stworzenie

podstaw chemii cyklometalowanych kompleksów irydu(III) z ligandem benzo[h]chinolinianowym. Mianowicie, ustalone w trakcie badań relacje struktura a właściwości w tej grupie związków stanowią doskonałą bazę do rozwoju chemii koordynacyjnej liganda bzq oraz do dalszych poszukiwań efektywnych emiterów dla technologii OLED.

Dodam też, i to jest bardzo ważne, że oświadczenia współautorów tych prac, które składają się na dysertację, w tym oświadczenia Promotora dysertacji wskazują jednoznacznie, iż udział Pana Bartosza Orwata w tych pracach był bardzo duży lub, niekiedy, wiodący. I mam tu na myśli udział w tworzeniu koncepcji badań oraz komentowaniu wyników, a to jest decydujące w kontekście wniosku o wyróżnienie rozprawy. Muszę też dodać, iż jestem pod wrażeniem rozległości (obszerności) zrealizowanych badań i skali ich trudności (mam na myśli wyzwania syntetyczne) oraz, i to pragnę szczególnie podkreślić, pracowitości Doktoranta.

