

Gliwice, 28.09.2020 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Bartosza Orwata

z tytułowanej:

Synteza, struktura i właściwości fotofizyczne nowych cyklometalowanych kompleksów irydu (III) jako potencjalnych emiterów fosforescencyjnych dla organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED)

przygotowanej pod opieką promotorską

dr hab. Ireneusza Kownackiego, prof. UAM

przedłożonej do oceny Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Przełom w technologii generowania dynamicznych obrazów zapoczątkowany przez komórki ciekłokrystaliczne, a kontynuowany obecnie przez diody elektroluminescencyjne, umożliwił niespotykaną miniaturyzację interaktywnych urządzeń elektronicznych powszechnego użycia. Kluczowym elementem tych technologii są związki chemiczne ujawniające nieliniowe zjawiska fotofizyczne pod wpływem precyzyjnie kontrolowanej polaryzacji potencjałem elektrycznym. Spośród dostępnych na rynku komercyjnych rozwiązań cienko wymiarowych wyświetlaczy, szczególną uwagę zwracają najnowsze rozwiązania oparte o metaloorganiczne związki kompleksowe, których wydajna emisja światła w stosunkowo wąskim zakresie spektralnym, umożliwia wykorzystanie ich jako samodzielnych źródeł światła o ściśle sprecyzowanej barwie. W poszukiwaniu materiałów fotoaktywnych, zapewniających jak najefektywniejszą konwersję energii elektrycznej w świetlną, przedmiotem szerokiego zainteresowania są związki kompleksowe ciężkich platynowców, w szczególności irydu, które dzięki swym szczególnym cechom fizykochemicznym pozostają jak dotąd niedoścignionymi emiterami metaloorganicznymi, tak pod względem efektywności jak i czasu życia modułów elektronicznych o nie opartych. Pomimo szeregu innych, równolegle rozwijanych technologii emisyjnych wykorzystujących luminofory organiczne, niepodważone jak dotąd zalety kompleksów irydu, nawet pomimo ceny tego pierwiastka i strategicznego znaczenia jego zasobów, pozwalają domniemywać, że będzie on nadal podstawą elektroemisyjnych połączeń chemicznych znajdujących szerokie zastosowanie w przystępnych cenowo produktach

komercyjnych. Skądinąd dojrzała już technologia elektroluminoforów irydowych, nadal jednak pozostaje chłonna na nowe sposoby strojenia barwy światła przez nie emitowanego, a narzędziem realizacji tego celu, rozpoznawanym szeroko w licznych laboratoriach naukowych i przemysłowych na świecie, jest świadoma modyfikacja struktury chemicznej ligandów sfery koordynacyjnej irydu. Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej podejmuje to ważne i wartościowe wyzwanie, wpisując się w szeroki nurt badań międzynarodowych o istotnym znaczeniu dla rozwoju współczesnego społeczeństwa cyfrowego.

Podstawą rozprawy doktorskiej jest zbiór pięciu artykułów (cykl doktorski) opublikowanych w anglojęzycznych czasopismach z listy Journal Citation Reports, których wątkiem przewodnim jest synteza i badania fizykochemiczne oraz próby aplikacyjne grupy związków kompleksowych irydu zaopatrzonych w ligand benzo[h]chinoliny. Uzupełnieniem cyklu jest rozdział prezentujący nieopublikowane wyniki dotyczące jednordzeniowych, hetero- i homoleptycznych kompleksów irydu zaopatrzonych w sfunkcjonalizowane ligandy benzo[h]chinoliny. Rozprawa stanowi polskojęzyczny przewodnik po cyklu doktorskim, omawiając najistotniejsze tezy publikacji składowych mieszczące się w nurcie głównym pracy doktorskiej, ze szczególnym zaakcentowaniem wkładu autorskiego Doktoranta będącego podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora. Należy pochwalić takie nieszablonowe podejście do przygotowania rozprawy doktorskiej, będące wynagrodzeniem trudu włożonego w sprawne i uporządkowane zrealizowanie planu pracy doktorskiej, o którego dojrzałości rezultatów świadczy pomyślna niezależna weryfikacja zewnętrzna otrzymanych wyników w toku wymagających procedur recenzyjnych w czasopismach naukowych. Załączone do pracy oświadczenia o wkładzie autorskim nie pozostawiają wątpliwości odnośnie wiodącej roli Doktoranta w otrzymaniu połączeń chemicznych będących przedmiotem niniejszej rozprawy.

We wstępie do rozprawy Doktorant przedstawił zwięzłe i przekonujące uzasadnienie podjętej przez siebie tematyki badawczej związków kompleksowych irydu. Dokonany przez Doktoranta przegląd literaturowy jest jednak mocno skondensowany, sygnalizując jedynie zagadnienia związane z chemią i spektroskopią związków kompleksowych irydu, bardzo szybko koncentrując dyskusję na grupach ligandów poruszanych w pracy. Deficytu tego nie kompensują wstępy literaturowe poszczególnych prac cyklu doktorskiego, które, ze względu na zwyczajowo ograniczoną objętość arkuszy wydawniczych manuskryptu, skupiają się jedynie na prezentacji zagadnień poruszanych w danej konkretnej pracy. Równocześnie brak jest wyraźnych odniesień w oświadczeniach autorskich do wkładu Doktoranta w opracowanie tych rozdziałów publikacji rodząc pytania o szczegółowość rozpoznania tematu badawczego rozprawy, jakiego dokonano przez rozpoczęciem prac laboratoryjnych. Pozostawia to czytelnikowi pewien niedosyt, gdyż trudno jest, bez zgłębiania cytowanych w rozprawie prac autorów zewnętrznych, wypracować sobie opinię o stanie wiedzy poprzedzającym rozpoczęcie projektu doktorskiego i postępach, jakie dokonały się w trakcie jego realizacji. W moim odczuciu, przegląd literaturowy, tak rozprawy monograficznej, jak i przewodnika publikacyjnego, powinien stanowić dla czytelnika wydestylowane kompendium informacji pozwalające osadzić rozprawę w aktualnym stanie wiedzy tematu, dokumentując jednocześnie przebieg ścieżki wyboru tematyki pracy doktorskiej przez Doktoranta. Kluczowy akapit, wyjaśniający genezę wyboru benzo[h]chinoliny jako liganda, lakonicznie uzasadnia ten wybór argumentem większej sztywności w porównaniu do liganda 2-fenylpirydynowego. Planarność układu π -skoniugowanego niewątpliwie bezpośrednio przekłada się na energie granicznych orbitali molekularnych HOMO i LUMO liganda, stąd pytaniem, jakie się nasuwa, jest czy swoboda rotacji w obrębie ugrupowania 2-fenylpirydyny nie jest przypadkiem zaletą tych ligandów, a jeżeli nie, to w

jakich okolicznościach usztywnienie połączenia pierścieni benzenu i pirydyny może być pożądane? Zważywszy na wzmiankowane intensywne poszukiwania trwałych, niebiesko-emisyjnych kompleksów irydu, jest to bardzo ważne pytanie, na które w rozprawie zabrakło odpowiedzi. Obszerną część wstępu literaturowego zajmuje szczegółowe rozpoznanie możliwości wykorzystania benzo[h]chinoliny i jej pochodnych jako liganda C,N-cyklometalującego, będące omówieniem wyników publikacji w czasopiśmie *Journal of Molecular Modeling* której Doktorant był współautorem. Ustalenia poczynione w ramach tej pracy stanowią głębokie merytoryczne uzasadnienie podjętej tematyki pracy doktorskiej i jest dla mnie niezrozumiałym, dlaczego publikacja ta nie została ujęta w cyklu doktorskim, gdzie stanowiłaby jego logiczne i spójne dopełnienie. W aktualnym ujęciu, jest ona zawoalowana w treści wstępu literaturowego, co umniejsza jej rangę i znaczenie, niesłusznie zacierając rolę Doktoranta w jej powstanie.

Postawione przez Doktoranta cele projektu doktorskiego należy uznać za ambitne i wartościowe. Zidentyfikowawszy niszę naukową znikomego zainteresowania benzo[h]chinoliną jako ligandem C,N-cyklometalującym jon irydu, plan badawczy projektu doktorskiego obejmował:

- Syntezę homo i heteroleptycznych jednordzeniowych kompleksów irydu wyposażonych w co najmniej dwa C,N-cyklometalujące ligandy podstawowe pochodnych benzo[h]chinoliny;
- Dopełnienie przestrzeni koordynacyjnej metalu centralnego obojętnymi ligandami N.N-donorowymi, lub N,O-cyklometalującymi, otrzymując odpowiednio kompleksy jonowe i obojętne.
- Optymalizacja warunków procedur otrzymywania dwurdzeniowych kompleksów pośrednich, ukierunkowana na zwiększenie wydajności i selektywności reakcji oraz uproszczenie ścieżek syntezy chemicznej i oczyszczania produktów reakcji poprzez zastosowanie mikrofalowego źródła energii termicznej;
- Synteza pochodnych benzo[h]chinoliny oraz 4-iminopentan-2-onu, odpowiednio C- oraz N- podstawionych podstawnikami elektrono-uwalniającymi i elektrono-wyciągającymi, ukierunkowana na strojenie energii orbitali molekularnych HOMO i LUMO docelowych związków kompleksowych.
- Rozpoznanie własności spektralnych i elektronowych oraz powiązanie ich ze strukturą chemiczną otrzymanych związków kompleksowych.
- Ocena możliwości praktycznego wykorzystania własności luminescentnych otrzymanych połączeń kompleksowych, jako emiterów w prostych diodach typu gospodarz-gość.

W rozprawie zebrano obszerny materiał naukowy dotyczący prac nad otrzymaniem, charakterystyką fizykochemiczną oraz prototypowymi próbami aplikacyjnymi grupy związków kompleksowych irydu, w których zidentyfikować można motyw przewodni atomu centralnego zawierającego w przestrzeni koordynacyjnej co najmniej dwa C,N-cyklometalujące ligandy benzo[h]chinolinowe. Liczba koordynacyjna irydu, wynosząca sześć, wysycona została poprzez przyłączenie bądź to trzeciego liganda benzo[h]chinolinowego (kompleksy homoleptyczne), bądź to liganda pomocniczego (kompleksy heteroleptyczne), którym były albo związki N,N-koordynujące na sposób donorowy, dające w wyniku kompleksy jonowe, lub też związki N,O-cyklometalujące, dające kompleksy obojętne. W przypadku kompleksów jonowych, ligandy pomocnicze oparto o motyw strukturalny 2,2'-bipirydyny, uporządkowany w dwa szeregi. Pierwszy szereg charakteryzował się swobodą rotacji ugrupowań pirydyny wokół łączącego je wiązania węgiel-węgiel, w drugim szeregu natomiast, swoboda rotacji została zahamowana poprzez dodatkowy π -skoniugowany mostek etenowy, dający, w

wyniku, strukturę 1,10-fenantroliny. Heteroleptyczne kompleksy obojętne zaopatrzone zostały natomiast w ligandy pomocnicze oparte o motyw strukturalny β -ketoimin N-podstawionych różnorodnymi ugrupowaniami aromatycznymi. Sporo uwagi poświęcono opracowaniu procedur syntetycznych umożliwiających skuteczne podstawienie benzo[h]chinoliny w pozycji 5 podstawnikami o zróżnicowanym powinowactwie elektronowym. Pytaniem, na które nie znalazłem jednoznacznej odpowiedzi, jest czy wybór tej pozycji podyktowany był przede wszystkim łatwością syntezy 5-bromobenzochinoliny będącej poręcznym produktem pośrednim, czy też szczególną wrażliwością energii poziomów granicznych HOMO i LUMO benzo[h]chinoliny na podstawienie właśnie w pozycji 5? Rozwinięcia wymagałyby również argumenty stojące za konkretnymi wyborami podstawników funkcjonalizujących tak pierścień benzo[h]chinolinowy, jak i ligandy pomocnicze. Zastanawia również wyróżnienie, oprócz tradycyjnych klas podstawników elektrono-uwalniających i elektrono-wyciągających trzeciej, odrębnej klasy podstawników wspomagających przewodnictwo dziurowe. Zjawisko przewodnictwa nośników ładunku ujawnia się na poziomie makroskopowym, w przeciwieństwie do zjawisk zubażania, bądź wzbogacania gęstości elektronowej układu π -skoniugowanego przez podstawniki doń przyłączone, objawiających się na poziomie molekularnym. Trudno jest zatem przypisać konkretnym elementom złożonych struktur chemicznych definitywny charakter ułatwiający bądź utrudniający makroskopowy transport nośników ładunku danego znaku.

Stając przed ambitnym wyzwaniem, Doktorant poświęcił należyłą uwagę rozpoznaniu i dopracowaniu ścieżek syntetycznych, racjonalizujących czas oraz nakład pracy potrzebny na otrzymanie pożądaných produktów końcowych. Za szczególnie cenne uważam rozpoznanie i usystematyzowanie warunków prowadzenia syntezy związków kompleksowych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego pozwalającego na kolosalne skrócenie czasów reakcji i, zapewne poprzez uprzedzenie potencjalnych reakcji następczych, statystycznie wywiązujących się przy dłuższych czasach reakcji, daleko idącą poprawę selektywności otrzymania pożądaných produktów, pozwalającą na wyodrębnienie ich w postaci krystalicznej na drodze prostej operacji sączenia. Nie mniej istotne jest także przejrzyste i przekonujące wyjaśnienie oddziaływań dwurdzeniowych kompleksów irydu z rozpuszczalnikami o zróżnicowanej liczbie donorowej, ujawniających się podczas rutynowych analiz instrumentalnych tych związków technikami magnetycznego rezonansu jądrowego, czy też spektroskopii mas. Jestem głęboko przekonany, że doniesienia te, usprawniające procedury syntetyczne związków kompleksowych irydu oraz pomagające uniknąć niejasności podczas ustalania ich tożsamości chemicznej, odbiją się szerokim echem w społeczności naukowej. Postępując według dopracowanych procedur, Doktorant przygotował kilkadziesiąt różnych połączeń kompleksowych o jednoznacznie ustalonej strukturze chemicznej, dowodząc przygotowania teoretycznego oraz sprawności praktycznej w pracy doświadczalnej w laboratorium syntez chemicznych.

Zasadniczym celem syntezy obszernego portfolio benzo[h]chinolinowych kompleksów irydu było rozpoznanie możliwości strojenia barwy światła emitowanego przez diody elektroluminescencyjne domieszkowane tymi kompleksami. Narzędziem realizacji tego celu były badania spektroskopowe i elektrochemiczne dostarczające informacji o energiach przejść pomiędzy granicznymi poziomami energetycznymi HOMO i LUMO cząsteczek oraz przybliżonemu położeniu tych poziomów na absolutnej skali energii. Przeprowadzone badania ujawniły ograniczony wpływ podstawników ligandów cykolmetalujących na maksima energii pasm emisyjnych ich kompleksów, za wyjątkiem ligandów N,N-donorowych opartych na rdzeniu 2,2'-bipirydyny. Obserwacje poczynione w roztworze i blendzie matrycy 2-tert-butylofenylo-5-bifenilo-1,3,4-oksadiazolu rozproszonego w poliwinylkarbazolu (PVK:PBD) były,

oprócz systematycznych przesunięć hipsochromowych, zasadniczo zgodne. Wyniki te potwierdzono wyznaczając elektrochemiczne potencjały utleniania i redukcji kompleksów, które następnie przeliczone zostały na potencjał jonizacji i powinowactwo elektronowe utożsamianie z energią orbitali molekularnych HOMO i LUMO uczestniczących w tych reakcjach przeniesienia elektronu z i do cząsteczki kompleksu. Otrzymane wyniki dobrze korelowały z poczynionymi obserwacjami spektroskopowymi. Ważnym i wartościowym narzędziem analizy i interpretacji otrzymanych danych okazały się być obliczenia kwantowo-chemiczne rozkładów gęstości elektronowej granicznych orbitali molekularnych analizowanych kompleksów. Wykazały one odmienne przestrzenie delokalizacji orbitalu HOMO i orbitalu LUMO podług szkieletu atomowego cząsteczki, tłumacząc różnoraki wpływ podstawników przy poszczególnych ligandach na strukturę elektronową badanych kompleksów. Przydatność obliczeń kwantowo-chemicznych ujawniła się szczególnie w przypadku rozwikłania zagadki wyróżniającego się potencjału redukcji kompleksów w podstawnikiem nitrowym, gdzie obliczenia wykazały istnienie niezapełnionego poziomu LUMO podejmującego nadmiarowy elektron w reakcji redukcji, a nieuczestniczącego w promocji elektronu z poziomu HOMO podczas przejścia indukowanego optycznie. Pomimo tak wyrazistego unaocznienia możliwych pułapek interpretacyjnych i zawartego w rozprawie zastrzeżenia o konieczności ostrożnego podchodzenia do wyników obliczeń kwantowo-chemicznych, w kilku punktach dyskusji można odnieść wrażenie zbyt bezpośredniego podejścia do zebranych wyników elektrochemicznych i obliczeniowych. Przykładem jest tu dyskusja wartości powinowactw elektronowych kompleksów zaopatrzonych w N,N-donorowe ligandy pomocnicze gdzie brak spodziewanego zróżnicowania energii poziomu elektronowego LUMO zbiorczo wytłumaczono, bliżej niesprecyzowanym, innym procesem elektrochemicznym, wspólnym dla całej grupy badanych kompleksów. Przydatnym byłoby zestawienie obok siebie wartości elektrochemicznej i optycznej przerwy energetycznej dla szybszego i łatwiejszego wychwycenia zależności pomiędzy przesunięciami maksimów pików emisyjnych, a wartościami charakterystycznych potencjałów redoks badanych kompleksów. Przedstawione badania elektrochemiczne i spektroskopowe wykonane zostały w rozpuszczalnikach znacznie różniących się stałą dielektryczną i to właśnie wkład różnicy energii solwatacji form obojętnej i zjonizowanej kompleksu może być przyczyną obserwowanych rozbieżności pomiędzy wynikami elektrochemicznymi i spektroskopowymi, niekoniecznie sugerując występowanie bliżej nieokreślonych procesów redoks i to obejmujących całą grupę badanych związków. Swoją drogą, pewną pomocą w takich sytuacjach mogą okazać się badania elektrochemiczne samych ligandów, pozwalające rozpoznać ich indywidualne właściwości redoksove, wolne od wpływu atomu centralnego związku kompleksowego. Pewien niedosyt pozostawia również interpretacja wyraźnego zwiężenia przerwy energetycznej kompleksu zaopatrzonego w ligand 2,2'-bischinolinowy odwołująca się do jego największego stopnia koniugacji. Obojętny ligand 2,2'-bischinolinowy trudno jest uznać za 20 elektronowy układ π -skoniugowany, ze względu na możliwą rotację wokół wiązania σ łączącego oba fragmenty chinolinowe. Dodanie (bądź usunięcie) jednego elektronu diametralnie zmienia jednak sytuację. Przez analogię z ugrupowaniem 2,2'-bipirydynowym spodziewać się można delokalizacji niesparowanego elektronu po całym ugrupowaniu 2,2'-bischinoliny, stabilizującej jonorodnik na największej przestrzeni delokalizacji spośród wszystkich przebadanych elektrochemicznie ligandów N,N-donorowych. Próba tej hipotezy były by z pewnością wyniki elektrochemiczne kompleksu 2IA'-P1, których jednak nie zarejestrowano. Mając na uwadze opisane w rozprawie badania kompleksów zaopatrzonych w β -ketoiminowe pomocnicze ligandy N,O-cyklometalujące, N-podstawione szeroką gamą podstawników tak elektrono-uwalniających, jaki i elektrono-wyciągających, stwierdzić można, iż wybór miejsca podstawienia liganda jest kluczowym

elementem skutecznej regulacji powinowactwa elektronowego sfery koordynacyjnej kształtującej strukturę elektronową związku kompleksowego.

Celem utylitarnym projektu doktorskiego było otrzymanie nowych wydajnych elektroluminoforów rojących nadzieje wykorzystania jako materiały aktywne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych, stąd zwięźczeniem wysiłków syntetycznych były próby konstrukcji prototypowych urządzeń tego typu. Uwzględniając właściwości termiczne otrzymanych kompleksów, warstwy emisyjne przygotowano techniką wylewania z roztworu, rozpraszając badane związki kompleksowe w litej matrycy PVK:PBD. Celem rozpoznania charakterystyk emisyjnych otrzymanych roztworów stałych poddano je działaniu wiązki światła o długości fali charakterystycznej dla najwydajniejszego pasma absorpcji matrycy PVK:PBD. Już tu ujawniły się duże różnice w skuteczności rezonansowego przeniesienia energii stanu fotowzbudzonego z matrycy na związek kompleksowy występujący w roli gościa, rojąc zróżnicowaną odpowiedź warstw emisyjnych w warunkach pracy diody. W przypadku kompleksów zaopatrzonych w N,O-cyklometalujący β -ketoiminowy ligand pomocniczy próby usystematyzowania otrzymanych wyników pod kątem powinowactwa elektronowego podstawników liganda nie doprowadziły do jednoznacznych wniosków, kierując podejrzenia na wpływ uwarunkowań nadcząsteczkowych, kształtujących skuteczność rozproszenia cząsteczek metaloorganicznego emitera w matrycy PVK:PBD. Dobrowszy skład blend emitera i matrycy przygotowano proste diody typu gospodarz – gość, zaopatrzone w pojedyncze warstwy wstrzykujące elektrony i dziury. Zdjęte charakterystyki pracy tych urządzeń umożliwiły rozpoznanie własności elektroluminescencyjne badanych związków kompleksowych w funkcji potencjału polaryzacji diody. Zebrane wyniki ujawniły bardzo dużą zmienność parametrów pracy diod w funkcji struktury chemicznej związku kompleksowego, jednakże i tu wpływ powinowactwa elektronowego podstawników ligandów okazał się nie mieć dużego wpływu na barwę światła diody, jej wydajność prądową luminescencji, czy zewnętrzną wydajność kwantową konwersji energii elektrycznej w świetlną, wskazując na znacznie bardziej złożone mechanizmy generowania, transportu i rekombinacji promienistej elektrogenerowanych nośników ładunku nawet w tak prostych konstrukcyjnie urządzeniach jak organiczne diody elektroluminescencyjne typu gospodarz - gość. Przeprowadzone szczegółowe badania fotofizyczne dla wybranych, wydajnych emiterów metaloorganicznych wykazały, że znacznie skuteczniej niż matryca PVK:PBD pułapują one nośniki ładunku wstrzykiwane do warstwy emisyjnej z elektrod, promując ich rekombinację promienistą poprzez stadium ekscytanu. Wyniki te potwierdziły predyspozycje związków będących przedmiotem prac projektu doktorskiego do zastosowań w technologii fosforescencyjnych OLED.

W ostatnim rozdziale rozprawy zawarto jej podsumowanie i wnioski płynące z wyników przedstawionych badań. Wypunktowane zostały tu najważniejsze osiągnięcia wszystkich pięciu publikacji składających się na cykl doktorski oraz nieopublikowanych jak dotąd doświadczeń. Schemat ten, choć zgodny z zasadniczym porządkiem rozprawy, utrudnia niestety wychwycenie wzajemnych powiązań ustaleń ujętych w kolejnych jej sześciu rozdziałach poświęconych omówieniu wyników prac doświadczalnych. Zerwanie ze sztywnym zaszeregowaniem wyników do poszczególnych prac cyklu doktorskiego niewątpliwie pomogłoby podkreślić oś przewodnią projektu doktorskiego, akcentując jego spójność i monotematyczność, która, choć ewidentna, zatracą się niestety w hermetycznym ujęciu publikacyjnym, odzwierciedlającym zasadniczo chronologię porządku przygotowania wyników do ich rozpowszechnienia. Jestem przekonany, że całościowe podejście do zgromadzonego w rozprawie materiału naukowego ujawniłoby szereg dodatkowych powiązań i zależności pomiędzy strukturą

a właściwościami benzo[h]chinolinowych kompleksów irydu (III), wzmacniając fundament pod przyszłe prace badawcze w tym temacie.

Atutem rozprawy jest elegancki sposób formułowania myśli i przekazu naukowego treści w niej zawartych, sprawiający, że czyta się ją płynnie i z zainteresowaniem. Przywołane odnośniki literaturowe stanowią wartościową podporę prowadzonej argumentacji naukowej, a ich przekrój czasowy świadczy o dobrym rozeznaniu tak podstawowych jak i najnowszych osiągnięć w podjętej przez Doktoranta tematyce naukowej. Zamieszczone w rozprawie elementy graficzne oraz tabelaryczne przygotowane są starannie, usprawniając przekaz obszernego zasobu wyników doświadczalnych oraz przydając jej waloru naukowego. Zwraca uwagę bogactwo języka wywodów, przy zachowaniu pełni rygorów ścisłości naukowej diskutowanych zagadnień, widoczne szczególnie w opisach syntezy, oczyszczania i identyfikacji analitycznej połączeń chemicznych będących przedmiotem rozprawy. W opisie oraz dyskusji wyników fizykochemicznych daje się już odczuć pewien brak pewności naukowej Doktorant na tym polu, czego wyrazem są pojawiające się skróty myślowe użyte w odniesieniu do tych zagadnień. Wychwyliłem też kilkanaście oczywistych anglicyzmów będących najpewniej spuścizną przenoszenia na język ojczysty treści anglojęzycznych publikacji cyklu doktorskiego. Prezentacja złożonego systemu kodowania tożsamości chemicznej badanych związków nie jest dla czytelnika oczywista na pierwszy rzut oka, jednakże po chwili dłuższego zastanowienia ujawnia swój spójny schemat identyfikacyjny. Przedstawione tu niedociągnięcia stanowią zbiór uwag technicznych dotyczących jedynie sposobu prezentacji, w żadnym natomiast wypadku głębi, czy istoty merytorycznej treści rozprawy.

Prace wchodzące w skład cyklu doktorskiego opublikowane zostały w wysoko punktowanych periodykach naukowych dowodząc światowego poziomu przeprowadzonych badań. Doktorant zgromadził ogromny zasób materiału doświadczalnego, który usystematyzował i wyprowadził na jego podstawie wartościowe wnioski wnoszące ważny wkład w zasób wiedzy naukowej tematyki związków kompleksowych irydu. Doniesienia te, zakomunikowane światu naukowemu w rozpoznawalnych czasopismach obiegu międzynarodowego z pewnością spotkają się z odzewem mierzonym cytawalnością prac, pomagając budować przyszłą pozycję Doktorant w środowisku naukowym. Uwagi podniesione w recenzji są naturalną polemiką, jaka wywiązuje się przy tak obszernym i profesjonalnym potraktowaniu podjętego w rozprawie tematu badawczego, stąd gorąco liczę na owocną dyskusję z Doktorantem o sprawach podniesionych w recenzji.

Zamieszczona w rozprawie ankieta dorobku ujawnia wyróżniającą się aktywność naukową Doktoranta. Na uwagę i pochwałę zasługuje dorobek publikacyjny w skład którego wchodzi łącznie dwanaście publikacji w czasopismach z listy JCR, świadczący o głębokim zaangażowaniu Doktoranta w pracę naukową. Zwraca także uwagę troska o ochronę wiedzy nabytej w toku prac badawczych, wyrażona współautorstwem patentów. O umiejętnościach bezpośredniej prezentacji swych wyników i opinii naukowych świadczy udział Doktoranta w licznych konferencjach, w tym w roli prelegenta oraz wyróżnienia za zaprezentowane referaty plakatowe. Ważnym punktem kariery naukowej młodego adepta nauki, realizowanym przez Doktoranta, jest kierowanie projektem badawczym finansowanym w drodze konkursu ogólnokrajowego, kształtujące szereg ważnych cech takich jak skuteczna prezentacja i przekonywanie do swych pomysłów naukowych, zdobywanie funduszy na prowadzenie prac naukowych, utrzymywanie dyscypliny czasowej i budżetowej, racjonalne wydatkowanie środków na badania, jak również rozliczanie się z wyników swych prac. Liczny udział w innych projektach w roli wykonawcy dowodzi otwartości Doktoranta na współpracę z przedstawicielami środowiska naukowego, co jest

szczególnie istotne w dobie obecnej silnej specjalizacji zespołów badawczych, wymuszanej konsekwentnie pogłębiającym się stopniem złożoności problemów naukowych. Osiągnięcia Doktoranta zostały docenione na forum lokalnym jak i krajowym, czego potwierdzeniem są zdobyte stypendia i nagrody naukowe. Wszystko to pozwala dobrze rokować na jego dalsze samodzielne poczynania naukowe.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr Bartosza Orwata spełnia wymogi ustawowe określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz w §5, ust. 1 rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261), obowiązujące na podstawie art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018, poz. 1669, z późn. zm.) i z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

