

Warszawa, 11/11/2019

Dr hab. Dariusz Plewczyński, profesor uczelni
Laboratorium Genomiki Funkcjonalnej i Strukturalnej
Centrum Nowych Technologii
Uniwersytet Warszawski
Ul. Banacha 2c, 02-097 Warszawa, Polska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej
Pani magister Izabeli Grzelak
zatytułowanej

„Badania kwantowo-chemiczne nowych kompleksów Ir(III) jako potencjalnych emiterów dla organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED)”

wykonanej na Wydziale Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Marcina Hoffmanna

Przedstawiona mi do recenzji praca jest owocem udanego połączenia starannie przeprowadzonych prac obliczeniowych na poziomie mechaniki kwantowej i badań eksperymentalnych poczynając od syntezy ligandów i odpowiednich indywiduów koordynacyjnych Ir(III), po badania krystalograficzne, spektroskopowe i elektrochemiczne. Rozprawa doktorska mgr Izabeli Grzelak ma formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Przedmiotem mojej oceny, w myśl wymagań Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. 2017 poz. 1789, z późn. zm.) oraz Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu

habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261), jest oryginalność rozwiązanego problemu naukowego, ogólna wiedza teoretyczna Kandydatki w dziedzinie nauk chemicznych, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Ponieważ rozprawę doktorską mgr Izabeli Grzelak stanowi część pracy zbiorowej, moja recenzja zawiera ocenę indywidualnego wkładu Kandydatki w jej powstanie na podstawie załączonych oświadczeń współautorów. Rozprawa doktorska zawiera spis opublikowanych przez Doktorantkę prac naukowych będących podstawą rozprawy, 51 stronicowy opis w języku polskim stanowiący streszczenie celów i wyników przedstawionych prac oraz kopii czterech publikacji naukowych współautorstwa doktorantki. Całość podsumowana jest w streszczeniu w języku polskim (5 str.) i angielskim (5 str.). Doktorantka przedstawiła oświadczenia współautorów określające ich wkład w powstanie tych publikacji. Spójnie tematycznie zbiór artykułów już opublikowanych w czasopismach naukowych wskazanych przez Doktorantkę to:

[P1] Grzelak, I., Orwat, B., Kownacki, I., Hoffmann, M., (2019). Quantum-chemical studies of homoleptic iridium(III) complexes in OLEDs: fac versus mer isomers. *J. Mol. Model.* 25, 154. Doi: 10.1007/s00894-019-4035-2

[P2] Witkowska, E., Wiosna-Salyga, G., Glowacki, I., Orwat, B., Oh, M., Kownacki, I., Kubicki, M., Gierczyk, B., Dutkiewicz, M., Cieszko, P., Luszczynska, B., Ulanski, J., Grzelak, I., Hoffmann, M., Ledwon, P., Lapkowski, M., (2018). Effect of fluorine substitution of the β -ketoiminate ancillary ligand on photophysical properties and electroluminescence ability of new iridium(iii) complexes. *J. Mater. Chem. C* 6, 8688–8708. Doi: 10.1039/C8TC02890G

[P3] Orwat, B., Witkowska, E., Kownacki, I., Oh, M.-J., Hoffmann, M., Kubicki, M., Grzelak, I., Marciniak, B., Glowacki, I., Luszczynska, B., Wiosna-Salyga, G., Ulanski, J., Ledwon, P., Lapkowski, M., (2017). Microwave-assisted one-pot synthesis of new ionic iridium complexes of $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+ \text{A}^-$ type and their selected electroluminescent properties. *Dalton Trans.* 46, 9210–9226. Doi: 10.1039/C7DT01372H

Dodatkowo w skład rozprawy wchodzi manuskrypt artykułu, który w trakcie sporządzania niniejszej recenzji już został zaakceptowany do druku:

[P4] Witkowska, E., Orwat, B., Oh, M.-J., Wiosna-Salyga, G., Glowacki, I., Kownacki, I., Jankowska, K., Kubicki, M., Gierczyk, B., Dutkiewicz, M., Grzelak, I., Hoffmann, M., Nawrocik, J., Krajewski G., Ulanski, J., Ledwon, P., Lapkowski, M., (2019) Effect of β -ketoiminato ancillary ligand modification on emissive properties of new iridium complexes, *Inorg. Chem.* (in press) Doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b02785

Poza tym mgr I. Grzelak jest współautorką jeszcze jednego artykułu naukowego:

[P5] Ratajewski, M., Grzelak, I., Wiśniewska, K., Ryba, K., Gorzkiewicz, M., Walczak-Drzewiecka, A., Hoffmann, M., Dastyk, J., (2015). Screening of a chemical library reveals novel PXR-activating pharmacologic compounds. *Toxicol. Lett.* 232, 193–202. Doi: 10.1016/j.toxlet.2014.10.009

W pracy [P3] wkład Pani Izabeli Grzelak wynosił 20% i polegał przede wszystkim na zaplanowaniu i wykonaniu obliczeń kwantowo-chemicznych, przeprowadzenie dyskusji wyników wspólnie z innymi autorami, oraz szczegółowe opisanie części obliczeń składających się na manuskrypt. Z kolei w pracy [P2] wkład Pani Izabeli Grzelak wynosił 15% i również sprowadzał się do przygotowania, wykonania i opisanie wyników obliczeń kwantowo-mechanicznych w ramach szerszego projektu. Praca [P1] stanowi w przeważającej części dzieło Doktorantki, szacowane na 60%. Poza zaplanowaniem, przeprowadzeniem i dyskusją oraz opisaniem obliczeń kwantowo-mechanicznych dodatkowo autorka prowadziła korespondencję z Edytorem, prowadziła przygotowanie wersji końcowej publikacji po uwzględnieniu uwag recenzentów. Z kolei w pracy [P4] wkład Doktorantki opisany został na 15% w Oświadczeniu Współautorów Publikacji jako prace kwantowo-mechaniczne. Recenzent nie dysponuje wiedzą o wkładach poszczególnych osób w publikacji [P5], warto jednak zauważyć że Doktorantka znajduje się tutaj na drugim miejscu w liście współautorów, co sugerować może znaczący wkład w ten manuskrypt.

Jak sformułowała to Doktorantka, głównymi celami rozprawy doktorskiej „było zbadanie metodami chemii kwantowej nowych C,N-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) jako potencjalnych emiterów fosforescencyjnych dla organicznych diod elektroluminescencyjnych. Zbadanie wybranych właściwości fizykochemicznych mających znaczenie w szeroko pojętej optoelektronice organicznej (...) prześledzenie zależności pomiędzy budową chemiczną, a właściwościami optycznymi oraz elektrochemicznymi. Określenie wpływu modyfikacji strukturalnych oraz wpływu izomerii *fac-mer* na parametry fotofizyczne emiterów fosforescencyjnych”.

Aby zrealizować tak sformułowany cel rozprawy, Doktorantka wykorzystwała odpowiednio dobrane metody badawcze chemii komputerowej. Obliczenia zostały wykonane z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT - Density Functional Theory) przy użyciu popularnych funkcjonałów hybrydowych w połączeniu z bazą funkcyjną SDD bądź LANL2DZ adekwatnymi dla związków zawierających w swej strukturze metale przejściowe. Aby zasymulować środowisko rozpuszczalnika stosowano model ciągły rozpuszczalnika (PCM - Polarizable Continuum Model).

Cele rozprawy udało się zrealizować. Należy w pełni zgodzić się z Doktorantką, że przeprowadzona analiza orbitali molekularnych pozwoliła wyznaczyć wartości przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO, która dobrze korelowała z wypromieniowaną energią. Początkowe badania przeprowadzone za pomocą różnych metod B3LYP, WB97XD, czy M06 dawały wyniki odbiegające od pomiarów eksperymentalnych. Jako zasługujące na uznanie uważam, że Doktorantka zaproponowała zastosowanie metody ONIOM, w której układ został podzielony na warstwy obliczeniowe, co umożliwiło zastosowanie różnych poziomów obliczeniowych dla poszczególnych grup atomów. Dzięki temu ostatecznie uzyskano korelację pomiędzy rezultatami z pomiarów doświadczalnych i z obliczeń na poziomie 90%.

Badając izomerię *mer-fac* indywiduów koordynacyjnych Ir(III) Doktorantka pokazała, że forma facjalna kompleksu jest energetycznie korzystniejsza od formy meridionalnej. Analiza orbitali molekularnych pokazała, że energia orbitalu HOMO dla izomeru meridionalnego jest wyższa niż dla izomeru facjalnego, natomiast energia orbitalu LUMO jest porównywalna, co w konsekwencji prowadzi do większej wartości przerwy energetycznej HOMO-LUMO dla izomerów facjalnych. Ponadto Doktorantka pokazała, że orbital LUMO koncentruje się na ligandach cyklometalujących, chyba że w ligandzie

ketoiminowym występuje podstawnik z grupą nitrową. W takim przypadku orbital LUMO zlokalizowany jest głównie na tym ligandzie.

Przechodząc do *uwag polemicznych i szczegółowych*. Proszę o wyjaśnienie co Autorka miała na myśli pisząc: „wpływ orientacji fluoru w pierścieniu fenylowym” (str. 39).

Doktorantka stwierdziła, że „wpływ podstawienia fluorem na właściwości kompleksów irydu(III) zwiększą się wraz z rosnącą liczbą atomów fluoru w cząsteczce” jednak nie wskazała na czym on w ogóle polega. Proszę o wyjaśnienie.

Jaki był cel porównywania obliczonych i zmierzonych wartości przesunięć chemicznych ^1H NMR ?

Proszę również, by w trakcie obrony, Doktorantka objaśniła jedną z metod ONIOM albo GIAO. Wykorzystywała je w trakcie obliczeń, ale praktycznie nie wyjaśniła na czym one polegają.

Ocena końcowa

Opis rozprawy przedstawiony przez Doktorantkę, pomimo drobnych usterek językowych, napisany jest interesująco i obszernie. Doktorantka zademonstrowała, że dobrze rozumie i umiejętnie wykorzystuje różne metody obliczeniowe, potrafi formułować hipotezy badawcze i je następnie weryfikować. Nie sposób nie zauważyć, że wyniki badań Doktorantki były poddane szczegółowej ocenie przez recenzentów wybranych przez edytorów poszczególnych czasopism. Tak więc włączony do rozprawy dorobek naukowy magister Izabeli Grzelak został już oceniony przez wielu ekspertów.

Rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr Izabelę Grzelak świadczy o dobrym zrozumieniu stawianych zadań badawczych. Cele rozprawy udało się zrealizować. Doktorantka pokazała, że zna i umiejętnie używa odpowiednio dobrane metody obliczeniowe, formułuje hipotezy badawcze i je weryfikuje, tak więc ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie nauk chemicznych należy ocenić pozytywnie. W podsumowaniu mojej oceny rozprawy doktorskiej pani magister Izabeli Grzelak pragnę przede wszystkim stwierdzić, że prezentowany dorobek naukowy rozprawy oceniam pozytywnie. Biorąc pod uwagę niewątpliwe walory rozprawy doktorskiej, udane połączenie

użycia technik obliczeniowych i eksperymentalnych, oraz walory aplikacyjne oceniam rozprawę doktorską mgr Izabeli Grzelak jako istotny wkład do naszej wiedzy o chemii.

Oceniam, że rozprawa ta spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi, stawiane rozprawom doktorskim, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, unaocznia ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w zakresie chemii oraz pokazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę zatem do Rady Naukowej dyscypliny nauk chemicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie pani magister Izabeli Grzelak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. Dariusz Plewczynski,
profesor Uniwersytetu Warszawskiego i Politechniki Warszawskiej