



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-54-60, 📠 (58) 523-50-60, ✉ dagmara.jacewicz@ug.edu.pl

Dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. UG

Gdańsk, 28 październik 2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Grzelak

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

Przesłana mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Izabeli Grzelak została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Marcina Hoffmanna w Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Przedłożona praca dotyczy interesujących zagadnień dotyczących obliczeń kwantowo-chemicznych nowych kompleksów irydu(III) jako potencjalnych emiterów dla organicznych diod elektroluminescencyjnych.

Rozprawa nie posiada typowego charakteru obszernej, specjalnie na tę okazję napisanej dysertacji doktorskiej. Wręcz przeciwnie, w jej skład wchodzi opublikowane artykuły naukowe w prestiżowych czasopismach z listy filadelfijskiej (co jest zgodne z Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455, art. 13, ust. 2.) dzięki czemu stanowi ona nowoczesną formę rozprawy doktorskiej. W mojej opinii taka forma przedstawienia wyników swoich badań świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki i w pełni dokumentuje cykl tworzenia, we współpracy z Promotorem, całości osiągnięcia naukowego.

Rozprawę doktorską stanowią 4 prace naukowe oraz liczący 47 stron opis, w skład którego wchodzi następujące rozdziały: streszczenie, abstract, wprowadzenie, cel rozprawy doktorskiej, metodologia, wyniki wraz z dyskusją, wnioski oraz bibliografia. Integralną częścią dysertacji jest liczący 4 stronicowy rozdział zawierający oświadczenia współautorów o ich wkładzie w powstawanie publikacji. Wyniki badań zostały opublikowane w dobrze dobranych, specjalistycznych, międzynarodowych czasopismach naukowych o wysokich wskaźnikach cytowań tzn. w Dalton Transaction (IF = 4,052), Journal of Materials Chemistry C (IF = 6,641), Inorganic Chemistry (IF = 4,85) czy Journal of Molecular Modeling (IF = 1,335). Wszystkie publikacje są pracami wieloautorskimi.



UNIwersytet Gdański



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-54-60, 📠 (58) 523-50-60, ✉ dagmara.jacewicz@ug.edu.pl

Z oświadczeń współautorów wynika, że wkład Pani mgr inż. Izabeli Grzelak w powstaniu 4 publikacji polegał głównie na zaplanowaniu i wykonaniu obliczeń kwantowo-chemicznych, częściowej dyskusji wyników oraz przygotowaniu części manuskryptu dotyczącej obliczeń kwantowo-chemicznych, a w jednej z prac (opublikowanej w czasopiśmie Journal of Molecular Modeling) dodatkowo prowadziła korespondencję z edytorem, poprawiała manuskrypt zgodnie z sugestiami recenzentów oraz przygotowała odpowiedzi na uwagi recenzentów. W mojej opinii wkład Doktorantki w powstawanie publikacji jest wystarczający i nie budzi zastrzeżeń.

Celem prac podjętych przez Doktorantkę w ramach rozprawy doktorskiej było zbadanie metodami chemii kwantowej nowych związków kompleksowych irydu(III) zawierających ligandy C,N-cyklometalujące oraz N,O- lub N,N- donorujące ligandy pomocnicze będące potencjalnymi emiterami fosforescencyjnymi dla organicznych diod elektroluminescencyjnych. W mojej opinii celowość podjętej tematyki badawczej oraz metodologia została przedstawiona w sposób jasny i szczegółowy, a cel pracy (w postaci 4 publikacji) został zrealizowany.

Doktorantka przebadła metodami chemii kwantowej cztery grupy związków, które uprzednio zostały zsyntezowane. Pierwsza grupa to: jonowe kompleksy irydu(III) zawierające benzo[h]chinolinę (typu $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+\text{A}^-$). Przeprowadziła analizę orbitali molekularnych i wyznaczyła wartości przerwy energetycznej E_g . Badania były prowadzone przy zastosowaniu różnych metod obliczeniowych (tj. B3LYP, WB97XD oraz M06). Doktorantka w swoich badaniach wykorzystwała zaproponowaną przez siebie metodę 39 ONIOM dzięki zastosowaniu której uzyskała lepszą korelację z wynikami elektrochemicznymi. Otrzymane wyniki badań sugerują, że modyfikacja pomocniczego liganda wpływa znacząco na położenie orbitali HOMO i LUMO, co prowadzi do zmiany wartości E_g . Największe różnice można zaobserwować w przypadku związku koordynacyjnego zawierającego ligand pomocniczy 2,2'-bichinolinę, dla którego wartość E_g była znacząco niższa od pozostałych przebadanych związków kompleksowych. Druga grupa związków to: bis(benzo[h]chinolinowe) kompleksy Ir(III) o ogólnym wzorze $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$ z β -ketoiminowymi ligandami zawierającymi różne fluorowane ugrupowania N-arylowe. Mgr inż. Izabela Grzelak zbadała wpływ orientacji atomów fluoru w pierścieniu fenylowym. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że wykazują one niewielkie



UNIwersytet Gdański



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-54-60, 📠 (58) 523-50-60, ✉ dagmara.jacewicz@ug.edu.pl

różnice energii między konformerami, a tym samym sugerując obecność obu struktur w mieszaninie konformerów. Doktorantka dokonała także analizy orbitali molekularnych i wyznaczyła wartości energii orbitali HOMO i LUMO. Otrzymane wyniki korelowały z wartościami eksperymentalnymi, o czym świadczy otrzymany współczynnik korelacji na poziomie 90%. Otrzymane wyniki badań również potwierdziły, że wpływ podstawienia fluorem na właściwości kompleksów irydu(III) zwiększają się wraz z rosnącą liczbą atomów fluoru w cząsteczce. Dzięki takim badaniom można wyciągnąć wniosek, że najsilniejszy efekt obserwowano dla kompleksów z czterema lub pięcioma atomami fluoru podstawionymi w pierścieniu fenyłowym liganda pomocniczego. Trzecia badana przez mgr Izabelę Grzelak grupa związków to: kompleksy facjalne i meridionalne Ir(III) typu $[\text{Ir}(\text{5-R-bzq})_3]$ zawierające podstawione benzo[h]inoliny ($\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{OPh}, \text{NMe}_2, \text{C}_6\text{F}_5$ oraz $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NPh}_2$). Doktorantka przebadła te związki kompleksowe Ir(III) pod kątem wpływu izomerii facjalnej i meridionalnej na właściwości kompleksów. Obliczyła populację 40 konformerów w mieszaninie wykorzystując do tego celu rozkład Boltzmanna. Wyniki badań dowiodły, że dla otrzymanych związków koordynacyjnych irydu(III) najbardziej korzystne energetycznie struktury są wtedy, gdy trzy ligandy zgrupowane są na narożach tworzących jedną ze ścian oktaedru. Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć wniosek, że forma facjalna wszystkich przebadanych związków kompleksowych Ir(III) jest bardziej korzystna energetycznie w porównaniu do jej formy meridionalnej. Kolejno przeprowadzona przez Doktorantkę analiza orbitali molekularnych pokazała, że energia HOMO dla izomeru meridionalnego jest wyższa niż dla izomeru facjalnego. Z kolei energia LUMO jest porównywalna dla obu form izomerów. Otrzymane wyniki pozwalają na wyciągnięcie wniosku, że związki koordynacyjne fac- $[\text{Ir}(\text{5-R-bzq})_3]$ posiadają większą E_g niż odpowiadające im związki koordynacyjne mer- $[\text{Ir}(\text{5-Rbzq})_3]$ jak również pokazały, że zmiana podstawnika w ligandzie cyklometalowanym nie wpływa na parametry geometryczne związków kompleksowych, jednak w sposób znaczący wpływa na poziomy energii HOMO-LUMO. Czwarta grupa związków to: bis(benzo[h]chinolinowe) kompleksy Ir(III) o ogólnym wzorze $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{R}^1\text{C}(\text{=NR}^2)\text{CH}=\text{C}(\text{-O})\text{R}^1)]$ ze zmodyfikowanym pomocniczym ligandem β -ketoiminowym. Dowiodła, że w przypadku badanych kompleksów LUMO koncentruje się na ligandach cyklometalujących, a wyjątkiem okazały się związki koordynacyjne z grupą nitrową, gdzie LUMO zlokalizowane jest głównie na



UNIwersytet Gdański



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-54-60, 📠 (58) 523-50-60, ✉ dagmara.jacewicz@ug.edu.pl
ligandzie pomocniczym, podczas gdy LUMO + 1 jest przypisany ligandom cyklometalującym. Otrzymane wyniki korelują z wynikami otrzymanymi w badaniach elektrochemicznych, w których to również obserwuje się silny wpływ grupy nitrowej na energię LUMO badanych związków kompleksowych Ir(III).

Warto w tym miejscu nadmienić, iż badania wykonywane przez mgr inż. Izabelę Grzelak były prowadzone w ścisłej współpracy z 3 grupami badawczymi: pierwszą kierowaną przez Pana Profesora Ireneusza Kownackiego z Zakładu Chemii Metaloorganicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, drugą grupą badawczą kierowaną przez Pana Profesora Mieczysława Łapkowskiego z Katedry Fizykochemii i Technologii Polimerów z Politechniki Śląskiej oraz trzecią grupą badawczą kierowaną przez Pana Profesora Jacka Ulańskiego z Katedry Fizyki Molekularnej z Politechniki Łódzkiej.

Umożliwiło to Doktorantce porównanie wyników badań eksperymentalnych z teoretycznymi. Obliczenia kwantowo-chemiczne wykonane przez Panią Izabelę Grzelak w istotny sposób uzupełniły informacje uzyskane na podstawie badań eksperymentalnych nowo otrzymanych związków koordynacyjnych.

Z krytycznymi uwagami w stosunku do publikacji naukowych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach nie jest łatwo, ponieważ zostały one już raz ocenione przez kilku niezależnych recenzentów, następnie przeszły zapewne staranny proces rewizji i ostatecznie po dokonaniu poprawek zostały uznane za nadające się do publikowania. Z tego też względu nie mam większych zastrzeżeń dotyczących merytorycznej strony wyników badań przedstawionych w autoreferacie. Jednakże czytając rozprawę doktorską nasunęło mi się kilka pytań, które poniżej wymienię:

- 1) We wprowadzeniu na str. 15 Autorka pisze: „Najczęściej są to związki o charakterze nienasyconym lub aromatycznym zawierające układy sprzężonych wiązań podwójnych ułatwiające transport nośników ładunku”, Co konkretnie Autorka rozumie pod pojęciem „nośników ładunku” w tym kontekście?
- 2) Jaka metodę Autorka zastosowała przy obliczaniu błędu kalkulacji kwantowo-chemicznych?
- 3) Na stronie 31 Autorka pisze: „Badania pokazały, że różnice energii między konformerami są niewielkie, co sugeruje, że obie struktury mogą być obserwowane



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-54-60, 📠 (58) 523-50-60, ✉ dagmara.jacewicz@ug.edu.pl
w *mieszaniu konformerów*". W jakim zakresie wartości energii mieszczą się te granice?

- 4) Na stronie 32 Autorka pisze: „*Badania pozwoliły również zaobserwować rosnący wpływ atomu fluoru na właściwości kompleksów irydu(III) wraz ze zwiększającą się liczbą atomów w cząsteczce*”. Jaki był wpływ obecności wzrastającej ilości atomów fluoru w cząsteczce?
- 5) Na stronie 33 Autorka pisze: „*We wszystkich przebadanych strukturach forma facjalna kompleksu ma niższą energię o około 9 kcal/mol od jej formy meridionalnej*”. Czy znane są wyniki badań kwantowo-chemicznych dla kompleksów facjalnych i meridionalnych innych jonów metali? Jeśli tak, to czy tak samo przedstawia się zależność energii względnych?
- 6) Na stronie 34 Autorka pisze: „*Kolejnym celem moich badań nad kompleksami irydu(III) było porównanie obliczonych wartości przesunięć chemicznych widm ^1H z wartościami opisanymi w literaturze*”. Jaki był cel tego porównania ^1H oprócz oceny poprawności obliczeń? Dlaczego nie wykonano obliczeń dla ^{13}C NMR?

Proszę Doktorantkę o odpowiedzi na wyżej postawione pytania.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera szereg ciekawych wyników. Cel pracy został w pełni zrealizowany, a uzyskane wyniki zawierają wiele elementów nowości naukowej. Rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem, a stosowana w pracy nomenklatura chemiczna jest prawidłowa. Praca zredagowana jest starannie i posiada przejrzystą szatę graficzną. Uważam, iż wiedza Doktorantki jest na tyle ugruntowana, że potrafi wykorzystać ją do osiągnięcia postawionych sobie celów naukowych.

Jednakże z obowiązku krytycznego spojrzenia recenzenta chciałabym także zwrócić uwagę na nieliczne zauważone niedociągnięcia natury redakcyjnej takie jak: drobne błędy stylistyczne, językowe czy edytorskie. Te uwagi w żaden sposób nie umniejszają wartości recenzowanej pracy. Pod względem merytorycznym i formalnym praca nie budzi żadnych zastrzeżeń.



UNIWERSYTET GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, ☎ (58) 523-54-60, 📠 (58) 523-50-60, ✉ dagmara.jacewicz@ug.edu.pl

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem problemu oraz dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej i umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Panią mgr inż. Izabelę Grzelak. Rozprawa doktorska stanowi poprawnie zaplanowaną i zrealizowaną pracę badawczą. Przedstawione publikacje mgr inż. Izabeli Grzelak oceniam jako prace na bardzo wysokim poziomie naukowym. Są one przykładem starannie przemyślanych projektów, w których trafnie zostały sformułowane hipotezy badawcze i krytycznie dobrano stosowane metody. Warto w tym miejscu podkreślić wartościowe uzasadnienie problematyki prac we wstępie do każdej publikacji.

Reasumując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska w pełni spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu wniosek o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Grzelak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dagmara Jacewicz