

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol

Przedstawiona mi rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol, zatytułowana „Cyklometalowane i etynylowe kompleksy irydu(III) i platyny(II) - synteza i właściwości fotofizyczne” została zrealizowana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Instytutu Chemii, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod promotorstwem prof. dr hab. inż. Stanisława Krompca. Promotorem pomocniczym tej pracy był dr Piotr Lodowski.

Praca doktorska ma charakter interdyscyplinarny z dominującym elementem syntetycznym. Bogatym i bardzo wartościowym uzupełnieniem pracy są badania właściwości fizykochemicznych, szczególnie pomiary luminescencyjne, skorelowane z obliczeniami kwantowo-chemicznymi.

Kompleksy irydu, mimo bardzo wysokiej ceny samego metalu znalazły szereg zastosowań w katalizie, jak np. w reakcji asymetrycznego uwodornienia. Rozwój optoelektroniki przyniósł renesans związkom irydu, tym razem wykorzystując ich właściwości optyczne na bazie specyficznych przejść elektronowych. W tym właśnie obszarze Doktorantka podjęła oryginalne badania. Pomimo przytoczonych w pracy zastosowań (str. 10) jak np. w „organicznych diodach elektroluminescencyjnych” warto mieć na uwadze tendencję eliminowania kompleksów, zwłaszcza kosztownych metali, co jest aktualnie jednym z głównych nurtów rozwijanej intensywnie technologii OLED. Jednakże z powodu bardzo silnego uzależnienia w obecnej technologii optycznie aktywnych półprzewodników od związków metali przejściowych, w tym kompleksów irydu, wybór zagadnienia badawczego i jego realizacja w doświadczonej grupie specjalistów z obszaru syntezy i badania właściwości związków metaloorganicznych jest w pełni zasadny. Pryncypalnym motywem podjęcia tych studiów jest wola poznania właściwości otrzymanych związków irydu i platyny oraz wyjaśnienie ich charakterystyki za pomocą teoretycznych obliczeń kwantowo-chemicznych. Są to zagadnienia o charakterze poznawczym. Nie są one jednak oderwane od potrzeby rozwiązywania bieżących problemów, na które technologia oczekuje odpowiedzi. Dowodem tego jest przekazanie dwóch otrzymanych kompleksów irydu do wytworzenia materiału aktywnego w ogniwach słonecznych BHJC w Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu.

Układ pracy jest klasyczny. W części literaturowej (31 stron) omówione zostały podstawy teoretyczne dotyczące budowy, syntezy oraz właściwości fotofizycznych wybranych, cyklometalowanych kompleksów irydu(III) i platyny(II). Opis stanu wiedzy w tej części jest przedstawiony w sposób klarowny, niezbyt obszerny, ale też wybrana grupa związków jest wąska. Zakres opisu literatury jest więc w pełni satysfakcjonujący. Przedstawione badania stanowią logiczną całość a zaprezentowane schematy i rysunki dobrze obrazują zawarte tam myśli. Przytoczona literatura jest z okresu ostatnich 10 lat, przy czym największy udział mają prace z ostatni 5 lat. Potwierdza to zawartą we wprowadzeniu tezę, iż zrealizowane w ramach pracy doktorskiej badania wpisują się w aktualne nurty w nauce a dzięki opublikowanym pracom z udziałem Doktorantki, są także zauważalnym elementem tej dziedziny. Część badawcza pracy (79 stron), to najbardziej obszerna

część dysertacji. Przedstawione tam zostały poszczególne etapy syntezy kompleksów irydu(III) i platyny(II). Wpierw otrzymywano cyklometalowane, dimeryczne kompleksy irydu, które następnie poddawano reakcji z azotowymi i tlenowymi ligandami chelatującymi otrzymując finalne produkty. Na szczególną uwagę zasługują studia nad stereoizomerami *C-trans-N* i *C-trans-C* kompleksów irydu (str. 67-68). Ich rozdział i identyfikacja stanowi kolejny przykład dużych zdolności Doktorantki w badawczym warsztacie pracy na pograniczu chemii koordynacyjnej, organicznej i metaloorganicznej. Spora część ligandów cyklometalujących została samodzielnie zsyntezowana, głównie na drodze reakcji sprzęgania. Badania nad przekształceniami ligandów oraz ich umiejętna synteza stanowią bardzo interesującą część pracy. Są to żmudne, czasami kilkietapowe syntezy, które jedynie przy zestawieniu cech takich jak pracowitość, talent do pracy w ambitnych, wymagających warunkach i dociekliwość pozwalają na osiągnięcie zamierzonego celu. Mgr Grażyna Szafraniec-Gorol udowodniła tym samym, że potrafi podjąć się tak trudnych wyzwań, co zasługuje na dodatkowe zaakcentowanie. Otrzymane ligandy zostały także wykorzystane w nowych kompleksach platyny(II). Wydzielone produkty zostały następnie scharakteryzowane technikami spektroskopowymi ^1H , ^{13}C NMR i HRMS. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na przejrzyste oraz dobrze zinterpretowane widma NMR, co w przypadku tak złożonych związków jest nie lada wyzwaniem. Badania Mgr Szafraniec-Gorol obejmowały także symulacje kształtów i względnych energii poziomów HOMO, LUMO i widm absorpcyjnych otrzymanych związków. Posłużyła się w tym celu obliczeniami kwantowo-chemicznymi TD-DFT. Obliczenia te pozwoliły skorelować większość obserwowanych pasm absorpcji i emisji z budową otrzymanych związków. Jak wspomina w części literaturowej, pomimo wielu badań w tym obszarze, opisane dotąd zależności są zaledwie szczątkowe. Toteż dostarczenie kolejnych korelacji wzbogaca dostępną wiedzę, czego dowodem są liczne publikacje Doktorantki. Znalazło to też praktyczne potwierdzenie w badaniach aplikacyjnych wybranych związków, otrzymanych w tej pracy.

Cześć eksperymentalna (41 stron) zawiera rzetelne przepisy otrzymywania ligandów i ich kompleksów. Są one przedstawione w sposób klarowny i pozwalający na odtworzenie syntez przez kolejną generację chemików. Dodatkowo opisy te zostały opatrzone charakterystyką spektroskopową uzyskanych produktów.

Na uwagę zwraca forma opisu prowadzonych prac, która jest zgrabna i czytelna, ale też przedstawiona w pierwszej osobie liczby pojedynczej. Jest to wyraz znamiennej samoidentyfikacji Doktorantki z prowadzonymi badaniami oraz idzie ona w parze z dużym Jej zaangażowaniem w realizację tej pracy. Widocznymi symptomami dużej samodzielności badawczej mgr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol są opisy planowania prowadzonych prac, ich różnorodność oraz głębia dyskusji naukowej.

Elementy pracy zaznaczyły wartościowy ślad w świecie naukowym w postaci 11 publikacji międzynarodowych w uznanych czasopismach. Doktorantka jest w dwóch z nich pierwszą a zarazem korespondencyjną autorką. Ponadto wyniki prac zostały zaprezentowane na kilku konferencjach, również w formie ustnych komunikatów. Praktyczny aspekt pracy znalazł się w jednym zgłoszeniu i jednym przyznany patencie z udziałem mgr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol. Wartość badań została dostrzeżona przez Narodowe Centrum Nauki przez przyznanie finansowania w postaci grantu Preludium w latach 2015-2017.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest w wielu aspektach bardzo imponującą, tym niemniej doszukałem się kilku nieścisłości lub zmiany formy sposobu zapisu, nazewnictwa, które powinno jednak być konsekwentnie zaadoptowane również przez młodych naukowców, aby przekaz był spójny i jednoznaczny:

- W pracy stosowana jest kropka jako oznaczenie miejsca dziesiątego. Choć w literaturze anglojęzycznej jest to prawidłowe, to jednak w języku polskim znak przecinka pełni tę rolę.
- Nazwy grup siliowych pisane są z podwójnym "l" (np. str. 20), co jest nieprawidłowym zapożyczeniem z języka angielskiego.
- W podobny sposób w pracy pojawiają się terminy "organometaliczny" (str. 8, 9, 54), choć nie konsekwentnie, bo w niektórych miejscach jest także prawidłowy polski termin "metaloorganiczny".
- Nie mogę zgodzić się także z notorycznie stosowanym skrótem dla 2-etoksyetanolu w postaci "2-EtOEtOH", w którym łańcuch etylenowy $-CH_2CH_2-$ jest wyrażany jako skrót Et. Skrót ten jest zarezerwowany dla rodnika etylowego o wzorze sumarycznym C_2H_5 .
- Dokładność niektórych wartości liczbowych jest niewspółmierna do metody ich wyznaczania, np. współczynnik molowy absorpcji podany jest z dokładnością do jedności lub też niespójna jest liczba miejsc znaczących, np. str. 132: 20.8 g (152.2 mmol) i dalej 19 g (47.6 mmol). Ponadto dokładność niektórych danych spektroskopowych jest często zbyt duża i niekonsekwentna (raz dwa, a w innych przypadkach jedno miejsce po przecinku dla przesunięć na widmach ^{13}C NMR).
- W spisie skrótów zamieszczono wzór $AgOTf$ z rozwinięciem „triflat srebra”, tymczasem spodziewałbym się raczej nazwy „triflan srebra(I)”.
- Na str. 14 można przeczytać: „Reakcję przeprowadza się w czasie 6 - 24 godzin, w polarnych, często wysokowrzących rozpuszczalnikach tj. metanolu [29],...” Moim zdaniem metanol nie należy do wysokowrzących rozpuszczalników, choć jest to względne i np. dla naukowców pracujących z nadkrytycznym CO_2 , lub ciekłym amoniakiem, metanol może być traktowany jako wysokowrzący. Ponadto zakres czasu prowadzenia reakcji 6-24 h jest bardzo szeroki, przez co mało informatywny.
- str. 32: „W geometrii płaskiego kwadratu, pod wpływem pola ligandów, orbital (dx^2-y^2) przesuwa się w kierunku wyższych wartości energii, przez co staje się silniej antywiążący...” Orbital atomowy dx^2-y^2 nie może być wprost antywiążącym orbitalem cząsteczkowym, choć może mieć istotny w nim udział. Jest to więc pewien skrót myślowy.
- str. 42: "Opierając się na procedurach literaturowych /.../ otrzymano (1), w wyniku ogrzewania dimeru irydowego i 2.5-krotnego nadmiaru liganda (Hacac) z dodatkiem wodorotlenku tetrametyloamoniowego." Moim zdaniem jest to myląca informacja, gdyż stosunek molowy liganda Hacac na dimeryczny kompleks irydu, to 3,5:1,0, ale ponieważ dotyczy to dimerycznego kompleksu, to stosunek liganda do metalu jest 3,5:2,0 a więc jest zaledwie 0,75-molowy nadmiar liganda na każdy mol atomów irydu.
- str. 48, rysunek 8: Względne wysokości poziomów energetycznych dla kompleksów 1 i 2 są różne, jednak podana energia przejścia (2,866 eV) ma tę samą wartość.
- str. 101, rysunek 27: względne różnice wysokości poziomów HOMO i LUMO dla kompleksów Pt-4 i Pt-5 (dla Pt-5 wizualnie mniejsza przerwa) nie idą w parze z ich wartościami przerwy energetycznej, odpowiednio 3,50 i 3,29 eV - tym razem wartość przerwy jest większa dla Pt-4.
- str. 122-123, opisy widm HRMS związków Ir-4: $C_{58}H_{36}F_6IrN_4PS_4$ $[M^+]$ obl. 1109.1452, wyzn.: 1109.1447 i Ir-5: $C_{46}H_{32}IrN_4S_4$ $[M^+]$ obl.: 961.1139, wyzn.: 961.1156. Masy tych jonów nie pochodzą od całych cząsteczek, lecz jedynie od kationowej jednostki koordynacyjnej (bez jonu $[PF_6]^-$) co jest zrozumiałe, więc dlatego powinny być raczej opisane jako $[M-PF_6]^+$

- str. 126: „surowy produkt wymyto za pomocą CHCl_3 ” – bardziej fachowym opisem byłoby: „surowy produkt wyekstrahowano za pomocą CHCl_3 ”

- str. 127, w niektórych przypadkach sygnał w postaci trypletu jest podawany w formie zakresu przesunięć chemicznych, tj. „7.10 - 6.98 (t, $J = 10.8 \text{ Hz}$, 1H)”. Prawidłowe byłoby wskazanie środka tego sygnału, co w przypadku trypletu nie powinno sprawiać większych problemów.

Ponadto nasunęły mi się pytania i uwagi natury chemicznej, wynikające z niejasności zaprezentowanych wyników, które są moim zdaniem istotne:

- Czy w syntezie dimerycznych kompleksów irydu(III), np. opisanych na str. 40 nie było by wskazane użycie czynnika deprotonującego, aby przesunąć równowagę dysocjacji układu C-H, a tym samym zwiększyć wydajność reakcji?

- str. 120 W analizie HRMS obserwowany jest jon M^+ o $m/q = 904.0898$. Jak można wyjaśnić tworzenie się takiego jonu w technice ESI MS, gdyż j najczęściej obserwuje się tam jony typu $[M+H]^+$ lub $[M+Na]^+$ w dodatnim polu jonizacji?

- W części eksperymentalnej, wśród wartości stałych sprzężeń brakuje opisu czego one dotyczą, np. na str. 138, opis dla związku $[\text{Ir}(\text{bz-fen-F2})\text{Cl}_2]_2$: (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 8.35 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H) – nie wiadomo czy są to sprzężenia H-H w układach aromatycznych czy też sprzężenia H-F. Ponadto wiele stałych sprzężeń jest podanych bez ich porównania, tzn. nie dopasowano sprzężeń wzajemnych do tych samych wartości (str. 145) lub też niepotrzebnie podano stałe sprzężenia z różną dokładnością (str. 138); nie jest jasne skąd u 9,9-dibutylo-2-etenylfluorenu sygnał przy $\delta=0,6 \text{ ppm}$ pojawia się w postaci tt, w tym przypadku ponownie stałe sprzężenia nie odpowiadają żadnym innym stałym w zawartych tam danych.

- W danych ^1H NMR kompleksu Pt-8 brakuje kilku całek protonów w zakresie alifatycznym, suma całek odpowiada 22H, a spodziewa się 31H.

- W części eksperymentalnej, w danych NMR związków boroorganicznych nie podano sprzężeń ^1H - ^{11}B ani ^{13}C - ^{11}B . Czy na widmach tych związków nie obserwowano takich sprzężeń?

- str. 50, tabela 5, w której podano wartości $\log \epsilon$, tymczasem w pozostałych tabelach podano już ϵ . Wielkości podane w tabeli 5 z większym prawdopodobieństwem odpowiadają wprost ϵ , a nie jego logarytmowi.

- str. 79, rysunek 19: Na widmach UV-Vis brak jest skali i jej opisu na osi pionowej, a także widma dla kompleksów 3 i 4 nie obejmują zakresów, w których mogłyby się pojawić pasma odpowiadające przejściom $S_0 \rightarrow S_1$ podanym w Tabeli 8.

- str. 91: Doktorantka tłumaczy dodatkowe rozszczepienia sygnałów na widmach ^1H NMR przez sprzężenie z paramagnetycznym atomem platyny. To sugerowałyby oddziaływania protonu jądra ^1H NMR z niesparowanymi elektronami platyny. Pojawia się jednak pytanie czy ten efekt nie jest jednak spowodowany sprzężeniem jądra ^1H z jądrem ^{195}Pt , co jest znanym zjawiskiem?

- str. 120, opis widma ^1H NMR związku $[\text{Ir}(\text{q-bt-Ph})_2(\text{acac})]$ – pojawia się sygnał 7.61 (dd, $J = 9.7, 7.2 \text{ Hz}$, 6H) – od czego on pochodzi, skoro został opisany jako dd a zarazem reprezentuje 6 protonów?

Interesująca lektura dysertacji mgr Szafraniec-Gorol skłoniła mnie do rozważań na temat syntezy kompleksów irydu, platyny i ich właściwości. Dlatego prosiłbym o dyskusję i przedstawienie propozycji odpowiedzi na następujące pytania:

- Czy teoria pola krystalicznego nie ma zbyt odległych założeń, aby stosować ją do cyklometalowanych kompleksów irydu i platyny, gdzie złożonych ligandów organicznych, często ze zdelokalizowanym układem elektronów nie można zredukować do punktowych ładunków przyjmujących idealne geometrie płaskokwadratowe lub oktaedryczne?
- str. 43 Czy są jakieś racjonalne przesłanki, które wyjaśniałyby tak duże różnice w wydajności syntezy kationowych kompleksów 4 i 5? Wydajności te różnią się prawie dwukrotnie.
- str. 71: Etynylowe kompleksy irydu powstają wyłącznie w postaci izomeru C-trans-N. Czy przeprowadzono syntezę wychodząc z każdego z izomerów C-trans-N i C-trans-C i w obu przypadkach otrzymano jedynie etynylowy kompleks o konfiguracji C-trans-N? Czy sygnały w zakresie 5,8-6,0 ppm na widmach ^1H NMR (rys. 16), np. niewielki dublet przy 6,0 ppm nie odpowiadają niewielkiemu udziałowi drugiego stereoisomeru etynylowego kompleksu irydu?
- str. 73: O etynylowych kompleksach irydu można przeczytać: "... wszystkie wymienione powyżej wzbudzenia elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ charakteryzują się bardzo niską mocą oscylatora. Należy się więc spodziewać, że przejścia elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ najprawdopodobniej nie będą widoczne w eksperymentalnych widmach absorpcyjnych. Nie mniej najniższy singletowy stan wzbudzony S_1 może odgrywać istotną rolę w procesach fotochemicznych badanych kompleksów." Proszę rozwinąć myśl zawartą w ostatnim zdaniu.
- str. 84: Czy istnieje jakaś teoria wyjaśniająca subtelną strukturę widma emisyjnego kompleksu Ir-1? Czy możliwe, że kompleks ten występuje w postaci mieszaniny dwóch stereoisomerów, których odmienne właściwości ujawniają się dopiero w widmach emisyjnych?
- str. 89: "Widma ^{13}C NMR w niektórych przypadkach nie były możliwe do wykonania, ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność otrzymanych związków." Jaką rozpuszczalność (rzęd) wykazywały otrzymane związki? Obecnie nie trzeba wysokiego stężenia substancji w próbkach NMR, aby wykonać widma ^{13}C NMR. Podobnie, byłaby interesująca analiza ^{195}Pt NMR, która mogłaby wnieść uzupełniające informacje strukturalne a także pomóc w identyfikacji innych produktów zawierających platynę.
- str. 90: W syntezie chlorkowych kompleksów platyny stechiometrycznie tworzy się HCl. Czy produkt ten był usuwany z użyciem jakiejś zasady? Czy jest jakiś dowód (najlepiej analiza elementarna), który potwierdzałby, że wydzielany produkt nie zawiera dodatkowego liganda chlorkowego lub też że nie tworzy się (lub jest zanieczyszczeniem) sól, w której jest protonowany atom azotu fragmentu pirydynowego?
- str. 97 i 107: Dla kompleksu Pt-2 wyliczono długość fali przejścia 469 nm w Tabeli 11, ale na symulowanych widmach pojawia się (rys. 30) pasmo około 462-463 nm. Jakie jest źródło tej różnicy?
- Na schematach reakcji pojawia się trójwodny $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, natomiast w części eksperymentalnej, w przepisach podana jest ta sól w postaci hydratu o niejednoznacznym stopniu uwodnienia. Ten stopień uwodnienia rzutuje na faktyczną liczbę moli stosowanego chlorku irydu(III), choć wiadomo, że dla wielu prostych soli metali przejściowych ta ilość bywa niestała i niestechiometryczna. Czy znana była Doktorantce jednoznaczna ilość wody w stosowanym odczynniku?

Doktorantka nie uniknęła drobnych błędów edytorskich, których ilość nie jest mała, ale jest całkowicie do wybaczenia młodej badaczce, która w trakcie realizacji tej pracy doktorskiej potrafiła pogodzić swoją fascynację nauką z rozwojem swojej rodziny, urodzeniem i wychowywaniem dziecka. Z obowiązku recenzenta wymienię kilka przykładów:

- str. 13 „Al₂O/CH₂Cl₂”

- str. 17 "Drugim etapem syntezy etynylowych kompleksów irydu(III) jest reakcja rozszczepienia chlorkowych mostków i wprowadzenie bis-cyklometalującego liganda typu, w wyniku czego otrzymuje się kompleks typu [Ir(NCN)(CN)Cl]." Brakuje wskazania typu liganda, za pewne chodzi o typ CN.

- Odmiana obcych nazwisk nie jest zgodna z zasadami pisowni (pojawia się „Schlenk’a” a w dopełniaczu powinno być po prostu Schenka), a co gorsze odmiana takich nazwisk nie jest konsekwentna, gdyż w wielu miejscach w pracy jest „Stille’go”, ale znaleźć także można „Stillego”.

- Niepoprawne indeksy i wielkości liter na str. 38: [Pd(dppf)Cl₂], [Pd(PPh₄)₄], str. 57, schemat 26: NaOAC, str. 60, Tabela 7: EtOH,

- str. 137, dane ¹H NMR dla związku [Ir(pir-OAlk-fen-F2)Cl₂]₂ powtórzony jest opis sygnału 8.88 (m, 2H)

Przytoczone przykłady błędów, uchybień czy niejasności są zaledwie drobnym mankamentem pracy niewpływającym na jej bardzo pozytywny odbiór oraz jej znamiennej wartość naukową i praktyczną. Moje komentarze wynikają raczej z osobistej dociekliwości i stanowią sugestię na co zwrócić uwagę w kolejnych pracach naukowych.

Podsumowując należy stwierdzić, że Doktorantka wykazała się wyjątkową umiejętnością połączenia badań z różnych obszarów chemii. W wyniku tak różnorodnych działań przygotowała wartościową dysertację, której dodatkowo towarzyszą liczne publikacje i patenty. W pracy pojawiają się elementy nowości w postaci otrzymania nowych ligandów i ich kompleksów irydu(III) oraz platyny(II). Nowatorskie elementy w pracy to także adaptacja metod obliczeniowych DFT do przewidywania właściwości spektroskopowych nowych związków koordynacyjnych. Praca została właściwie przedstawiona w postaci dysertacji, która rozpoczyna się hipotezą badawczą, stanem wiedzy, a dalej następuje opis badań z prezentacją przekonujących dowodów i dyskusją otrzymanych wyników. Przedstawiona dysertacja spełnia więc wymogi wynikające z obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm.) oraz rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 roku (Dz. U. Nr 204, poz. 1200). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę rozległość obszarów badawczych, ich głębię oraz wyjątkowo udane połączenie tych elementów, wnioskuję do Szanownej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej. Dodatkowym argumentem, który potwierdza nieprzeciętnie wysoki poziom badań oraz ich użyteczność z punktu widzenia aplikacyjnego, są liczne, dobre publikacje i patenty Doktorantki, będące wprost związane z recenzowaną pracą doktorską.

Nikodem Kuzniś