

Wrocław, 29-04-2018

dr hab. Sławomir Szafert, prof. UWr
tel: +48 (71) 375 71 22
e-mail: slawomir.szafert@chem.uni.wroc.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol

pt. „Cyklometalowane i etynyłowe kompleksy irydu(III) i platyny(II) - synteza i właściwości fotofizyczne”

Eksperymentalna praca doktorska p. mgr. inż. Grażyny Szafraniec-Gorol zatytułowana „Cyklometalowane i etynyłowe kompleksy irydu(III) i platyny(II) - synteza i właściwości fotofizyczne” została wykonana w Instytucie Chemii przy Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy pod kierunkiem prof. zw. dr. hab. inż. Stanisława Krompca, promotora pracy, oraz p. dr. Piotra Lodowskiego pełniącego funkcję promotora pomocniczego.

Praca, w swej zasadniczej części, dotyczy syntezy i charakterystyki serii bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) oraz etynyłowych NCN cyklometalowanych kompleksów irydu(III) oraz platyny(II). Jej istotnym celem było dogłębne zbadanie fotofizycznych właściwości otrzymanych związków koordynacyjnych oraz skorelowanie tych właściwości ze strukturą kompleksów, co w efekcie pozwoliło na wyciągnięcie ważnych wniosków odnośnie tej zależności i stworzyło asumpt do zaprojektowania nowych układów molekularnych w celu ich wykorzystania w komercyjnych urządzeniach.

Opisane w rozprawie badania bardzo dobrze wpisują się w tematykę badawczą grupy prof. S. Krompca, który już od wielu lat prowadzi niezwykle interesujące i rozpoznawalne badania nad kompleksami metali posiadających specyficzne właściwości spektroskopowe. Warto dodać, że choć badania nad tego typu układami prowadzone są aktualnie w wielu grupach badawczych na całym świecie to opisane w rozprawie „typy” kompleksów cieszą się

wciąż niemającym zainteresowaniem świata naukowego ze względu - o czym już wspomniano - na szczególne walory aplikacyjne tych układów znajdujących zastosowanie w nowoczesnych urządzeniach do przetwarzania energii światła słonecznego (różnego typu ogniwa fotowoltaiczne) czy elementach elektronicznych generujących światło (np. jako warstwy aktywne w diodach elektroluminescencyjnych).

Sama rozprawa jest w mojej opinii napisana poprawną polszczyzną i choć do oceny aspektów językowych tej czy innych prac nie czuję się jakoś szczególnie kompetentny, to należy przyznać, że pracę czyta się łatwo i bardzo przyjemnie. Jest w niej odrobina sformułowań kolokwialnych lub niezbyt fortunnych (często używa się np. pojęcia „chemia organometaliczna”, choć ogólnie przyjętą jest forma „chemia metaloorganiczna”) oraz tzw. literówek (str. 14, ostatnia linia: 6 godziny, powinno być: 6 godzin; strona 22, linia 14 od góry: w wzbudzeniu, powinno być: we wzbudzeniu; strona 27, ostatnia linia: ligandem NNN donorowe, powinno być: ligandem NNN donorowym; strona 37, linia 6 od góry: litiowanie, powinno być: litowanie; strona 45, przedostatnia linia: Nie mniej, powinno być: Niemniej; i kilka innych), ale nie umniejsza to w najmniejszym stopniu jakości pracy.

Część graficzna rozprawy, znowu wyłącznie w mojej opinii, jest wykonana atrakcyjnie to znaczy rysunki są klarowne, czytelne i spełniają swoją funkcję tzn. pomagają czytającemu zrozumieć sens/wartość/znaczenie związanych z nimi paragrafów.

Cała praca napisana jest w klasycznej formie składającej się zasadniczo z części literaturowej, części badawczej oraz opisu prac eksperymentalnych. Dodatkowo umieszczono w pracy fragmenty zawierające (1) cel i zakres pracy, (2) podsumowanie i wnioski, (3) odnośniki literaturowe, (4) dorobek naukowy autorki i (5) część zawierającą materiały dodatkowe. Dziś często dodaje się także streszczenie w języku angielskim, którego tutaj nie dostrzegłem, ale jak sądzę nie jest to warunek konieczny, choć szczerze zachęcam do zamieszczania w rozprawach takiego „dodatku”, gdyż w dobie przekazu elektronicznego i powszechnej digitalizacji może to zaowocować cytowaniami (nieczęste) i generalnie dodatkową rozpoznawalnością grupy badawczej i uprawianej przez nią tematyki.

W zasadzie nie mam żadnych zastrzeżeń do części literaturowej pracy. Bardzo podoba mi się to, że nie jest ona obszerna za to obfituje w liczne odnośniki literaturowe (101 ze 144 zamieszczonych w pracy), które każdemu zainteresowanemu czytelnikowi pomogą zrozumieć zagadnienia poruszane w rozprawie. Ta część pracy wyśmienicie wprowadza czytelnika w zagadnienia, których dotyczyć będzie cała rozprawa i właściwie wszystko, co omówiono później w dyskusji wyników zostało zaanonsowane w części literaturowej ocenianej tu rozprawy. Moje pytania (raczej wynikające z ciekawości) czy uwagi do tej części pracy dotyczą:

1) na stronie 8 autorka pisze, iż (...) produkcja węgla w oparciu o zasoby węgla jest ekonomicznie niekorzystna (...). Trochę mam wątpliwości, co do tego stwierdzenia, bo choć węgiel ma dziś złą sławę (być może należnie) to produkcja energii z tego paliwa jest chyba jednak dosyć tania,

2) czy są realne urządzenia np. fotowoltaiczne, pracujące na kompleksach irydu(III)?,

3) na Schemacie 1 przy przekształceniu dimeru irydowego za pomocą LX powinien chyba powstać kompleks jonowy (odejście jonu chlorkowego), gdyż LX wydaje się być obojętny,

4) zapis kompleksu dimerycznego (strona 11, linia 8 od dołu) jako $[\text{Ir}(\text{NCN})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ wydaje się błędny (jest tak też w kilku innych miejscach tego paragrafu), bo sugeruje cztery mostki chlorkowe, podczas gdy w rzeczywistości są tylko dwa (abstrahując od liganda NCN zamiast NC),

5) na stronie 18 (5 linia od góry) opisuje się jedną z mieszanin objętościowych $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ jako 100/0. Nie zgodziłbym się z takim opisem i użyłbym sformułowania „czysty DCM”.

Warte podkreślenia jest także to, że na stronie 25 tej części pracy (ostatnie kilka linijek jedyne go tu paragrafu) znajduje się bardzo ładnie uzasadniona część celu badawczego pracy.

Inna drobna uwaga dotyczyłaby tego, iż dodałbym tu również krótki podrozdział opisujący aplikacyjny charakter badań nad opisywanymi w rozprawie układami, ale ta uwaga ma bardzo subiektywny charakter i zdaję sobie sprawę, że każdy inny czytający rozprawę oczekiwałby zapewne jakiegoś innego uzupełnienia tej części pracy.

Część dyskusyjna pracy rozpoczyna się od bardzo użytecznego dla recenzenta podsumowania wkładu własnego autorki. Jest niezwykle ważne, aby każdy czytelnik wiedział co zostało wykonane samodzielnie przez autora rozprawy, a co powstało w ramach współpracy z innymi naukowcami. Warto podkreślić, że opis ten wypada dla p. mgr Grażyny Szafraniec-Gorol bardzo pozytywnie, bo wskazuje, że zdecydowaną większość najistotniejszych zadań wykonała samodzielnie (szczególnie prace eksperymentalne). Z tego fragmentu widać także jednoznacznie, że podejmowane tematy są ważne, gdyż były hojnie sponsorowane przez obie polskie agencje grantujące.

Część badawcza pracy podzielona jest na cztery podrozdziały dotyczące (1) bis-CN-cyklometalowanych kompleksów irydu(III), (2) syntezy prekursorów ligandów NCN, (3) syntezy i charakterystyki etynylowych NCN cyklometalowanych kompleksów Ir(III) oraz (4) tego samego typu kompleksów Pt(II). Każdy podrozdział opisuje strategię syntezy poszczególnych kompleksów oraz ich szczegółową charakterystykę fotofizyczną (widma absorpcji i emisji) wspartą obliczeniami DFT. Taki układ podrozdziałów jest bardzo logiczny i wysmienicie porządkuje materiał, co ułatwia czytającemu zrozumienie podejścia badawczego.

Znowu, nie mam zasadniczych zastrzeżeń do tej części pracy. Można tu znaleźć proste pomyłki jak np. taka, że w tekście napisano, iż kompleks **1** był otrzymywany w czasie 24 godzin, podczas gdy na Schemacie 25 czas reakcji wskazano jako 20 godzin, ale tego typu błędy (o czym już mówiłem) nie mają większego znaczenia i być może są wynikiem nadmiernego pośpiechu piszącego.

Co do pytań/uwag dotyczących tej części pracy to:

- 1) co może być wynikiem niskiej wydajności otrzymywani produktu **1**?,
- 2) wydaje się, że w analizie widma kompleksu **2** (Rysunek 7) lepiej było zwrócić uwagę na to, czy obecne są na nim sygnały liganda acac. Analiza położenia pasm protonów liganda CN, choć poprawna, wydaje się mieć ograniczony sens, gdyż substrat już posiada te ligandy jako skoordynowane. Czy moje myślenie jest poprawne?,

- 3) bardzo wartościowa jest dla mnie próba skonstruowania ogniwa na bazie otrzymanych kompleksów. Na stronie 54 doktorantka pisze, że otrzymana wartość konwersji jest niska, ale obiecująca. Co to tak naprawdę oznacza? Czy obiecujący jest fakt, że jest to wartość niezerowa, czy coś zgoła innego?,
- 4) do syntezy prekursorów ligandów NCN użyto katalizatora na bazie $[Pd(PPh_3)_4]$. Odczuwam lekki niedosyt, że nie spróbowano zastosować innych kompleksów palladu w celu poprawy wydajności tych związków, które czasami były zaledwie przyzwoite,
- 5) metoda odbezpieczania grup TMS za pomocą NaOH okazała się efektywna. Czy autorka próbowała (zaoszczędziłoby to trochę czasu) odbezpieczać fragmenty etynyłowe za pomocą np. KI lub TBAF?,
- 6) dosyć interesująca wydaje się izomeryzacja w przypadku kompleksów benzotiazolowych **Ir-3** oraz **Ir-4**. Czy to jest normalne zjawisko?,
- 7) co powoduje, że w przypadku kompleksu **Ir-2** orbital HOMO lokalizuje się na ligandzie NCN. Czy nie ma tutaj możliwości błędu obliczeniowego?

Robiąca duże wrażenie jest dla mnie część doświadczalna. I choć poziom ekspertyzy członków grupy (w tym promotora i promotora pomocniczego) w której pracowała doktorantka jest z całą pewnością ogromny, to i tak opisane prace badawcze wydają się (od strony eksperymentalnej) bardzo wymagające, co podkreśla szczególnie trud doktorantki jaki musiała ona włożyć w tę - w sumie najważniejszą - część pracy doktorskiej.

W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano i scharakteryzowano (o ile poprawnie podsumowałem) aż 49 związków w tym 19 nowych kompleksów metali grup przejściowych. Gdy dodać do tego zapewne wielokrotne syntezy prekursorów otrzymanych ligandów oraz samych kompleksów to widać, że liczba wykonanych syntez była ogromna.

Przedstawione w części eksperymentalnej opisy syntez są jasne i nie pozostawiają wątpliwości, co do tego jak zostały wykonane. Jako syntetyk raczej nie znalazłem wśród nich takich, które budziłyby moje wątpliwości, co do możliwości ich powtórzenia.

Całość wyraźnie pokazuje, że doktorantka dysponuje dobrą znajomością szeregu technik eksperymentalnych, od typowej syntezy organicznej przez badania spektroskopowe po metody chemii teoretycznej.

Jeśli chodzi o tzw. kuchnię chemiczną, to szczególnie imponująca jest ta część pracy doświadczalnej, która dotyczy rozdziału mieszanin poreakcyjnych i izolacji produktów do czego najczęściej wykorzystywano chromatografię kolumnową. Widać niemal gargantuiczne wysiłki, aby otrzymane związki były czyste, co jest ważne w kontekście ilościowych badań spektroskopowych (obliczenia wydajności kwantowej lub czasów zaniku luminescencji). Czytając te fragmenty wyraźnie wyczuć „pot i krew” doktorantki (przynajmniej mnie się tak wydaje).

Wszystkie otrzymane związki są dobrze scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych (głównie technik NMR oraz UV-vis) oraz wysoko-rozdzielczej spektrometrii mas.

Jeśli miałbym poczynić kilka drobnych uwag do tej części materiału, to zastanowił mnie brak analiz elementarnych. Zdaję sobie sprawę, że dziś funkcję tę może spełniać HRMS, ale przy założeniu dużej czystości widm NMR. Te jednak mają często piki reszkowe pochodzące od drobnych zanieczyszczeń i tutaj oczekiwałbym komentarza autorki rozprawy. Wydaje się, że udowodnienie za pomocą AE (przynajmniej w kilku przypadkach) że otrzymuje się analitycznie czysty produkt byłoby w mojej opinii pożądane.

Drobna uwaga jest też taka, że sygnały w widmach węglowych NMR podane zostały ze zbyt dużą dokładnością (do 0.01), która nie do końca ma sens zakładając czułość pomiarów widm ^{13}C NMR.

Jeszcze inna uwaga dotyczy samych widm węglowych. Wydaje mi się, że w niektórych przypadkach ilość sygnałów jest różna od tej jaka powinna na nich występować. Na przykład dla związku **1** oczekiwałbym 24 sygnałów, a jest ich 26. Tak byłoby gdyby zatrzymana była rotacja pierścienia fenyłowego liganda CN, ale wydaje się to mało

prawdopodobne. Podobnie w przypadku związku **4** oczekiwałbym 27 sygnałów zamiast 29 (z tego samego powodu).

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych prac otrzymano bogatą serię kompleksów Ir(III) oraz Pt(II) z CN oraz NCN chelatującymi makroligandami. Badania nad tymi nowymi układami - oprócz charakterystyki za pomocą technik NMR i HRMS - zostały uzupełnione o bardzo dokładne badania fotofizyczne oraz obliczenia DFT. Jest ponadto w przedstawionej mi do recenzji pracy wiele „mniejszych” aczkolwiek bardzo ważnych wyników do których zaliczyć należy na przykład zastosowanie sprzęgania Suzuki-Miyaury do otrzymywania 1,3-bis(pirydyn-2-yl)benzenów. Opisane wyniki zostało już częściowo zaprezentowane w opublikowanych pracach naukowych, które ukazały się w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Warto tutaj podkreślić, że dorobek publikacyjny autorki rozprawy jest imponujący i obejmuje aż 11 prac naukowych oraz jeden patent i jedno zgłoszenie patentowe.

Konkludując stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana (z dużą przyjemnością) rozprawa mgr inż. Grażyny Szafraniec-Gorol bez najmniejszych wątpliwości spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Postawione cele pracy zostały według mnie w pełni osiągnięte i z entuzjazmem wnoszę o dopuszczenie p. Grażyny Szafraniec-Gorol do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz składam wnioski o wyróżnienie przedstawionej mi do recenzji rozprawy.

Z wyrazami uznania,

dr hab. Sławomir Szafert, prof. UW