

Dr hab. inż. Rafał Kruszyński
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka
Żeromskiego 116
90-924 Łódź

Łódź, 23 lipca 2015 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr Anny Maroń

Rozprawa doktorska zatytułowana „Właściwości luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi” dotyczy jakże ważnych, a przy tym jeszcze w dużej mierze niepoznanych zagadnień projektowania i syntezy związków rutenu o zadanych właściwościach luminescencyjnych. Doktorantka podjęła się ambitnego zadania zaprojektowania takich związków, które będą wykazywały o wiele szerszy zakres spektralny emisji niż związki znane, opisane w literaturze. Już na wstępie należy podkreślić, że cel ten został przez Panią mgr Annę Maroń osiągnięty, i samo to spełnia wymogi artykułu 13, ustępu 1, ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, z późniejszymi zmianami.

Rozprawa ma strukturę zgodną ze zwyczajowymi wymaganiami stawianymi rozprawom doktorskim. We wstępie Autorka przejrzyście przedstawia zakres tematyczny pracy, uwypukla cele które przed sobą postawiła, oraz klarownie opisuje zakres poszczególnych części rozprawy. Następująca po wstępie część teoretyczna nie jest wyłącznie zbiorem danych literaturowych obrazujących istniejący stan wiedzy dziedziny, do której należą prowadzone przez Doktorantkę badania, ale zawiera ponadto krytyczne omówienie i wielowarstwową dyskusję wcześniejszych osiągnięć w chemii związków koordynacyjnych rutenu(II) wykazujących fotoluminescencję. Po zwięzłym przedstawieniu podstawowych informacji dotyczących zjawiska luminescencji związków koordynacyjnych (przyczyn, charakterystyki i zastosowania) Autorka szczegółowo dyskutuje grupy poszczególnych związków, podając przy tym zależności pomiędzy obserwowanymi właściwościami luminescencyjnymi a strukturą cząsteczkową i elektronową. I tak, Doktorantka omawia znaczenie struktury centrum koordynacyjnego oraz występujących w wewnętrznej sferze koordynacji ligandów przy projektowaniu luminoforów, oraz łączy tę ze strukturą z

fotoluminescencyjnie aktywnymi stanami wzbudzonymi. Omówienie to właściwie uwypukla wpływ poszczególnych typów ligandów na tworzone wiązanie koordynacyjne i na poszczególne orbitale metalu, a co za tym idzie modulowanie właściwości elektronowych powłoki walencyjnej metalu i konsekwentnie zmiany właściwości fotoluminescencyjnych centrum koordynacyjnego. W dalszej części rozdział ten zawiera należyte powiązanie zmian we właściwościach luminescencyjnych ligandów powodowych przez wspomniane utworzenie wiązania koordynacyjnego. W kolejnych częściach tekstu Autorka skupia się na związkach koordynacyjnych rutenu i ligandach występujących w tych związkach (podzielnych na grupy w zależności o ich struktury i właściwości elektronowych) i te rozdziały stanowią podbudowę do dyskusji wyników badań własnych Doktorantki. Omawiając związki rutenu Autorka podkreśla poprawnie biodostępność dla kręgowców jonów rutenu(II), ze względu na ich podobieństwo do jonów żelaza(II) oraz znaczenie tej biodostępności, oraz praktyczne zastosowania związków rutenu(II) (na przykład jako fotouczulaczy). Dyskutując poszczególne grupy związków Doktorantka należycie wiąże udziały konkretnych stanów wzbudzonych z odchyleniami geometrii wielościanów koordynacyjnych od geometrii wielościanów foremnych, a także komentuje właściwie wynikające z tego różnice w wydajności kwantowej luminescencji oraz w długości czasów życia stanów wzbudzonych. Nie bez znaczenie jest również fakt wykazania przez Autorkę niewielkiego wpływu rodzaju liganda na różnicę pomiędzy energią wzbudzenia a energią emisji, oraz udowodnienie że w omawianych w literaturze związkach rutenu(II) z 8-hydroksychinoliną niewłaściwie określono charakter elektronowy emisyjnego stanu wzbudzonego (nie uwzględniono rzeczywiście występujących degeneracji). W części teoretycznej Doktorantka przedstawia również własne podejście do problemu projektowania związków o zadanych właściwościach luminescencyjnych, które to podejście opiera się na łącznym rozpatrywaniu możliwości zmian energii orbitali LUMO (indukowanych wprowadzeniem do wewnętrznej sfery koordynacji właściwie dobranych heterocyklicznych ligandów π -akceptorowych) oraz HOMO (wywoływanych wprowadzeniem do wewnętrznej sfery koordynacji odpowiednio wyselekcjonowanych ligandów silnie σ -donorowych), jak również na takim doborze substratów i warunków syntezy aby możliwe było selektywne uzyskanie izomerów o konkretnych konfiguracjach ligandów wokół jonu centralnego. Ustalenie początkowych parametrów syntezy jest wysoce istotne ponieważ, w przypadku związków koordynacyjnych, budowa związku wyjściowego jest na równi ważna z warunkami reakcji i niewielkie zmiany któregokolwiek z tychże parametrów częstokroć prowadzą do niepożądanych produktów.

Opierając się na wyżej wspomnianym podejściu Autorka zaprojektowała i zsyntezowała serię związków zawierających kation rutenu(II) oraz ligandy organiczne i nieorganiczne. Dobierając ligandy uwzględniła nie tylko ich podstawowe właściwości, ale również wykorzystwała możliwość sterownia czynnikami elektronowymi wiązania koordynacyjnego za pomocą podstawników w ligandzie, nie leżących bezpośrednio przy atomie donorowym. Takie podejście umożliwiło łagodne zmiany charakteru poszczególnych składowych elektronowych wiązania koordynacyjnego i okazało się wysoce efektywne w ościąganiu zamierzonego celu. Wybierając ligandy Doktorantka dokonała również świadomego doboru właściwych substratów koordynacyjnych, koniecznych do otrzymania związków o założonej budowie (składzie i konfiguracji), a co za tym idzie, pożądanych właściwościach. Autorka stosowała trudniejsze, ale przy tym bardziej efektywne, podejście syntetyczne oparte o wymianę ligandów (typowo stosowne są metody syntezy bezpośredniej). Trudność zastosowanej metodyki polega na konieczności skrupulatnego rozważenia wszystkich, bardzo złożonych, równowag tworzących się w roztworze podczas poszczególnych etapów syntezy (brak takiej analizy prowadziłyby do powstania produktów ubocznych lub niezamierzonych). Stosując rozpuszczalniki o różnych właściwościach Autorka zaprojektowała syntezy prowadzące do powstania związków o odmiennych konfiguracjach ligandów wokół atomu centralnego, co miało na celu otrzymanie produktów o różnej charakterystyce fluorescencyjnej. Wszystkie aspekty przeprowadzonych syntez zostały przed Doktorantkę właściwie opisane i merytorycznie przedyskutowane.

Zsyntezowane związki posiadały pożądaną strukturę (zaprojektowaną konfigurację oraz odpowiednie odkształcenia wielościanów foremnych), dzięki czemu wykazały założone właściwości fluorescencyjne. Autorka powiązała poprawnie wyznaczone parametry strukturalne związków z właściwościami spektroskopowymi (w tym luninescencyjnymi) oraz z właściwościami ligandów (sterycznymi i elektronowymi). Dyskusja struktury elektronowej oraz jej zmian w zależności od temperatury pozwoliła określić charakter orbitali i w konsekwencji wyjaśnić strukturę stanów wzbudzonych i naturę obserwowanych przejść elektronowych. Na szczególną uwagę zasługuje fakt udowodnienia przez Doktorantkę wpływu słabych oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym na właściwości fotoluminescencyjne związków rutenu(II).

Przedstawiona praca jest spójna, napisana w sposób przejrzysty, zrozumiałym językiem fachowym, a poszczególne jej części są ze sobą właściwie powiązane. Niestety nie udało się Autorce uniknąć pewnych nieścisłości językowych i formalnych. W większości przypadków stosowana terminologia chemiczna jest poprawna, ale zdarzają się niewłaściwe

słowa i sformułowania (będące w większości przypadków kalkami z języka angielskiego) takie jak na przykład: „ikadescencja” zamiast „żarzenie” (np. na str. 9), „molekularny” zamiast „cząsteczkowy” (np. na str. 10), „sensory” zamiast „czujniki” (np. na str. 10), „detekcja” zamiast „wykrywanie” (np. na str. 17), „zaburzonego” zamiast „zniekształconego” (np. na str. 17), „kleszczowych” zamiast „chelatujących” (np. na str. 19), „(jedno-, dwu-, etc.) kleszczowych” zamiast „(jedno-, dwu-, etc.) funkcyjnych” (np. na str. 23, 24, 34-36, 38, 42, 83, 84, 88, 95, 123, 124, 126, 127), „ekspotencjalnie” zamiast „wykładniczo” (np. na str. 21, 108), „ekscytacji” zamiast „wzbudzenia” (np. na str. 22, 33, 106, 107, 109, 115, 119), „oledowych” zamiast „OLED” lub „organicznych diod elektroluminescencyjnych” (np. na str. 47), „refleksyjnego” zamiast „odbiciowego” (np. na str. 66), „sfera integrująca” zamiast „sfera całkująca”(np. na str. 67), „centroidami” zamiast „środkami geometrycznymi” (np. na str. 92). Sporadycznie występują w pracy sformułowania lekko archaiczne, np. „(...) ciała przebywają w stanie wzbudzonym (...)” (na str. 9), które nie są *stricte* niepoprawne, ale brzmią dziwnie. W kilku miejscach pracy występują błędne użycia terminów chemicznych, np. słowo „diiminowych” do określenia związków di-*N*-heterocyklicznych które nie są iminami (na str. 27), słowo „struktur” zamiast „związków” (na str. 31), termin „grupa karboksylowa” do opisu grupy karboksylanowej (na str. 83), nazwa „kwas karboksylowy” do opisu jonu karboksylanowego (na str. 126). Autorka stosuje też niestandardowe skróty, co jest mylące, np. skrót NBO (na str. 68) oznaczający naturalny orbital wiązania (jeden) do określenia naturalnych orbitali wiązań (wielu równocześnie). Zdarzają się też sformułowania żargonowe np. „ligand jest emisyjny” zamiast „ligand wykazuje emisję” (na str. 41), „analiza rentgenostrukturalna” zamiast „rentgenowska analiza strukturalna” (na str. 66, 125).

Brakiem formalnym jest pominięcie rodzaju stosowanych rozpuszczalników podczas sporządzania roztworów do pomiarów widm UV-Vis (Rozdział 3.2). Powoduje to że umieszczone wartości są mało użyteczne, ponieważ zależą one od rozpuszczalnika, a ten nie jest jednoznacznie określony (stosowane rozpuszczalniki są wymienione w rozdziale 3.3.2, ale nie ma tam przypisania ich do konkretnych związków koordynacyjnych). Autorka niewłaściwie używa w niektórych miejscach pracy wprowadzone (na str. 7 i 8) skróty nazw kwasów, a mianowicie do oznaczenia jonów w syntezowanych związkach używa skrótu kwasu (np. isoquinH) zamiast skrótu jonu (np. isoquin⁻), co powoduje że przedstawione wzory nie odpowiadają rzeczywistym związkom. Za daleko idący też jest wniosek wysnuty na podstawie obserwowanej zgodności eksperymentalnie wyznaczonej i teoretycznie obliczonej geometrii cząsteczek badanych związków (str. 94). Zgodność ta może wynikać z wielu innych czynników niż założone. Przytoczone powyżej nieścisłości językowe i formalne

w żaden sposób nie umniejszają aspektów merytorycznych pracy, ani też poszczególnych osiągnięć Doktorantki.

Podsumowując, Doktorantka osiągnęła wszystkie zamierzone cele badawcze, a świadomy i nowatorski dobór ligandów, substratów koordynacyjnych i warunków syntezy umożliwił Jej otrzymanie związków o znacznie szerszym zakresie energii emitowanych, niż było to obserwowane w jakichkolwiek znanych wcześniej związkach rutenu(II). Wyniki swoich prac opublikowała w wiodących czasopismach z dziedziny, do której należą prowadzone badania. Jak już zostało to podkreślone na wstępie, przedstawione w pracy i przytoczone powyżej osiągnięcia stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i z nawiązką wypełniają wymogi wyżej powołanej ustawy, oraz wymogi zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Ty samym, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 3 października 2014 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, rekomenduję Radzie Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego przyjęcie rozprawy doktorskiej Pani mgr Annę Maroń i dopuszczenie Jej do publicznej obrony.

Ponadto, ze względu na przytoczone powyżej istotne znaczenie osiągniętych przez Doktorantkę rezultatów badawczych dla rozwoju chemii koordynacyjnej rutenu wnoszę również o rozpatrzenie wyróżnienia opiniowanej rozprawy doktorskiej.



Rafał Kruszyński