

Dr hab. prof. PAN Zbigniew Mazurak

Zabrze, 01 lipca 2015 roku

Recenzja*rozprawy doktorskiej mgr Anny Maroń zatytułowanej****„ Własności luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu (II)
z ligandami N-heteroaromatycznymi ”***

Koordynacyjne związki metali przejściowych są od wielu lat przedmiotem badań prowadzonych nie tylko w celach poznawczych, ale i stosowanych. Fosfinowym koordynacyjnym związkom rutenu (II) poświęcono kilkanaście tysięcy artykułów naukowych, z czego prace o własnościach optycznych za ostatnie 5 lat to 745. Wśród nich wyróżniają się prace prof. J.G. Małeckiego ze współautorami, stanowiące w tej grupie aż kilka procent. Intensywnie badane są także kompleksy bipyrydynowe oraz winylokrzemowe czy aminofosfinowe. Związki te wykazują użyteczne własności katalityczne. Z uwagi na swe właściwości luminescencyjne związki te znajdują zastosowanie jako detektory tlenu oraz czujniki zmiany pH. Istotne jest także wykorzystanie tych związków w medycynie i naukach biologicznych, szczególnie w badaniach zdefektowanych miejsc w DNA, w badaniach procesu endocytozy, oraz w badaniach nad rakiem, dla pirydyny i jej pochodnych. Wykorzystuje się je także w farmacji, jako substancje do punktowego (celowanego) podawaniu leku.

Ocena redakcyjna pracy.

Przedstawiona mi do recenzji praca obejmuje 128 stron tekstu podstawowego, ujętego w 5 rozdziałów oraz bibliografię z 155 pozycjami, życiorys naukowy doktorantki i spis jej dorobku naukowego. Do pracy dołączono także (na płycie CD) Materiały Dodatkowe. W 7 tematycznych punktach zestawiono tam dane strukturalne, dane o wewnątrzcząsteczkowych oddziaływaniach

warstwowych, diagramy gęstości stanów wszystkich otrzymanych w tej pracy związków oraz wybrane krzywe zaniku luminescencji oraz widma emisji i wzbudzenia.

Układ pracy jest poprawny, a podział na poszczególne podrozdziały – logiczny.

Cele pracy zostały jasno określone. Były nimi:

- 1) opracowanie metod syntez związków wyjściowych i ich pochodnych,
- 2) otrzymanie monokryształów i określenie struktury cząsteczkowej,
- 3) badania spektroskopowe IR, UV-Vis, NMR,
- 4) badanie struktury elektronowej metodą rozkładu gęstości elektronowej,
- 5) zbadanie własności luminescencyjnych i opisanie natury stanów wzbudzonych.

W rozdziale teoretycznym Autorka przedstawia podstawy zjawiska luminescencji dla związków koordynacyjnych; omawia je w porządku od pojęć ogólnych do szczegółowych. Kolejno omawia dane literaturowe dotyczące własności luminescencyjnych dotąd rozpoznanych fosfinowych związków koordynacyjnych Ru(II), wpływu rodzaju liganda i jego geometrii na własności luminescencyjne związku koordynacyjnego. Ta część pracy napisana jest jasno, a źródła literaturowe dobrze wybrane. Poza drobnymi usterkami literowymi nie wnoszę zastrzeżeń do tej części pracy. Materiał teoretyczny podany jest w sposób jasny, ilustracje w liczbie 26 są w zasadzie dobrej jakości i przedstawione z podaniem odnośnika bibliograficznego pod rysunkiem lub w tekście. Całość tej części teoretycznej nie przekracza 1/5 objętości manuskryptu, co jest we właściwej proporcji do części eksperymentalnej.

Część doświadczalna rozpoczyna się opisem przebiegu syntez kolejnych 30 związków koordynacyjnych, wraz z analizą elementarną, charakterystyką spektroskopową, czyli charakterystycznymi pasmami wibracyjnymi (IR), potwierdzającymi obecność odpowiednich grup funkcyjnych oraz pozycjami linii NMR dla jąder ^1H , ^{13}C i ^{31}P . Wstępną charakterystykę uzupełniają dane o położeniach pasm absorpcji UV-Vis i ich współczynnikach ekstynkcji. Kolejność przedstawianych związków zostaje zachowana przy omawianiu charakterystyki strukturalnej oraz spektroskopii wibracyjnej. Pełne dane strukturalne zawarte zostały w Materiałach Dodatkowych i/lub w odpowiednich artykułach, których doktorantka jest autorką/współautorką. Następnie Autorka przedstawia warunki pomiarów rentgenostrukturalnych i spektroskopowych z podaniem stosownego instrumentarium, a także formalizm do obliczeń kwantowo – mechanicznych dla obliczeń struktury elektronowej.

Zasadniczą częścią wyników tej pracy jest syntetyczne przedstawienie charakterystyki strukturalnej, a następnie spektroskopowej, zsyntezowanych związków. Pełne dane strukturalne zawarto w Materiałach Dodatkowych, natomiast w manuskrypcie przedyskutowano stopień odkształcenia wielościanów koordynacyjnych oraz izomerię konfiguracyjną trans-cis dla związków z ligandami heteroaromatycznymi. Tę część pracy ilustrują staranne ryciny oraz tabele z istotnymi pasmami drgań drobinowych. Następnie Autorka przedstawia obliczenia gęstości stanów, wyznaczone udziały orbitali d jonu centralnego oraz orbitali ligandów w poziomach HOMO i LUMO i energie tych poziomów. Wyniki tych obliczeń oraz obliczone przejścia absorpcyjne wraz z siłą oscylatora danego przejścia, zebrane są w tabelach 4.5, 4.6 i 4.7. Także i ta część pracy napisana jest jasno, a prezentowane tu rezultaty znalazły się częściowo we wcześniejszych pracach Autorki; nie znajduję w niej niejasności czy uchybień. Do danych zebranych w tych tabelach Autorka (i czytelnik) często mogą odnosić się przy interpretacji widm emisji.

Kolejna część wyników przedstawia właściwości luminescencyjne otrzymanych przez Doktorantkę związków poprzez widma emisji, wzbudzenia, pomiary krzywych zaniku luminescencji oraz efektywności luminescencji. Autorka podaje podstawowe informacje o warunkach pomiarów oraz wykorzystywanym instrumentarium. Pomiary wykonano głównie dla roztworów w temperaturze pokojowej oraz ciekłego azotu; dla pewnej grupy związków widma wykonano w rozpuszczalnikach różnych stałych dielektrycznych oraz dla próbek proszkowych. Wyniki zasadniczo przedstawiono w formie tabel, a niektóre, bardziej interesujące, także w postaci figur. Kolejność przedstawienia wyników dla badanego zespołu związków jest zgodna z prezentowanymi wcześniej produktami syntezy.

Pracę kończy podsumowanie oraz bibliografia.

Ocena wartości merytorycznej pracy.

Praca doktorska, dobra praca doktorska, powinna rozwiązać postawiony wcześniej problem naukowy, szerszy niż w pojedynczych artykułach naukowych. Powinna ona mieć walor nowości- prezentowane wyniki powinny być oryginalne oraz walor jakości- ani postawiony problem naukowy, ani sposób jego rozwiązania nie powinny być trywialne. W ostatnich latach w zakresie nauk ścisłych jest tak, że zadania cząstkowe problemu naukowego postawionego w rozprawie doktorskiej nie czekają na ocenę recenzentów, lecz wcześniej, jako artykuły naukowe oceniane są w sposób powszechny. Sytuacja taka ma także miejsce w przypadku recenzowanej pracy. Znaczną część wyników recenzowanej pracy, ze szczególnym uwzględnieniem rezultatów

19

badan rentgenostrukturalnych oraz gęstości stanów elektronowych i identyfikacji poziomów wzbudzonych dla niemal wszystkich z 30 zsyntezowanych przez Doktorantkę związków koordynacyjnych rutenu (II), została przedstawiona w 17 artykułach naukowych. Doktorantka jest ich współautorką, w 3 przypadkach 1szym autorem. Tak więc już niejako na wstępie widocznym jest, że rozprawa doktorska mgr Anny Maroń ma wysoką wartość naukową.

Chciałem dodatkowo w tym miejscu bardzo wyraźnie zaznaczyć, że oceniana przeze mnie praca mgr Anny Maroń nie jest zbiorem wcześniej przedstawionych rezultatów, lecz zawiera w warstwie doświadczalnej dużo materiału nowego, wcześniej nie publikowanego. Rezultaty zaś są dyskutowane w sposób syntetyczny, zgodnie z postawionym celem badawczym.

Wartością samą w sobie jest wykonanie przez doktorantkę syntez 30 nowych związków koordynacyjnych rutenu (II). Ponadto w ramach tej pracy została dokonana pełna analiza rentgenostrukturalna tych związków. W tej części badawczej Autorka skupiła szczególną uwagę na strukturze cząsteczkowej związków, a w szczególności na stopniu deformacji oktaedrycznego wielościanu koordynującego jon Ru(II). Jest to bowiem czynnik istotny dla utworzenia orbitali molekularnych Metal- Ligand. Ponadto, jak to wykazano wcześniej, im większa deformacja wielościanu koordynacyjnego, tym krótsze czasy zaniku luminescencji.

Szczegółową ocenę merytoryczną recenzowanej rozprawy doktorskiej skupię na własnościach luminescencyjnych związków badanych przez Doktorantkę, ponieważ zagadnienia te są bliższe moje specjalności naukowej. Uzyskane związki koordynacyjne badane w tej pracy skupione są w 3 grupach.

Na początku omówiono prostsze związki, będące pseudohalogenowymi pochodnymi związków wyjściowych. Dwa spośród związków tej grupy, to jest dla $\text{RuH(X)CO(PPh}_3)_3$, gdzie $\text{X}=\text{N}_3^-$ oraz NCO^- , bez liganda N-donorowego, jakim jest w pozostałych acetonitryl, nie wykazują luminescencji.

Pozostałe cztery, to jest $\text{RuH(X)(CO)(PPh}_3)_3(\text{MeCN})$ oraz $\text{Ru(X)}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{MeCN})_2$; gdzie $\text{X}=\text{N}_3^-$, NCS^- wykazywały luminescencję. Emisja zachodziła w zakresie UV przy długości fali bliskiej 350 nm. Obniżenie temperatury do ciekłego azotu spowodowało wzrost udziału orbitali d jonu centralnego w poziomie HOMO i pojawienie się dodatkowych pasm emisji w zakresie barwy niebieskiej, 438 nm lub 425 nm. Autorka wskazała, że stan wzbudzony ma charakter mieszany LLCT/MLCT. Krzywe zaniku luminescencji zazwyczaj nie mają charakteru pojedynczej eksponenty, a efektywne czasy zaniku są rzędu od ułamka do kilku nanosekund. Związki te, prócz jednego, mają przeciętną wydajność kwantową luminescencji, do 1% lub nieco powyżej, zaś jeden, $\text{Ru(NCS)}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{MeCN})_2$ odznacza się wysoką wydajnością, bo aż 24%. Omawiając

zmienne wartości tej wielkości Autorka słusznie zauważa, że wzrost udziału przejść LLCT jest przyczyną wzrostu wydajności kwantowej luminescencji. Wzrastający udział przejść LLCT zwykle związany jest z mniejszą deformacją wielościanu koordynacyjnego, co jest właściwe dla omawianej grupy związków. Z drugiej strony dodatkowo skutkuje to wydłużeniem czasu zaniku luminescencji oraz zmniejszeniem przesunięcia Stokesa. Jakby nie krytycznie interpretować tej ostatniej wielkości, czyli przesunięcia Stokesa, to dla wszystkich znanych mi układów o własnościach luminescencyjnych te, które miały duże wartości $\Delta E_{\text{absorpcji-emisji}}$ miały niewielką, wręcz znikomą wydajność kwantową luminescencji. Spośród 4 związków tej grupy, a także dla pozostałych związków tej rozprawy, właśnie ta jedna próbka nie spełnia oczekiwanej relacji między wydajnością kwantową luminescencji a wielkością przesunięcia Stokesa. Jeśli nie został popełniony jakiś błąd pomiarowy, niedopatrzenie i temu podobne, to należałoby ten przypadek dokładniej dopracować. (Można by zacząć od pomiarów w innych laboratoriach, np. także w Instytucie Fizyki UAM, wykonać pomiary także w niskiej temperaturze). Wysoka wydajność kwantowa luminescencji oraz niebieska barwa emisyjnej (dla temperatury pokojowej) kwalifikują ten związek do licznych zastosowań w optoelektronice.

Ponadto zmiana położenia pasma/pasm emisji zmierzonych w różnych temperaturach nie została wyjaśniona, a szkoda, bo omawiany szeroko wcześniej związek o wysokiej wartości wydajności kwantowej luminescencji, to jest $\text{Ru}(\text{NCS})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2$ w temperaturze pokojowej wykazuje tylko emisję przy 438 nm, zaś w $T=77\text{ K}$ dwa pasma emisji przy 344 nm i 446 nm, przy czym ta druga linia ma wyraźnie mniejszą intensywność.

Następnie Autorka omawia związki koordynacyjne 2giej grupy, to jest z ligandami dwukleszczowymi N,X-donorowymi, gdzie $X = \text{N}, \text{O}$. Ligandami są tu pochodne karboksylowe pierścieni heterocyklicznych. Jest to grupa 16 związków, z których 11 wykazuje luminescencję w całym zakresie widma.

Zbadano 12 związków zawierających pochodne od imidazolu przez pirydynę do isochinoliny. Z tej grupy związków w całym zakresie widma luminescencję wykazuje 7. Autorka zanalizowała stany wzbudzone tych związków i określiła, że są to głównie MLCT z domieszką ILCT. Stwierdziła zmianę charakteru stanów wzbudzonych poprzez zróżnicowanie wartości przesunięcia Stokesa. Wykazała to dla zmienianych ligandów heteroaromatycznych -od pochodnych imidazolu do pochodnych chinoliny. Stwierdziła duży udział orbitali ligandów heteroaromatycznych w tworzeniu orbitali wiążących z orbitalami d rutenu. Emisja w tej grupie związków zachodzi od układu orbitali Ligand- Ligand do Metal-Ligand. W większości tych związków uzyskuje się emisję w zakresie bliskiego nadfioletu i barwy niebieskiej. Przesunięcie Stokesa jest dla grupy związków zróżnicowane i wyraźnie zależy od pochodnych

heterocyklicznych, wydajność kwantowa luminescencji osiąga przeciętne wartości od ułamka do kilku procent, zaś efektywne czasy zaniku luminescencji to zwykle kilka nanosekund. W tej grupie związków wyróżniają się dwie pochodne pikolinowe. W temperaturze ciekłego azotu obserwuje się przesunięcie emisji w stronę dłuższych fal, nawet do barwy zielonej oraz wydłużenie czasy zaniku luminescencji, nawet do kilkunastu nanosekund.

W tym miejscu zgłaszam uwagę do Tabeli 4.9. Według mnie dla związku z syntezy 9, tj., $\text{ReH}(\text{CO})(6\text{-OHpicH})(\text{PPh}_3)_2$ wartość przesunięcia Stokesa w $T=77\text{ K}$ powinna być wyznaczona między linią wzbudzenia, a najdłuższą linią emisji, czyli w tym przypadków linii 555 nm (a jednocześnie linii o największej intensywności), a nie dla linii 520 nm. Wtedy przesunięcie Stokesa wynosi 9859 cm^{-1} , więc jest to wartość mniejsza, niż dla związku 10.

Różnicę między własnościami luminescencyjnymi związków 9 i 10 powinna zostać w przyszłości dokładniej wytłumaczona. Może przyczyną różnicy między nimi jest większy udział przejść d-d dla związku 9, za czym przemawiają pomiary niskotemperaturowe.

Kolejne cztery związki zawierają pochodne to 8-hydroksychinoliny. Wszystkie wykazują własności luminescencji, aczkolwiek jeden- tylko w niskiej temperaturze. Zaprezentowane w tej grupie związki odznaczają się pożądaną długością maksimum pasma emisji w zakresie barw zielonych do pomarańczowych, długimi czasami zaniku luminescencji, lecz niskimi wartościami wydajności kwantowej luminescencji, zwykle mniej niż 1%.

W tej grupie związków stwierdzono także efekt rezonansowego przeniesienia energii od stanów wzbudzonych zlokalizowanych na ligandzie do stanów wzbudzonych metal-ligand. Jest to fakt o dużej wartości naukowej. Dla tych związków wyraźnie widać, że stany wzbudzone pochodzące od ligandów oddziałują ze stanami MLCT. Jednakże najbardziej wyróżniającą właściwością związków tej jest odmienny dominujący charakter poziomu wzbudzonego, którym jest stan trypletowy ligandna, czyli hydroksychinoliny. Skutkiem przejścia emisyjnego ze wzbudzonego liganda π^* do $d_{\text{Ru}}-\pi$ liganda są najdłuższe z mierzonych ($T=77\text{K}$) czasów zaniku luminescencji - kilka milisekund. Wzrost czasu zaniku luminescencji o 6 rzędów wielkości jest tak niezwykła, że należałoby w tym miejscu albo postawić jakąś hipotezę lub zaznaczyć, że będzie to przedmiotem dalszych analiz.

Autorka zauważyła także prawidłowość, że w temperaturze pokojowej ze wzrostem długości pasma emisji promieniste i bezpromieniste składowe czasów zaniku luminescencji odpowiednio rosną i zmniejszają się, jako następstwo wzrostu kwantowej wydajności luminescencji. Czasy zaniku promienistego w temperaturze pokojowej są najkrótszymi ze zmierzonych w tej pracy w wynoszą poniżej 1 nanosekundy. Porównanie czasów zaniku luminescencji ligandów i

omawianych w tej części związków dodatkowo potwierdza występowanie zjawiska transferu energii.

Dla omawianej grupy związków z ligandami hydroksychinolinowymi wykonano także pomiary luminescencji dla roztworów stosując rozpuszczalniki o różnej polarności, a także i dla ciał stałych (proszków). Wykazano, że przesunięcia pasm emisji i wzbudzenia zależą co oczywiste od polarności rozpuszczalnika, ale także i od rodzaju liganda. Uzyskane związki wykazują także możliwość tworzenia struktur warstwowych poprzez oddziaływania typu π -stacking; największe przesunięcie pasma emisji próbek proszkowych względem roztworów zmierzono dla próbki (19) o największej w tej grupie wydajności kwantowej luminescencji. Można ze związkiem tym wiązać duże nadzieje na wykorzystanie w nanomateriałach.

Ostatnią grupą analizowanych związków są chlorkowe i pseudohalogenowe związki koordynacyjne rutenu (II) z heteroaromatycznymi N-donorowymi ligandami jednokleszczowymi. W tej grupie Autorka przedstawia 8 związków, z których 6 wykazuje luminescencję. Maksima emisji luminescencji przypadają dla tych związków na skraj ultrafioletu oraz barwę niebieską. Pasma emisji są bardzo asymetryczne, czasy zaniku luminescencji są rzędu kilku nanosekund, zaś wydajność kwantowa luminescencji jest niewielka, nie osiąga 0.5%. Autorka analizując diagramy gęstości elektronowej i udziału ligandów pseudohalogenkowych zaproponowała, aby uznać, że dla związków chlorkowych przejścia mają głównie charakter MLCT, zaś dla pseudohalogenowych analogów – charakter MLLCT lub LLCT.

Stwierdzam, że postawione w tej pracy cele zostały w całości zrealizowane. Uzyskane w tej pracy związki są absolutnie nowymi związkami koordynacyjnymi jonu rutenu (II).

W części pracy dotyczącej własności luminescencyjnych stwierdzam, że doktorantka dokonała wyboru ligandów w sposób przemyślanym tak, aby sprawdzić wpływ ligandów na stany wzbudzone oraz na najważniejsze parametry opisujące zjawisko luminescencji.

Uwagi krytyczne

1. Wprowadzenie teoretyczne należałoby uzupełnić o krótkie, (1 zdanie) definicje takich pojęć, jak czas zaniku luminescencji, wydajność kwantowa luminescencji, stałe prędkości (szybkości) zaniku luminescencji, przesunięcie Stokesa.

2. Stawiam pytanie, czy znaleziono przejścia absorpcyjne d-d, jak w pracy Małecki, 2010 (Polyhedron), aby oszacować parametry Dq , B i C ; czy porównywano siłę pola ligandów?

3. Stawiam pytanie, czy badane kompleksy spełniają lub regułę Kashy-Vavilowa?

Uwagi krytyczne natury redakcyjnej

Zauważono następujące błędy redakcyjne:

1. Potknięcie przy zapisie wartości dla Φ i τ na stronie 33, 10 wiersz od dołu.
2. Ponadto nie należy podawać wartości przesunięcia Stokesa w nm, jak na stronie 35, 2 wiersz od dołu.
3. Co do opisu widm luminescencji, chętniej widziałbym określenie dla osi rzędnych „Intensywność luminescencji [j.a]” w miejscu wpisanego rodzaju sygnału S lub R, odpowiednio dla widm emisji czy wzbudzenia.
4. Przy prezentacji własności luminescencji związku 6 - $\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}$ - kieruję następującą uwagę redakcyjną, związaną także z tym wyjątkowym związkiem: skoro wszystkie wyniki luminescencji podano zostały w tabeli 4.8, także wyniki pomiarów wydajności kwantowej luminescencji, które- jak zaznaczono- wykonano w $T=298\text{K}$, to na figurze 4.11, gdzie umieszczono luminescencji zmierzone w $T=77\text{K}$ wystarczyło podać położenia pasma lub pasm emisji oraz wzbudzenia. Pozostałe dane na niej umieszczone, jak wspomniania wydajność kwantowa luminescencji i czas zaniku luminescencji, odnoszą się do temperatury pokojowej i nie widać jasnego związku między nimi, a charakterem emisji w niskiej temperaturze.
5. Widma na rysunku 4.13 mogłyby być większe, nawet kosztem umieszczenia ich na dwóch kolejnych stronach, tym bardziej że to jedne z ciekawszych widm.
6. Brak jest szerszego omówienia struktury wibronowej, szczególnie dla związków 19 i 20. Sprawdziłem, że zmierzone w temperaturze ciekłego azotu przy zastosowaniu rozpuszczalnika $\text{MeOH}:\text{EtOH}=1:4 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ pasma:

- dla próbki 19 przy 569 nm, 616 nm i 671 nm różnią się kolejno o 1342 cm^{-1} oraz 1462 cm^{-1} , --
zaś dla próbki 20 przy 574 nm, 622 nm i 677 nm – różnią się o 1344 cm^{-1} oraz 1306 cm^{-1} i można wartości takie znaleźć na widmach IR jako drgania $\nu_{\text{S}(\text{COO})}$,
7. Dlaczego zarzucono metodę wyznaczania wydajności efektywnej luminescencji poprzez porównanie ze wzorcem-naftalenem lub innym, jak to stosowano w pracy Małecki&Maroń, Polyhedron, 2013, rzecz pomiarów za pomocą sfery integrującej.

Podsumowanie

Przedstawione przeze mnie w recenzji tej pracy omówienie wyników własności luminescencyjnych i ich dyskusja uprawnia do postawienia następującego stwierdzenia, że doktoranta w swojej pracy:

1. Potwierdziła zależność położenia pasm emisji od rodzaju liganda;
2. Potwierdziła, że wielkość odkształcenia wielościanu koordynacyjnego wpływa na efektywność luminescencji;
3. Potwierdziła i wyjaśniła zmianę położenia pasm emisji i wzbudzenia dla pomiarów wykonanych w rozpuszczalnikach o odmiennej polarności.

Przed wszystkim jednak dla swoich nowych związków:

1. Otrzymała związki koordynacyjne rutenu wykazujące emisję nie tylko w zakresie barwy czerwonej, jak dotąd, ale świecące od barwy niebieskiej przez zieloną do pomarańczowej, często w zakresie barwy niebieskiej świecące wydajnie;
- 2) wykazała, że dla pseudohalogenowych i chlorkowych pochodnych wyjściowych fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu przejścia te zachodzą od zmieszanych w różnym stopniu orbitali LLCT i MLCT;

b) dla związków koordynacyjnych rutenu (II) z heteroaromatycznymi N-donorowymi ligandami jednokleszczowymi dominują przejścia MLCT z domieszką ILCT;

c) natomiast dla pseudohalogenowych analogów – charakter przejść emisyjnych to MLLCT lub LLCT;

d) dla związków z ligandami dwukleszczowymi wykazała, że za emisję odpowiedzialne są przejścia LLCT oraz ILCT, znane dotąd dla kompleksów bipyrydowych lub kompleksów fosfinowych Ru(III);
3. Udowodniła, że dla tej ostatniej grupy związków zachodzi zjawisko rezonansowego transferu energii między poziomami wzbudzonymi IL oraz MLCT.
4. Za osiągnięcie można także uznać pomiary luminescencji dla tych związków w postaci ciał stałych, co może rozszerzyć zastosowanie uzyskanych związków w technologiach nanomateriałów.

Uzyskane w ramach tej pracy doktorskiej związki koordynacyjne rutenu(II) są bardzo interesującym materiałem, szczególnie ich struktura elektronowa. Uwagę moją wzbudziły te związki, które nie wykazywały luminescencji. Nie potrafię, bez dodatkowych badań, jednoznacznie wskazać, co jest tego przyczyną. Ponadto w dalszych badaniach można by podjąć dyskusję nad złożonym charakterem pasm emisji, szczególnie związków grupy 1 i 3.

Wyróżniającą się właściwością 3 związków z pochodnymi hydroksychinoliny jest wydłużenie czasu zaniku luminescencji o 6 rzędów. Ten fakt, podobnie jak i wcześniej wskazane otwierają pole do nowych badań; jeśli podejmie je Autorka, to z pewnością uzyska satysfakcjonujące rozwiązanie.

Stwierdzam w sposób jednoznaczny, że sposób wykonania pomiarów własności luminescencji, jakość uzyskanych rezultatów, ich nowatorstwo oraz dyskusja otrzymanych wyników są bardzo satysfakcjonujące i tę część rozprawy doktorskiej, która jest bliższa mojej specjalności naukowej, oceniam bardzo wysoko.

Jednocześnie po zapoznaniu się z manuskrypcem tej pracy oraz Materiałami dodatkowymi oraz szczegółowym dorobkiem Autorki w formie publikacji naukowych stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa naukowa przedstawia bardzo wysoki poziom naukowy.

W podsumowaniu jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Anny Maroń: „*Własności luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu (II) z ligandami N-heteroaromatycznymi*” spełnia zwyczajowe oraz ustawowe wymogi dla rozpraw doktorskich, określone w Art. 13 p.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami), albowiem jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego.

Wnoszę więc do Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie doktorantki do dalszego etapu przewodu doktorskiego.

L. Maroń