

Wrocław, 2020-03-15

Dr hab. Alina Bieńko

Recenzja rozprawy doktorskiej pt: "*Karbonylkowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych*" przedstawionej przez magistra Tomasza Klemensa w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Luminofory mają dziś ogromne znaczenie w nowoczesnych technologiach m.in. w elektronice i optoelektronice, gdzie stosowane są jako urządzenia oświetlające (LED light emitting diodes), wyświetlacze plazmowe (PDP, plasma display panels) czy w wyświetlacze z emisją polową (FED, field emission display). Rozwój tej dziedziny w ostatnich latach jest bardzo dynamiczny i imponujący. Ze względu na swoje unikatowe właściwości, szczególnie dużą popularnością wśród badaczy w ostatnich latach cieszą się organiczne związki wykazujące zjawisko elektroluminescencji wykorzystywane w technologii OLED (Organic Light Emitting Diode). Jako domieszki emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych stosuje się przede wszystkim związki irydu(III) czy platyny(II), jak również trójkarbonylkowe związki koordynacyjne renu(I). Ogromną zaletą tych ostatnich jest duża stabilność chemiczna oraz termiczna. Inną, ważną zaletą jest różnorodność odmian i struktur, które tworzą, co stanowi ogromny potencjał ich wykorzystania. Przeprowadzone liczne badania wykazały, także w przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej, jak ogromny wpływ na właściwości spektroskopowe ma struktura krystaliczna. Do dalszych postępów nowoczesnych technologii niezbędne są przez cały czas badania podstawowe, które umożliwiają znalezienie i aplikacje nowych materiałów o coraz lepszych właściwościach optycznych, materiałów będących konkurencyjnymi dla znanych i obecnie stosowanych. Dlatego też tematyka pracy doktorskiej wpisuje się bardzo dobrze w nurt aktualnych badań dotyczących pozyskiwania nowych materiałów funkcjonalnych do zastosowań w wielu dziedzinach, szczególnie w branży oświetleniowej. Jest to również zagadnienie z powodzeniem rozwijane przez grupę badawczą Prof. B. Machury, która 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 niemalejącym zainteresowaniem świata

naukowego ze względu 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).

Eksperymentalna praca doktorska Pana magistra Tomasza Klemensa zatytułowana "Karbonylkowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych" została wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Zespole fizykochemii związków metali przejściowych pod kierunkiem Prof. dr hab. Barbary Machury, promotora pracy oraz dr Anny Świetlickiej pełniącej funkcję promotora pomocniczego.

Praca, w swej zasadniczej części, dotyczy syntezy i charakterystyki fizykochemicznej serii trójkarbonylkowych kompleksów renu(I) z ligandami triiminowymi: 2,2':6',2''-terpirydyną (R-terpy), 2,6-di(tiazol-2-il)pirydyny (R-dtpy) oraz 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny (R-dppy) oraz z ich zmodyfikowanymi strukturalnie formami. 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 urządzeniach komercyjnych.

Badania wynikające z realizacji przedstawionej do recenzji dysertacji były wykonywane głównie w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego, a do realizacji badań luminescencyjnych Autor korzystał z aparatury dostępnej w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze oraz Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

Do otrzymania materiałów w formie krystalicznej lub mikroproszków wykorzystano dwie metody syntezy: tj. wysokotemperaturową syntezę solwotermalną przy użyciu autoklawu oraz metodę bezpośredniego ogrzewania pod chłodnicą zwrotną.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska napisana jest w sposób typowy dla tego typu opracowań, składa się mianowicie ze: wstępu, przeglądu literatury dotyczącego w głównej mierze omówieniu zjawiska luminescencji, właściwości luminescencyjnych karbonylowych związków renu(I) oraz chemii koordynacyjnej karbonylowych związków renu(I) z ligandami terpirydynowymi i ich analogami, jasno zdefiniowanego celu pracy, części doświadczalnej prezentującej procedury preparatywne i metodykę pomiarów, wyniki badań i ich dyskusję, podsumowanie i bibliografię. Struktura pracy jest przejrzysta, logiczna i spójna, dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań.

W bibliografii, obejmującej 150 pozycji, została uwzględniona kluczowa literatura przedmiotu aczkolwiek większą jej część stanowią pozycje sprzed 2010.

Dodatkowo Autor zamieścił jeszcze na początku pracy wykaz stosowanych skrótów i symboli oraz na zakończenie spisy rysunków i tabel. Liczącą 199 stron pracę zamyka dorobek naukowy Doktoranta wchodzący w zakres pracy doktorskiej. Warto zauważyć, że Autor dysertacji zachował właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami rozprawy.

Ocena merytoryczna pracy

Część literaturowa

We wstępie Autor nakreśla obszar badań własnych. Już ten fragment pracy wskazuje na ważność i aktualność podjętej przez Doktoranta tematyki badawczej oraz jej aplikacyjny charakter. Bardzo pozytywnie oceniam zawarte we wstępie uzasadnienie dotyczące wyboru ligandów triiminowych oraz ich analogów do syntezy oraz analizy wpływu organicznego liganda na właściwości optyczne otrzymanych materiałów – zagadnienia istotnego z punktu widzenia projektowania nowych materiałów luminescencyjnych.

W zawierającej 35 stron części teoretycznej mgr Tomasz Klemens opisuje podstawy teoretyczne spektroskopii luminescencyjnej wprowadzając do widm emisji, wzbudzenia, mechanizmów wzbudzenia, czasów życia luminescencji oraz wydajności kwantowej luminescencji. Zarówno wybór tych podstaw, podanie odpowiednich wzorów jak i źródeł literaturowych, pozwalających zrozumieć dalsze prezentowane w rozprawie badania bardzo dobrze świadczą o wiedzy Autora. W dalszej części Autor opisuje właściwości luminescencyjne karbonylkowych związków renu(I) z ligandami diiminowymi identyfikując i charakteryzując obserwowane rodzaje przejść. Autor dyskutuje grupy poszczególnych związków, podając przy tym zależności pomiędzy obserwowanymi właściwościami luminescencyjnymi a strukturą cząsteczkową i elektronową. Omawia wpływ, występujących w sferze koordynacyjnej renu ligandów oraz ich podstawników na charakter stanu wzbudzonego determinującego aktywność fotoluminescencyjną. Część teoretyczną kończy podrozdział przedstawiający potencjał trójkarbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) w projektowaniu nowoczesnych diod elektroluminescencyjnych. Jedyną rzeczą, na którą chciałabym zwrócić uwagę jako recenzent, jest to że Autor mógł pokusić się o wydłużenie części teoretycznej i przedstawić krótko najważniejsze fakty dotyczące chemii koordynacyjnej renu ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki jego związków na pierwszym stopniu utlenienia oraz wyjaśnieniem jakie parametry warunkują możliwość jego aktywności luminescencyjnej. Pewien niedosyt budzi również brak informacji dotyczących wspomnianych przez Doktoranta fosforescencyjnych emiterach opartych na związkach irydu(III) czy platyny(II) wykorzystywanych jako domieszki emisyjne w diodach elektroluminescencyjnych, dla których potencjalną alternatywą mają być otrzymane przez mgr Klemensa koordynacyjne związki renu(I) . Podanie przykładowych parametrów np. wydajności kwantowej, czy

zakresu emisji, stabilności termicznej pozwoliłoby łatwiej zrozumieć zasadność poszukiwania nowych materiałów

Część oryginalna pracy

Przedstawia szeroki materiał badawczy, który stanowi bazę do dyskusji i formułowania wniosków końcowych.

W rozdziale 5 Autor przechodzi do części doświadczalnej, która zawiera zarówno opis użytych metod syntezy do przygotowania nowych trójkarbonylowych kompleksów renu(I) z ligandami triiminowymi oraz ich zmodyfikowanymi strukturalnie pochodnymi jak i metody, układy badawcze stosowane w niniejszej pracy. Rozdział ten robi bardzo dobre wrażenie ze względu choćby na fakt otrzymania przez Doktoranta 45 nowych układów, które następnie były dokładnie scharakteryzowane przy pomocy całej gamy metod fizykochemicznych. Należy tu wspomnieć o badaniach strukturalnych z użyciem promieniowania rentgenowskiego (dla 22 związków zostały wyznaczone ich struktury), czy też analizie termicznej przy wykorzystaniu metody różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz metody analizy termograwimetrycznej (TGA). Następnie zastosowano cały szereg metod spektroskopowych (NMR, IR, Spektrometrii mas, Spektrofotometrii absorpcyjnej, Fotoluminescencji). Zbadano również właściwości elektrochemiczne otrzymanych związków. Jak rozumiem wszystkie te badania były wykonywane przez Doktoranta, co świadczy o Jego bardzo dobrych umiejętnościach eksperymentalnych, a także o umiejętności wykorzystania zdobytej wiedzy teoretycznej do poprawnej interpretacji otrzymanych wyników. Przytoczona zaś statystyka obrazuje ogrom przeprowadzonych przez Doktoranta syntez i badań oraz pozwala zwrócić uwagę na szeroki wachlarz technik eksperymentalnych, z których korzysta.

Na szczególnie podkreślenie zasługuje umiejętność połączenia danych eksperymentalnych z obliczeniami kwantowochemicznymi metodami DFT, TD – DFT (czasowo zależnej teorii funkcjonałów gęstości) z funkcjonałem PBE1PBE. Obliczenia teoretyczne umożliwiły pełniejszą interpretację struktury elektronowej oraz charakterów stanów wzbudzonych biorących udział w absorpcji oraz emisji. Niewątpliwym walorem pracy jest również fakt, że doktorant, w ramach współpracy z prof. Ewą Schab-Balcerzak, równolegle z badaniami strukturalnymi wykonał pilotażowe badania przydatności zsyntezowanych związków w technologii OLED. Dla 39 kompleksów zostały wytworzone diody elektroluminescencyjne (OLED) w konfiguracji gość-gospodarz lub zawierające jako warstwę aktywną wyłącznie związek koordynacyjny. W tym miejscu nasuwa się pytanie jakie

kryteria (oprócz wspomnianej rozpuszczalności w chloroformie) były brane pod uwagę przy wyborze związków do otrzymania diod elektroluminescencyjnych.

Poziom edytorski pracy jest bardzo dobry, w szczególności imponują starannie wykonane rysunki, które są na ogół bardzo przejrzyste, pomimo prezentacji dużej ilości wyników. Dobrze opracowane wyniki, czytelne tabele świadczą o dużym zaangażowaniu Autora w swoją pracę badawczą oraz o Jego dojrzałości naukowej, która przejawia się umiejętnościami zaprezentowania wyników swojej pracy w sposób interesujący i przekonujący.

Jednak w tym miejscu, pełniąc rolę recenzenta pragnę zwrócić uwagę, że według mnie w pracy zabrakło, zwłaszcza w części dotyczącej dyskusji wyników, diagramów energetycznych pokazujących zjawiska jakie są opisywane w pracy. Bez wątplenia ułatwiło by to czytelnikowi, zwłaszcza nie będącemu ekspertem w danej dziedzinie łatwiejsze zrozumienie przejść zachodzących pomiędzy stanami podstawowymi i wzbudzonymi, a także procesów transferowania energii.

Dojrzałość naukową Doktoranta potwierdza też jego dorobek naukowy. Większość wyników prezentowanych w rozprawie doktorskiej zostało wcześniej pozytywnie oceniona w skali międzynarodowej i opublikowana z udziałem doktoranta w 7 artykułach w czasopismach z bazy JCR z dużym i średnim współczynnikiem wpływu (ImF): Chemistry – RSC Advances, Dalton Transactions, Dyes and Pigments czy Organometallics, We wszystkich tych pracach mgr Tomasz Klemens jest pierwszym autorem. Warto również podkreślić, iż zainteresowania naukowe doktoranta nie ograniczyły się tylko do tematyki rozprawy doktorskiej o czym przekonuje kolejnych 8 publikacji naukowych w Journal of Luminescence, RSC Advance czy Organic & Biomolecular Chemistry w których mgr T. Klemens jest współautorem. Osiągnięcia naukowe Autora rozprawy były wyróżniane licznymi stypendiami naukowymi, w tym przez stypendium dla najlepszych doktorantów przyznane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2015/ 2016) czy stypendium Rektora Uniwersytetu Śląskiego (2015-2018). Był również wykonawcą 2 projektów finansowanych przez NCN oraz NCBiR. Na uznanie zasługuje również aktywność mgr T. Klemensa na różnego rodzaju konferencjach, szkołach i zjazdach, na których prezentował referaty obejmujące szeroki zakres zagadnień chemicznych. Konsekwentna, dobrze przeprowadzona strategia badawcza dostarczyła szeregu nowych dowodów strukturalnych charakteryzujących wpływ szkieletu triiminowego oraz rodzaju podstawnika na właściwości termiczne, optyczne oraz elektrochemiczne, kluczowe dla zastosowań w optoelektronice.

Przedstawiona praca jest spójna, napisana w sposób przejrzysty, zrozumiałym językiem fachowym, a poszczególne jej części są ze sobą właściwie powiązane. Autor nie ustrzegł się jednak kilku błędów redakcyjnych czy niewłaściwych sformułowań (będących w większości przypadków kalkami z języka angielskiego), np. „molekularny” zamiast „cząsteczkowy”, „zaburzony” zamiast

„zniekształcony”, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Toruniu zamiast Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, które jednakże nie miały wpływu na wartość poznawczą pracy. Ponadto Autor pisze, że „struktury molekularne i czystość otrzymanych związków koordynacyjnych określano wykorzystując techniki spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), spektroskopii w podczerwieni (IR), spektrometrii mas (MS) lub analizy elementarnej”, tymczasem w pracy wyniki analizy elementarnej są zamieszczone tylko dla kilku związków, nie dla wszystkich również układów pokazano wyniki spektrometrii mas.

Nie wnoszę żadnych uwag krytycznych. Jednakże interesuje mnie opinia Doktoranta na temat atrakcyjności otrzymanych na bazie trójkarbonylkowych kompleksów renu(I) urządzeń OLED w kontekście porównania ich parametrów z dotychczas znanymi, np. opartymi na związkach irydu(III).

Podsumowując pragnę jeszcze raz podkreślić, że Autor podjął ważny i oryginalny problem badawczy, a rozprawa zawiera nowy, bogaty i wartościowy materiał eksperymentalny. Uzyskane wyniki są nowatorskie i poszerzają znacznie naszą wiedzę przede wszystkim w zakresie właściwości optycznych trójkarbonylkowych kompleksów renu(I) o wyraźnym aspekcie aplikacyjnym. Do najważniejszych osiągnięć omawianej pracy zaliczam: i) wybór ciekawej naukowo tematyki badawczej z zaznaczonym celem technologicznym; ii) zgromadzenie bogatego materiału eksperymentalnego; iii) otrzymanie i scharakteryzowanie serii nowych karbonylkowych związków koordynacyjnych renu(I) z ligandami triiminowymi, stanowiących układy mało poznane w literaturze, iv) określenie wpływu szkieletu triiminowego na właściwości termiczne, optyczne oraz elektrochemiczne otrzymanych materiałów; v) wstępna ocena przydatności zsyntezowanych układów w technologii OLED

Oceniając formalną stronę pracy stwierdzam, że praca napisana jest poprawnym językiem, przejrzysta, a cele i wnioski są wyraźnie sformułowane. Opisy eksperymentalne są wystarczająco szczegółowe, a do opisów dołączone są analizy widm NMR, IR, czy też MS.

Kierując się moją oceną osiągnięć mgr Tomasza Klemensa wyrażam opinię, że jego rozprawa doktorska pt. „*Karbonylkowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w spekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych wym*” w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone Ustawą z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1669), Ustawą z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018r. (Dz.U. z 2018 r., poz. 261). i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Tomasza Klemensa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, trudność tematu i rezultaty uzyskane podczas prowadzenia badań wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy.

Alina Bienko