

Poznań, 2021.11.25

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Kot

pt.

**Właściwości spektroskopowe i strukturalne kompleksów lantanowców(III)
z ligandami N-donorowymi jedno- i dwufunkcyjnymi**

Grupa pierwiastków określana mianem pierwiastków ziem rzadkich, o konfiguracji elektronowej odmiennej od pozostałych pierwiastków, jest położona w dolnej części układu okresowego. Mowa jest tu o rozbudowie podpowłoki $4f$ zapewniającej tam obecnym pierwiastkom bardzo interesujące właściwości luminescencyjne, magnetyczne i elektrochemiczne. Bez tych pierwiastków życie ludzi na ziemi nie byłoby takim, jakie je obecnie wszyscy znamy. Trudno jest nam sobie bowiem wyobrazić działanie gospodarki, a w niej działanie człowieka w różnych jej dziedzinach, bez chociażby udziału/obecności telefonów komórkowych a tym bardziej bez komputerów. Dlatego też wszystkie prace prowadzone nad różnymi układami, w skład których wchodzi ta grupa pierwiastków są ważne, bowiem mogą przyczyniać się do dalszego wzrostu ich praktycznych zastosowań.

W tym nurcie badań znalazła się rozprawa doktorska przygotowana przez mgr Katarzynę Kot w Zespole Materiałów Luminescencyjnych, Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, której promotorem jest dr hab. Grażyna Oczko a promotorem pomocniczym dr hab. Małgorzata Puchalska.

Dysertacja składa się z 7 wyraźnie rozdzielonych rozdziałów: wstępu teoretycznego, który poprzedza spis skrótów stosowanych przez Doktorantkę w dysertacji, celu pracy, części eksperymentalnej, wyników i dyskusji, podsumowania i wniosków, dorobku naukowego i cytowanej literatury. Jest to typowy dla prac z dziedziny chemii, układ dysertacji doktorskich.

We wstępie teoretycznym do dysertacji, Pani mgr Kot uzasadnia wybór tematyki badań wskazując, między innymi, na szczególną rolę połączeń jonów Ln(III) z organicznymi ligandami zwłaszcza tymi, w których położenie stanu tripletowego umożliwia transfer energii do poziomów wzbudzonych tych jonów, przez co może dochodzić do wzmocnienia ich właściwości luminescencyjnych. W tej referatowej części rozprawy dokonuje również charakterystyki jonów lantanowców z uwzględnieniem ich właściwości optycznych i koordynacyjnych. Sporo uwagi poświęca także przejściom elektronowym w jonach ziem rzadkich, teorii Judda-Ofelta, właściwościom luminescencyjnym czy teorii efektu nefeloauksetycznego. Natomiast z ostatniego podrozdziału zatytułowanego *Koordinacja Ln-N* jasno wynika celowość podjętych przez Doktorantkę badań. Ta, napisana w oparciu o 105 cytowanych doniesień naukowych, część dysertacji, w dalszej części pracy, umożliwiła Doktorantce wyciąganie prawidłowych wniosków z przeprowadzonych badań. Jest ona dobrze przemyślana i napisana zwięźle, choć trochę według mnie zabrakło w tej części rozprawy nieco szerszego omówienia zagadnień dotyczących pojedynczych i podwójnych kompleksów obu organicznych ligandów tj. 1,10-fenantroliny i 2,2'-bipirydyli z jonami Ln(III) . Inna uwaga dotyczy struktur elektronowych jonów Ln(III) . W jonach tych, elektrony podpowłoki $4f$ są ekranowane przez elektrony $5s^2$ i $5p^6$ a nie przez $5p^6$ i $6s^2$.

Kolejny rozdział dysertacji dotyczy celu pracy. Jak pisze Autorka, celem rozprawy doktorskiej było opracowanie metody syntezy nowych związków kompleksowych wybranych jonów lantanowców z N-donorowymi jedno- i dwufunkcyjnymi ligandami, to jest jonem tiocyjanianowym SCN^- , 2,2'-bipirydylem i 1,10-fenantroliną oraz określenie właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompleksów.

Realizacja tak postawionego celu została podzielona przez Doktorantkę na 5 etapów. Etap pierwszy Doktorantka zdefiniowała jako opracowanie i zoptymalizowanie metody syntezy monokryształów interesujących ją kompleksów. Kolejne cztery etapy to precyzyjnie zaplanowana, wieloaspektowa charakterystyka otrzymanych kompleksów, co skłania czytelnika do wnikliwego zapoznania się z treścią kolejnych stron dysertacji. Dzięki wyróżnieniu tych 5 etapów działań eksperymentalnych, czytelnik w sposób szczegółowy może zapoznać się z przedstawionym planem badawczym i na stronach dysertacji poszukiwać wyników badań, potwierdzających realizację wytyczonych celów. Zdaniem recenzenta przedstawiony ogólny cel badań powinien być raczej zdefiniowany jako synteza nowych związków kompleksowych, gdyż sposób postępowania prowadzący do ich syntezy został już opisany wcześniej w pracach 110 i 111 (numeracja według spisu zamieszczonego przez Autorkę) a Doktorantka na stronach swojej rozprawy nie przedstawiła szczegółowo na czym miało polegać opracowanie i zoptymalizowanie istniejących metod. I w tym miejscu jeszcze jedna uwaga. Autorka błędnie podała w spisie literatury strony, na których w *Journal of Nuclear Chemistry* dostępna jest praca numer 110. Poprawna numeracja stron to 579-585.

W Części eksperymentalnej rozprawy mgr Kot przedstawiła:

- opisy syntezy kompleksów jonów Ln(III) typu $[Ln(phen)_3(NCS)_3]EtOH$, $[(NCS)_3(phen)_2(H_2O)Ln]$ i $[(NCS)_3(bipy)_2(H_2O)Ln]$,
- wyniki przeprowadzonej analizy chemicznej składu otrzymanych kompleksów,
- opisy stosowanych metod badawczych i sposobów wyznaczania gęstości kryształu, wydajności kwantowej emisji, czasów zaniku luminescencji oraz parametrów Judda-Ofelta w oparciu o dane eksperymentalne.

Do tego fragmentu rozprawy mam następujące pytania:

1. Czy, a jeśli tak, to w jaki sposób kontrolowano całkowite usunięcie jonów Cl^- z mieszaniny reakcyjnej?
2. Z czego wynikało zastosowanie tlenków lantanowców o stopniu czystości 99,999% do syntezy analizowanych kompleksów dysponując tiocyjanianem potasu o czystości tylko 99%?
3. Dlaczego przedstawione w tabeli 7 obliczone stężenie jonów Eu(III) jest odmienne od stężeń jonów Tb-Er, mimo, że dotyczy tego samego typu kompleksu?
4. Jaki odnośnik zastosowano w pomiarach zmierzających do wyznaczenia wydajności kwantowej emisji kompleksów?

Do omawianego rozdziału mam także jedno spostrzeżenie. Przedstawiając w Tabeli 6 dane dotyczące teoretycznych składów procentowych C,H,N i S w kompleksach z udziałem 2,2'-bipirydyli należało poinformować czytelnika, że w obliczeniach oprócz przedstawionych w tabeli struktur kompleksów uwzględniono również nieskoordynowaną cząsteczkę 2,2'-bipirydyli i wodę krystalizacyjną, to jest składniki obecne w sieciach krystalicznych otrzymanych kompleksów, o których obecności Doktorantka donosi dopiero omawiając strukturę krystaliczną kompleksu Nd(III).

Rozdział czwarty, pod tytułem *Wyniki i dyskusja* to 76 stron, na których Autorka zreferowała wyniki swoich badań. W podrozdziale IV.1 opisano przeprowadzone badania spektroskopowe w zakresie IR. Ich ideą było potwierdzenie obecności w strukturach kompleksów ligandów heterocyklicznych, anionu tiocyjanianowego i cząsteczek rozpuszczalnika.

Moja uwaga tym razem skierowana jest na kompleks $(phen)[Nd(phen)_2(NCS)_4]$ i przypisaniu w nim sygnału obserwowanego w zakresie $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ drganiom rozciągającym N-H pochodzącym od kationu phen. Ze względu na bardzo dużą, w tym zakresie, zbieżność kształtów widm IR wspomnianego kompleksu i kompleksu $[Pr(phen)_3(NCS)_3]EtOH$ pojawia się wątpliwość czy, aby na pewno drgania rozciągające N-H są odpowiedzialne za powstanie tego pasma. Przedstawiając w Tabeli 10, położenie pasm w zarejestrowanych widmach IR kompleksów Ln(III) i przypisując je drganiom odpowiednich grup chemicznych, Autorka pasmo położone przy częstotliwości 3436 cm^{-1} w kompleksie $(phen)[Nd(phen)_2(NCS)_4]$ przypisuje obecności drgań rozciągających O-H, czym sama potwierdza moją wątpliwość. Ponadto, nie wyjaśnia przyczyny obecności pasm drgań O-H w widmach kompleksu Nd(III) i w obu „czystych” ligandach heterocyklicznych, które, jak wynika z informacji przedstawionych w Tabeli 4, są odczynnikami bezwodnymi. Rejestracja widma IR tego kompleksu umieszczonego w nujolu może być odpowiedzią na tą uwagę.

W podrozdziale IV.2 Doktorantka wnikliwie scharakteryzowała budowę przestrzenną uzyskanych kompleksów Ln(III), co należy przypisać za duży plus tej dysertacji. W oparciu o uzyskane dane krystalograficzne stwierdza, że kompleksy Eu(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) i Er(III) z 1,10-fenantroliną, w odróżnieniu od kompleksów Pr(III) i Nd(III) z tym ligandem, są izostructuralne przedstawiając na potwierdzenie tej tezy dane umieszczone w Tabeli 15. Budowę kompleksów z 2,2'-bipirydylem opisała natomiast na przykładzie struktury kompleksu $[(\text{NCS})_3(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Nd}]$. Zauważyła, że w sieci krystalicznej tego kompleksu są obecne nieskoordynowane cząsteczki ligandu oraz woda krystalacyjna.

W tym miejscu mam jedną uwagę. Przedstawiony w Tabeli 20 wzór sumaryczny monokryształu $[(\text{NCS})_3(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Nd}]$ jak i masa cząsteczkowa są niepoprawne.

Izostructuralność otrzymanych kompleksów Doktorantka potwierdziła metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na otrzymanych próbkach proszkowych, co opisała w podrozdziale IV.3.

W bardzo interesującym i wnoszącym sporo nowych informacji o kompleksach jonów Ln(III) podrozdziale IV.4 Autorka przedstawiła wyniki swoich badań nad analizą intensywności przejść wewnątrzkonfiguracyjnych $f-f$ w odniesieniu do struktury sfery koordynacyjnej jonów Ln(III) w uzyskanych kompleksach. Godnym odnotowania jest że:

- w oparciu o zarejestrowane w temperaturze pokojowej widma absorpcji monokryształów przeprowadziła analizę intensywności nadczułych przejść $f-f$ elektronowych. Między innymi obserwowała różnicę w wartościach siły oscylatora P w zależności od typu ligandu obecnego w kompleksie.

- obliczone wartości siły oscylatora P przejść elektronowych w poszczególnych kompleksach wykorzystwała do obliczenia półempirycznych parametrów Judda-Ofelta. Wyjaśniła, że za duże błędy towarzyszące wyznaczonym wartościom τ_2 w kompleksach Pr(III) i Sm(III) jest odpowiedzialne zjawisko nakładania się pasm elektronowych obecnych w tych jonach.

- dokonała analizy widm zarejestrowanych w temp. 4.2K. W tej temperaturze zarejestrowane pasma związane z przejściami elektronowymi charakteryzują się mniejszymi szerokościami połówkowymi i są także lepiej rozdzielone na składowe elektronowe, w porównaniu z pasmami zarejestrowanymi w temperaturze pokojowej. Pozwoliło to Autorce na uzyskanie dodatkowych informacji o właściwościach spektroskopowych i strukturalnych tej grupy kompleksów.

Wzrost wartości sił oscylatora P i parametrów τ_2 wyznaczonych z widm absorpcyjnych kompleksów zarejestrowanych w temperaturze pokojowej, jak i obniżanie się wartości sił oscylatora P określonych z widm zmierzonych w temperaturze 4.2K, Doktorantka przypisała poprawnie niskiej symetrii towarzyszącej tym kompleksom. Wniosek ten został poparty również analizą widm emisyjnych kompleksów europu, terbu, dysprozu i samaru zarejestrowanych w temperaturze ciekłego azotu.

- przeprowadziła szeroką dyskusję na temat obserwowanych właściwości emisyjnych w/w grupy kompleksów. Wykazała, między innymi, obecność transferu energii od ligandu organicznego do jonów Ln(III) oraz wskazała na możliwość wystąpienia powrotnego transferu energii w kompleksach Tb(III) i Dy(III).

Do tego fragmentu dysertacji mam następujące spostrzeżenia:

- omawiając widmo absorpcji monokryształu Ho^{3+} zarejestrowane w temperaturze 4.2 K Autorka stwierdza, że liczba składowych pasm nadczułego $^5\text{I}_8-^5\text{G}_6$, $^5\text{F}_1$ jest niższa od spodziewanej dla jednej pozycji krystalograficznej, nie podając przy tym żadnych liczb,

- analizując sprzężenia wibronowe wskazuje, że ich identyfikacja była możliwa dzięki zestawieniu ich energii z energiami drgań otrzymanymi w wyniku interpretacji widm IR; liczę na rozwinięcie tego zagadnienia w trakcie wykładu podczas publicznej obrony,

- kolejna uwaga dotyczy sposobu prezentacji rysunków 26-35. Łatwiej się czyta i analizuje osiągnięte wyniki badań, jeżeli ich opisy są zamieszczone bezpośrednio pod określonymi rysunkami, niż na kolejnych, niekiedy dość odległych stronach. Ponadto, dla określonych kompleksów Doktorantka stosuje jeden podpis do niekiedy 3 lub 4 rysunków, dodatkowo znajdujących się na różnych stronach dysertacji. Gdyby te rysunki oznaczono jako (a), (b) itd., wówczas stałyby się bardziej przejrzystymi i czytelnymi,

- trudno jest się zgodzić z przypuszczeniem Doktorantki, że obecność jednej cząsteczki wody w sferze koordynacyjnej jonu Ln(III) może mieć tak znaczący wpływ na obserwowane wartości luminescencyjnych czasów życia. Zastanawiająca jest także niższa wartość τ_2 , w porównaniu z τ_1 , w kompleksie Tb-Phen (Tabela 25), jak i wartości średnich czasów życia kompleksów Dy(III) (Tabela 26). Autorka nie zamieszcza w dysertacji żadnych rysunków przedstawiających krzywe zaniku luminescencji,

- trudno jest także ocenić w oparciu o rysunki 37-43, że natężenie emisji jonów Dy(III) jest najniższe, spośród wszystkich badanych emisyjnych kompleksów. Na osiach Y Autorka bowiem nie przedstawiła skali określającej obserwowane natężenia emisji a w części eksperymentalnej nie określiła, czy pomiarom emisyjnym towarzyszyły identyczne warunki eksperymentalne. Szkoda, że Pani mgr Kot nie wyznaczyła wydajności kwantowej dla jonów Dy³⁺, bo to właśnie wydajność kwantowa emisji prawidłowo charakteryzuje właściwości emisyjne analizowanych układów,

- pewnym mankamentem w pracy jest brak informacji o błędach z jakimi wyznaczane były np. czasy zaniku luminescencji. Poza tym wartości analizowanych wielkości (czasy zaniku, wydajności kwantowe) podawane były z różną liczbą cyfr znaczących. Przykładem jest Tabela 26.

Ważną częścią przeprowadzonych badań było określenie wpływu lantanowca i rodzaju użytego heterocyklicznego ligandu na charakter wiązań jon Ln(III) - ligand organiczny, co zostało przedstawione w podrozdziale IV.5. Wykorzystano w tym celu zgromadzone wyniki badań spektroskopowych tj. przesunięcia położenia pasm nadczułych w elektronowych widmach absorpcyjnych monokryształów i w odpowiednich roztworach, jak i wynika to z przeprowadzonych obliczeń teoretycznych dotyczących określenia wartości parametru nefelauksetycznego, β , i parametru Sinh'y, δ .

Rozprawa doktorska Pani mgr Kot napisana jest ciekawie i ogólnie poprawnym językiem. Zdarzające się czasami błędnie oznaczone przejścia elektronowe, powtarzające się na dole strony 87 zdanie o poziomach Starka w kompleksie Pr(III), nieodpowiednia numeracja rysunku przedstawiającego widma absorpcyjne kompleksu Dy(III) na stronie 86, jak i inne wcześniej przedstawione uwagi mają charakter drugorzędny i nie umniejszają istotnie wartości rozprawy. Kolorowe rysunki, które zamieszczono w dysertacji, przygotowano bardzo starannie, przez co ułatwiają czytelnikowi zaznajomienie się z szeroką gamą informacji z nich płynących, zarówno strukturalnych jak i spektroskopowych.

Podsumowując. Rozprawę doktorską Pani mgr Katarzyny Kot oceniam wysoko. Wnosi ona wymagane w tego typu rozprawach elementy nowości naukowej, które znalazły swoje odzwierciedlenie w czterech pracach naukowych opublikowanych w czasopismach *Journal of Molecular Structure* i *Polyhedron*. W dwóch z nich mgr Kot jest autorem korespondującym. Za mocną stroną rozprawy uważam zakres przeprowadzonych badań i jej interdyscyplinarność. Realizacja tak szeroko zakrojonych badań wymagała od Doktorantki znajomości wielu technik doświadczalnych. Przedstawione w rozprawie wyniki oparto na rzetelnych badaniach a wnioski z nich płynące są dobrze umotywowane.

Chciałbym podkreślić, że oceniam zgromadzony w dysertacji materiał doświadczalny za bardzo wartościowy, znacząco poszerzający wiedzę z zakresu syntezy i spektroskopii kompleksów jonów Ln(III). Cele, jakie postawiła sobie Pani mgr Katarzyna Kot przystępując do realizacji programu badawczego zostały w pełni zrealizowane. Biorąc pod uwagę wartość naukową rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Kot stwierdzam, że w mojej ocenie spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim i z pełnym przekonaniem przedkładam wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr Katarzyny Kot do dalszych etapów postępowania celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych.

