



Politechnika Łódzka

Łódź, dn. 21.02.2020 r.

dr hab. inż. Agata Trzęsowska-Kruszyńska, profesor uczelni

Zespół Rentgenografii Strukturalnej i Krystalochemii

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Wydział Chemiczny

Politechnika Łódzka

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. Tomasza Klemensa

zatytułowanej „Karbonylowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Machury oraz dr Anny Świtlickiej
w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego

Praca doktorska Pana mgr. Tomasza Klemensa dotyczy badań nad poszukiwaniem zależności pomiędzy strukturą cząsteczkową związków koordynacyjnych renu(I) a wykazywanymi przez te związki właściwościami absorpcyjnymi i emisyjnymi w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego. Tematyka pracy jest interesująca, wpisuje się zarówno w zakres badań podstawowych, jak i praktycznych, gdyż obejmuje oszacowanie przydatności badanych związków do wytwarzania organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED).

Tytuł rozprawy odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. Część literaturowa pracy stanowi odpowiednio przygotowane i przedstawione w sposób czytelny wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej. Dotyczy ona kilku głównych aspektów, a mianowicie zjawiska luminescencji wraz z dokładnym opisem metod stosowanych do wyznaczania czasów życia fotoluminescencji i wydajności kwantowych, metod ultraszybkiej spektroskopii femtosekundowej oraz trójkarbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) wykazujących właściwości luminescencyjne, ze szczególnym uwzględnieniem tych związków, które mogą

być wykorzystane w urządzeniach OLED. Przedstawione w tej części informacje oparte są na wielu oryginalnych pracach naukowych.

Cel i założenia pracy zostały jasno sformułowane. Celowość podjętych przez siebie badań Doktorant uzasadnił koniecznością opracowania trwałych termicznie, zachowujących dużą czystość koloru związków emitujących promieniowanie w zakresie światła czerwonego na potrzeby urządzeń optoelektronicznych, a także potrzebą poszerzania wiedzy pozwalającej na świadome projektowanie związków o zadanych właściwościach foto- i elektroluminescencyjnych. Autor zaprojektował i zsyntezował trzy serie związków koordynacyjnych zawierających kation Re(I) , ligandy organiczne (zawierające pierścień pirydynowy) i ligandy nieorganiczne. Dobierając ligandy uwzględnił nie tylko ich podstawowe właściwości, ale również wykorzystał możliwość modyfikowania struktury liganda za pomocą podstawników o różnych właściwościach elektronodonorowych i elektroakceptorowych. Takie podejście umożliwiło ociążnięcie zamierzonego celu dotyczącego określenia zależności pomiędzy strukturą otrzymanych związków koordynacyjnych różniących się ligandem organicznym oraz wpływem podstawnika w tym ligandzie na wykazywane właściwości optyczne. Przydatną w opisie syntez związków koordynacyjnych karbonylków Re(I) byłaby informacja dotycząca tego czy podjęte były próby syntezy związków koordynacyjnych zawierających ligandy o wszystkich możliwych permutacjach stosowanych podstawników, czy też niektóre ligandy nie były w ogóle stosowane.

Do realizacji założonych celów badawczych mgr Tomasz Klemens zastosował szereg metod badawczych, w tym: metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, metody spektroskopowe (NMR, MS, UV-Vis-IR), metody termiczne, metody elektrochemiczne, metody fluorescencyjne, a także metodę absorpcji przejściowej, których (oprócz ostatniej) szczegółowy opis znajduje się w części pracy dotyczącej badań własnych. Zastosowane metody posłużyły Autorowi między innymi do określenia składu i budowy otrzymanych związków, zarówno w ciele stałym jak i roztworze, potwierdzenia ich trwałości w ciele stałym i umożliwiły postulowanie braku dysocjacji związku koordynacyjnego w roztworze. Metody doświadczalne zostały poszerzone o obliczenia kwantowo-mechaniczne umożliwiając Doktorantowi pełne scharakteryzowanie wzbudzonych stanów elektronowych, przyporządkowanie przejść elektronowych poszczególnym maksimum występującym na widmach absorpcyjnych oraz wyznaczenie parametrów pozwalających na wytypowanie związków możliwych do zastosowania jako elementy w konstruowaniu OLED. Autor uzasadnił celowość zastosowania każdej z metod. Uważam, że metody eksperymentalne

zostały poprawnie dobrane i wykorzystane. Równocześnie z przedstawionymi rezultatami badań przeprowadzona jest dyskusja wyników. Jest ona ciekawa i przedstawiona w sposób jednoznaczny oraz zrozumiały dla czytelnika, a interpretacja wyników jest wnikliwa. Za szczególnie wartościowe uważam przeprowadzenie przez Doktoranta szczegółowej analizy właściwości fotoluminescencyjnych wykazywanych przez szeroką grupę analizowanych związków koordynacyjnych (zawierających trzy odmienne grupy ligandów heterocyklicznych) w różnych warunkach, zarówno w roztworze jak i ciele stałym. Pozwoliło to na określenie wpływu rodzaju liganda, rozpuszczalnika, temperatury oraz swobody konformacyjnej na wykazywane właściwości oraz postulowanie korelacji pomiędzy właściwościami absorpcyjnymi a emisyjnymi. W opisie właściwości fotoluminescencyjnych wykazywanych przez badane związki w ciele stałym zbrakło jednak moim zdaniem odniesienia do struktury krystalicznej. Autor wspomina o znaczeniu słabych oddziaływań międzycząsteczkowych (str. 117) ale w opisie wyników wykonanej analizy strukturalnej zamieszczone są tylko struktury cząsteczkowe. W ostatniej części pracy zostały przedstawione najważniejsze wnioski wynikające z uzyskanych danych. Wnioski te są prawidłowo sformułowane i potwierdzone wynikami przeprowadzonych doświadczeń.

Podsumowując, tematyka przedstawionej do recenzji pracy jest istotna zarówno z poznawczego punktu widzenia (uzyskane wyniki pozwalają lepiej zrozumieć wpływ modyfikacji strukturalnych ligandów heterocyklicznych na wykazywane przez związki koordynacyjne $Re(I)$ właściwości optyczne, tym samym wzbogacając stan wiedzy i otwierając nowe perspektywy dalszych badań nad efektywnymi związkami wykazującymi właściwości fotoluminescencyjne), jak i aplikacyjnego (wykazana jest możliwość wykorzystywania związków w diodach elektroluminescencyjnych).

Praca napisana jest w języku polskim i została zredagowana w sposób typowy dla eksperymentalnych prac doktorskich. Jest spójna, napisana w sposób przejrzysty, zawiera odpowiednią liczbę właściwie przygotowanych rysunków i tabel pomocnych w lekturze pracy. Co jest ważne w tego typu opracowaniach, język jest względnie dokładny. Dzięki temu rozprawę doktorską czyta się stosunkowo łatwo. Ponadto stanowi ona wystarczająco szczegółowy opis przeprowadzonych prac badawczych wraz z ich twórczą dyskusją. Niestety nie udało się Autorowi uniknąć pewnych błędów edytorskich, nieścisłości językowych i formalnych. W większości przypadków stosowana terminologia chemiczna jest poprawna, ale zdarzają się niewłaściwe słowa i sformułowania takie jak na przykład: „molekularna” zamiast „cząsteczkowa” (np. na str. 71), „sensory” zamiast „czujniki” (np. na str. 9), „czas życia rodaminy B” (str. 15) sugeruje, że związek ulega rozkładowi podczas gdy autor

najprawdopodobniej miał na myśli czas trwania formy wzbudzonej tego związku, „metoda upkonwersji” (str. 23) zamiast „przetwarzanie z sumowaniem częstotliwości”, „ligandu” (str. 28, 34) zamiast „liganda”, „pasma wykazują solwatochromizm” (str. 28, 110, 120) zamiast „związki wykazują solwatochromizm”, „Zazwyczaj są one obsadzone przez depopulację wyżej leżącego stanu” (str. 29) podczas gdy autor najprawdopodobniej miał na myśli „Zazwyczaj są one obsadzone przez elektrony pochodzące z orbitalu o wyższej energii”, „stany emisyjne ³IL leżą blisko stanów ³MLCT” (str. 32) zamiast „energia stanów jest zbliżona”, „emisyjnych” (str. 35) / nieemisyjnych (str. 40) zamiast „emitujących promieniowanie / nie emitujących promieniowania”, „labilność lub usztywnienie” (str. 43) zamiast „swoboda konformacyjna”, „dyfraktometryczna analiza strukturalna” (str. 58) zamiast „rentgenowska analiza strukturalna”, „oddziałuje sterycznie” (str. 71) zamiast „występuje zawada steryczna pomiędzy”, „ligand terpirydynowy skoordynowany tridentnie” (str. 72) zamiast „ligand terpirydynowy koordynujący trójfunkcyjnie”, „zawierającymi azot” (str. 89, 95, 102) zamiast „zawierającymi atom azotu”, „posiadają niską przerwę energetyczną” (str. 100) zamiast „posiadają małą/niewielką przerwę energetyczną”, „grupa metoksy” (str. 108) zamiast „grupa metoksylova”, „położenie emisji” (str. 115) zamiast „położenie pasma emisji”. Na Rys. 16 (str. 34) zamienione są legendy przy widmach absorpcji i emisji. Struktury cząsteczkowe zostały określone dla 23 a nie 22 związków koordynacyjnych. Wszystkie wymienione uwagi nie zaburzają jednak zrozumienia treści pracy.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wszystkie wyniki badań przeprowadzonych oraz opisanych i przedyskutowanych przez Doktoranta w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w latach 2016-2019 w formie 7 prac, które ukazały się w bardzo dobrych, czasopismach naukowych: *RCS Advances*, *Dalton Transactions*, *Applied Organometallic Chemistry*, *Organometallics*, *Journal of Luminescence* i *Dyes and Pigments*. W pracach tych mgr Tomasz Klemens jest pierwszym z autorów, co jednoznacznie wskazuje na jego wiodący udział. Pierwsza z prac dotyczących zagadnień rozpatrywanych w ramach pracy doktorskiej została zauważona w środowisku naukowym, o czym świadczy liczba 28 cytowań tej pracy. Doktorant jest ponadto współautorem 8 innych prac doświadczalnych, które dotyczą badań nad syntezą i właściwościami związków koordynacyjnych oraz związków heterocyklicznych wykorzystywanych jako ligandy w syntezie związków koordynacyjnych przedstawionych w rozprawie. Szkoda tylko, że Autor jasno nie zaznaczył, które z prac w jego dorobku naukowym dotyczą tematyki rozprawy doktorskiej wraz z informacją których konkretnie

związków praca dotyczy oraz nie cytuję wszystkich tych prac w części dotyczącej badań własnych.

Podsumowując, Autor właściwie zidentyfikował problemy badawcze oraz przedstawił spójny proces eksperymentów naukowych mających na celu ich wyjaśnienie, osiągając przy tym wszystkie zamierzone cele badawcze. Wyniki swoich prac opublikował w wiodących czasopismach z dziedziny, do której należą prowadzone badania. Przedstawione w pracy osiągnięcia stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a przekazana do recenzji rozprawa doktorska w pełni 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, utrzymanym artykułem 179, ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, z późniejszymi zmianami, dlatego rekomenduję Radzie Naukowej Instytutu Chemii przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pana mgr. Tomasza Klemensa do publicznej obrony.

Uwzględniając znaczenie i aktualność tematyki badawczej, zakres przeprowadzonych badań, kompleksową i szczegółową interpretację wyników prowadzącą do poszerzenia wiedzy na temat czynników wpływających na właściwości optyczne karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) , walory aplikacyjne oraz fakt opublikowania wszystkich wyników badań w formie 7 oryginalnych artykułów, które ukazały się w czasopismach o łącznym współczynniku wpływu (IF) wynoszącym 25,491, wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. Tomasza Klemensa.

Kwapisz