



Prof. dr hab. Stanisław Kowalak
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

tel. (48 61) 8291 239
fax: (48 61) 829 1505
e-mail: skowalak@amu.edu.pl

Poznań, 10.03.2013.

**Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Zbigniewa Hnatejki
z tytułem
*Fotofizyczna i koordynacyjna charakterystyka kompleksów jonów
metali f-elektronowych z heterocyklicznymi N-tlenkami
i organicznymi związkami fosforu***

Podstawą pracy habilitacyjnej dr Zbigniewa Hnatejki jest zbiór dwunastu oryginalnych publikacji naukowych oraz pracy przeglądowej dotyczących spójnej tematyki wyartykułowanej w tytule rozprawy. Przedstawiona dokumentacja zawiera:

- Wniosek do Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów o wszczęcie procedury habilitacyjnej,
- Dane personalne,
- Kopia dyplomu doktorskiego,
- Autoreferat w języku polskim i angielskim, który zawiera także opis jego dotychczasowej pracy zawodowej,
- Kopie artykułów wchodzących w skład habilitacji,
- Oświadczenia współautorów o ich procentowym udziale w powyższych publikacjach,
- Spis pozostałych publikacji kandydata z zaznaczonym udziałem Kandydata,
- Spis komunikatów i wystąpień na konferencjach.

Dr Zbigniew Hnatejko jest absolwentem Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Studia chemiczne rozpoczął po ukończeniu Technikum Chemicznego w Gorzowie. Pracę magisterską *Spektrofluorymetryczne oznaczanie śladowych ilości Tb³⁺ i Dy³⁺ za pomocą acetyloacetonu w roztworach etanolowych* wykonywał pod kierunkiem prof. M. Elbanowskiego i obronił z wyróżnieniem w roku 1986. Uzyskane wyniki prezentowane były w kilku publikacjach. Rozbudzone zainteresowanie lantanowcami i ich właściwościami spektroskopowymi kontynuowane były podczas wykonywania pracy doktorskiej, którą wykonywał jako asystent w Zakładzie Ziem Rzadkich pod kierunkiem Prof. M. Elbanowskiego. Rozprawę *Luminescencyjne właściwości kompleksów lantanowców z wybranymi kwasami aminopolikarboksylowymi* obronił w 1996 roku. Rezultaty uzyskane podczas doktoratu prezentowane były w 10 publikacjach i 19 komunikatach. Po doktoracie został zatrudniony i nadal pracuje na etacie adiunkta w Zakładzie Ziem Rzadkich. Od 2003 prowadzi pracę badawczą pod kierunkiem Prof. S. Lisa. W okresie 2006 - 2008 przebywał na urlopie zdrowotnym. Poza działalnością badawczą Kandydat wzorowo wypełniał swoje obowiązki dydaktyczne i bardzo angażował się w działalność organizacyjną.

Oceniając rozprawę habilitacyjną uwzględnia się przede wszystkim:

1. **wartość naukową badań zawartych w rozprawie**
2. **pozostały dorobek naukowy**
3. **działalność dydaktyczną**
4. **współpracę naukową z innymi ośrodkami krajowymi i zagranicznymi**
5. **aktywność organizacyjną i zdobywanie funduszy na badania**

1.

Rozprawa habilitacyjna dr Hnatejko obejmuje wyniki 12 publikacji prezentowanych w prestiżowych czasopismach międzynarodowych oraz pracy przeglądowej wydrukowanej w Wiadomościach Chemicznych. We wszystkich publikacjach Kandydat jest głównym autorem (60 – 90%, a w pracy 11 jedynym), co potwierdzone jest dołączonymi oświadczeniami współautorów. Praca przeglądowa (13) jest publikacją monoautorską. Suma punktów IF publikacji badawczych (wg tegorocznej skali) wynosi 24,6, a średnia pojedynczej pracy przekracza wartość 2. Te dane liczbowe świadczą o wysokim poziomie prowadzonych badań.

Głównym obiektem badań pracy habilitacyjnej są kompleksy kationów f-elektronowych z wybranymi ligandami organicznymi. Kompleksowe związanie kationów ogranicza ich oddziaływanie z rozpuszczalnikami, a dzięki absorpcji ligandów w rejonie UV zwiększa zdolność kompleksów do absorpcji i emisji w zakresie widzialnym.

Heterocykliczne ligandy (np. 1, 10 fenantrolina, 2,2 bipyrydył) mogą pełnić rolę anten UV zwiększających natężenie emisji. Wybrane związki organiczne zawierają bezpośrednie wiązania tlen – heteroatom w cząsteczce (N-O lub P-O). Są zwykle twardymi zasadami łatwo łączącymi się kompleksowo z twardymi kwasami, którymi są kationy metali.

Podjęte zadania badawcze dotyczą dwóch grup obiektów - roztworów uzyskanych kompleksów oraz kompleksów w fazie stałej. Spośród kationów lantanowców Autor skoncentrował się na badaniu kationów Nb^{3+} o najwyższym molowym współczynniku absorpcji, a także Eu^{3+} , Tb^{2+} o dużych wydajnościach kwantowych luminescencji oraz na badaniu jonów La^{3+} , Pr^{3+} , UO_2^{2+} . Dla porównania badań także wybrane jony d-elektronowe (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

Kompleksy powyższych ligandów z kationami metali ziem alkalicznych oraz d-elektronowych były dość szeroko badane już w latach 70. ubiegłego wieku, natomiast analogiczne kompleksy lantanowców były stosunkowo mało rozpoznane. Wybór tematyki był jak najbardziej uzasadniony i oparty o dobre rozeznanie literatury. Otrzymywane nowe kompleksy wykazywały interesujące właściwości aplikacyjne związane z wydajną emisją.

Listę ligandów N-tlenkowych stanowiły m.in. pochodne kwasów pirydynokarboksylowych, 2,2'-bipyrydyny i chinoliny, których dr Hnatejko użył do badań nad nowymi kompleksami jonów metali, głównie Ln^{3+} oraz UO_2^{2+} . Zaprojektowane badania uwzględniały ligandy o różnorodnym położeniu podstawników w ich cząsteczkach i umożliwiały tworzenie się kompleksów o różnej budowie i różnych właściwościach fotofizycznych. Ligandy takie jak N-tlenki kwasów pirydynokarboksylowych Habilitant użył głównie do badania kompleksów z luminescencyjnymi jonami europu i terbu, natomiast N-tlenki i N,N'-ditlenki bipyrydyny w badaniu nowych kompleksów z kationem uranylowym.

Drugą grupę badanych związków stanowiły ligandy zawierające w cząsteczce ugrupowanie P=O, będące organicznymi pochodnymi kwasu fosforowego (kwasy fosfonowe i fosfoniany). Ligandy te umożliwiają tworzenie wiązań z jonami metali podobnie, jak ligandy z ugrupowaniem N-O. W tym zakresie badań dr Zbigniew Hnatejko użył siedmiu ligandów, wśród których jeden jest estrem kwasu fosforowego, dwa są kwasami fosfonowymi, a kolejne cztery są związkami zaliczanymi do fosfonianów, z których dwa

mogą być rozpatrywane jako fosforowe pochodne β -diketonów, ze względu na obecność w ich cząsteczkach dwóch grup funkcyjnych tj. C=O i P=O.

Cel jego prac prowadzonych w ramach rozprawy habilitacyjnej obejmował badanie oddziaływań jonów różnych metali (Ln^{3+} , UO_2^{2+} , Me^{2+}), charakterystykę koordynacyjną, strukturalną oraz fotofizyczną tych jonów w układach z N-tlenkami kwasów pirydynokarboksylowych, heterocyklicznymi N-tlenkami oraz fosforanami i fosfonianami.

Habilitant trafnie wybrał do badań jony różnych metali. Spośród lantanowców, jon Nd^{3+} stanowił podstawę badań w zakresie spektroskopii absorpcyjnej. Wykazuje on mianowicie najwyższą wartość molowego współczynnika absorpcji, ϵ , w widmach w zakresie widzialnym. Natomiast jony Eu^{3+} i Tb^{3+} są szeroko stosowane w badaniach emisyjnych, ze względu na wykazywaną efektywną luminescencję w licznych ich połączeniach. Charakterystyczne właściwości luminescencyjne tych jonów, a także w większości przypadków wysokie wydajności kwantowe luminescencji, ϕ , są ważnym obiektem badań powstających kompleksów. Kandydat używał także diamagnetycznego jonu La^{3+} i paramagnetycznego jonu Pr^{3+} , również ważnych w badaniach ich kompleksów.

Jon uranylu UO_2^{2+} o liniowej budowie cząsteczki w UO_2^{2+} , którym UO_2^{2+} łączy się z dwoma atomami tlenu, podobnie jak jony Ln^{3+} wykazuje charakterystyczne widma absorpcyjne i emisyjne, może więc być skutecznie użyty zarówno do badań absorpcyjnych jak i luminescencyjnych.

Porównawcze badania kompleksów wybranych jonów metali d-elektronowych, takich jak: Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} o odmiennych liczbach koordynacyjnych niż jony Ln^{3+} , wykazały zasadnicze różnice w formach i sposobach koordynacji jonów metali f- i d-elektronowych w badanych kompleksach.

Dr Hnatejko badał kompleksy zarówno w roztworach różnych rozpuszczalników, jak i w fazie stałej - po otrzymaniu monokryształów odpowiednich związków, również w wyniku syntezy hydrotermalnej. Otrzymane związki poddał szczegółowej charakterystyce koordynacyjnej, spektroskopowej i strukturalnej przy użyciu trafnie użytych metod i technik badawczych. Stosując metody spektroskopowe, w zakresie spektroskopii absorpcyjnej (UV, VIS i IR) oraz luminescencyjnej, w ramach której badał widma wzbudzenia, emisji, emisyjne czasy życia oraz wydajności kwantowe, uzyskał szereg ważnych i interesujących wyników. Badania w fazie stałej obejmujące analizę elementarną, analizę termogravimetryczną, spektrofotometrię IR, NMR, spektrometrię mas, analizę rentgenostrukturalną monokryształów kompleksów umożliwiły Habilitantowi skutecznie i konsekwentnie zrealizować nakreślony plan badań.

Podczas realizacji badań dr Zbigniew Hnatejko uzyskał sporo interesujących rezultatów, które dotyczą określenia właściwości koordynacyjnych, otrzymania nowych struktur kompleksów oraz szczegółowej charakterystyki fotofizycznej badanych układów. W swoich badaniach określił szeroki wpływ czynników doświadczalnych oraz cech strukturalnych i sterycznych użytych ligandów na trwałość termodynamiczną tworzących się kompleksów. Habilitant zbadał wpływ stechiometrii i struktury kompleksów na właściwości spektroskopowe kompleksów w roztworach, fazie stałej oraz immobilizowanych w żelach krzemionkowych otrzymanych metodą zol-żelową. Zbadał procesy transferu energii w układach dwu- i trójskładnikowych, na podstawie pomiarów emisyjnych czasów życia stanów wzbudzonych wyznaczył liczby hydratacji kompleksów i określił (za pomocą selektywnej spektroskopii wzbudzenia w zakresie pasma elektronowego $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ jonu Eu^{3+}) formy specyficzne kompleksów występujące w roztworach z dwiema badanymi grupami ligandów

Badania Habilitanta obejmujące **nową grupę kompleksów lantanowców z ligandami N-tlenkowymi i ligandami zawierającymi ugrupowanie P=O** stanowią ważny wkład do chemii koordynacyjnej tych związków.

Do najważniejszych osiągnięć dr. Z. Hnatejko tego zakresu badań zaliczam:

- wykazanie, na przykładzie tworzenia się kompleksów europu i terbu z liczną grupą N-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych, ważnej roli obecnych w pierścieniu aromatycznym podstawników na termodynamiczną trwałość tworzącego pierścienia chelatującego i przeszkody przestrzennej w badanych kompleksach;
- określenie wpływu rozpuszczalników i roli przeciwjonów obecnych w kompleksach na właściwości spektroskopowe tworzonych kompleksów;
- wyznaczenie termodynamicznych stałych trwałości kompleksów neodymu z N-tlenkiem kwasu pirydino-2,4-dikarboksylowego i z estrem dietylowym kwasu (2-okso-propylo)fosfonowego w roztworach;
- wyjaśnienie mechanizmu procesów przekazywania energii, zbadanie zjawiska koluminescencji w kompleksie dikationowym Tb-L-Eu, oraz wykazanie tworzenia się zasocjowanych form kompleksów $\text{Ln}^{3+}\text{-L}$, gdzie L jest ligandem kwasu fenylofosfonowego;
- wykonanie pełnej charakterystyki fotofizycznej kompleksów Eu^{3+} i Tb^{3+} z ligandami zawierającymi fosfor i wykazanie, że kompleksy terbu charakteryzują się efektywniejszymi właściwościami emisyjnymi niż odpowiedniki europowe,
- wyjaśnienie wpływu budowy liganda fosforowego na emisję jonu i termiczną stabilność jego kompleksów,
- zsyntetyzowanie nowych kompleksów jonu uranylu z N-tlenkiem i N,N'-ditlenkiem 2,2'-bipirydyny, rozwiązanie ich struktur krystalograficznych,
- otrzymanie i scharakteryzowanie nowych trójskładnikowych kompleksów kobaltu z N-tlenkami kwasu nikotynowego i izonikotynowego w obecności 4,4'-bipirydyny;

Z obowiązku recenzenta chciałbym wskazać na pewne elementy dyskusyjne i drobne nieścisłości, które pojawiły się w autoreferacie dr Hnatejki. Trudno się zgodzić ze stwierdzeniem Habilitanta w **Podsumowaniu** dotyczącym *odkrycia koluminescencji*. Użyte sformułowanie może sugerować, że efekt ten został odkryty przez Kandydata, podczas gdy wykazał on jego obecność w układzie ($\text{Ln}^{3+}\text{-L18}$). Pewien niedosyt budzi także brak wyeksponowania w Autoreferacie praktycznych możliwości wykorzystania bardzo interesujących i obszernych wyników przeprowadzonych badań.

2.

Poza wynikami zawartymi w pracy habilitacyjnej dr Hnatejko zgromadził bardzo znaczący i wartościowy dorobek naukowy. Już przed uzyskaniem doktoratu opublikował 7 prac w czasopiśmie międzynarodowych (z listy filadelfijskiej), a po doktoracie kolejnych 38. Łączny IF przekracza wartość 88, a średni blisko 2. Indeks Hirscha wynosi 12.

Kandydat wykazywał dużą aktywność konferencyjną i już przed uzyskaniem doktoratu prezentował 18 komunikatów, a w późniejszym okresie kolejnych 81. Wygłosił 5 wykładów na konferencjach i 8 komunikatów.

Jego pozycja naukowa jest uznana w środowisku, o czym świadczy zlecenie mu recenzji prac zgłaszanych do prestiżowych czasopism naukowych (np. Polyhedron, J. Luminescence, J. Mol. Structure). Dotychczas recenzował blisko 20 artykułów.

3.

Od początku pracy na Wydziale Chemii UAM wypełniał bardzo sumiennie i z pełnym zaangażowaniem obowiązki dydaktyczne.

Prowadził przede wszystkim ćwiczenia laboratoryjne dla studentów chemii dotyczące podstawowych technik laboratoryjnych, chemii analitycznej, syntezy związków nieorganicznych, a także specjalistyczne zajęcia z chemii pierwiastków ziem rzadkich.

Zajmował się także prowadzeniem ćwiczeń rachunkowych z chemii analitycznej.

Opracował, przygotował a także prowadził ćwiczenia laboratoryjne dla stacjonarnych i zaocznych studentów biologii. Organizował, przygotowywał i prowadził ćwiczenia laboratoryjne w zamiejscowym punkcie dydaktycznym w Śremie, a także dla podyplomowych kursów dla nauczycieli.

Jego wielkie zaangażowanie dydaktyczne przejawiało się również w opracowaniu oraz redagowaniu czterech skryptów dla studentów.

Jego działalność dydaktyczna obejmowała także opiekę nad realizacją prac dyplomowych i dotyczyła 24 prac magisterskich i 3 licencjackich.

Opiekował się także doktorantem z Uniwersytetu Masaryka w Brnie przebywającym w Zakładzie Ziem Rzadkich w ramach wymiany z Wydziałem Chemii UAM. Prowadził zajęcia popularyzujące dla uczniów szkół średnich, a także opiekował się uczniami z Zespołu Szkół Chemicznych odbywających praktyki na Wydziale Chemii, UAM.

Pełnił także funkcję opiekuna roku (2000 -2005).

4.

Dr Hnatejko jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego od 1990 roku oraz Stowarzyszenia im. Jędrzeja Śniadeckiego, Karola Olszewskiego i Zygmunta Wróblewskiego od 2012. W ramach aktywnej działalności w P.T.Chem. uczestniczył w organizowaniu 48 Zjazdu w Poznaniu (2005). Był także organizatorem międzynarodowego sympozjum „Oxygenalia” w Poznaniu (2012)

Był przedstawicielem młodzieży studenckiej w Radzie Wydziału Chemii, UAM (1986), a później (1993 – 2005) nauczycieli akademickich.

Jego działalność dydaktyczna i organizacyjna docenione zostały w postaci nagród:

1989- 2012 - 4 Nagrody Rektora

1992 – stypendium doktorskie,

2011 – stypendium habilitacyjne,

5.

Warunkami niezbędnymi do uzyskania wartościowych i efektywnych wyników w przyrodniczych badaniach naukowych jest bliski kontakt z innymi ośrodkami badawczymi i szeroka współpraca z nimi. Dotyczy to szczególnie liderów kierujących projektami badawczymi i tworzącymi własny zespół badawczy. W praktyce uniwersyteckiej są to zwykle osoby posiadające stopień doktora habilitowanego. Dr Hnatejko doskonale spełnia te warunki i utrzymuje współpracę z licznymi zespołami badawczymi w kraju i zagranicą (Wydział Chemii, UAM, Wydział Fizyki, UAM, Uniwersytet Gdański – Prof. A. Kłonowski, I.Ch.F. Warszawa – Prof. M. Pietraszewski, U. Opolski- dr R. Słota, dr A. Suchan, U. Masaryka w Brnie – Prof. P. Lubal, Katholieke Universiteit Leuven – Prof. K. Binneman).
Odbył staż naukowy na Katholieke Universiteit Leuven w 2005 roku.

W obecnych czasach bardzo ważna jest również umiejętność pozyskiwania środków na realizację projektów i rozszerzanie warsztatu badawczego. Kandydat demonstruje dużą aktywność i talent w nawiązywaniu współpracy a także zdobywania środków poprzez sponsorowane projekty badawcze.

Był, bądź jest uczestnikiem (wykonawcą lub głównym wykonawcą) dziewięciu krajowych i międzynarodowych projektów badawczych począwszy od 1988 roku.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa dr Hnatejko całkowicie spełnia wymogi stawiane przez Ustawę pracom habilitacyjnym. Przedstawiony dorobek naukowy jest imponujący i dotyczy bardzo istotnych i oryginalnych problemów. O wysokiej randze i poziomie tych badań świadczy publikowanie ich w międzynarodowych czasopismach o

znaczącym wskaźniku oddziaływanie (IF). Czasopisma te akceptują zwykle tylko część nadesłanych prac o najwyższej wartości naukowej. Ilustracją aktualności prezentowanych badań świadczy również wysoka liczba ich cytowań (ponad 60).

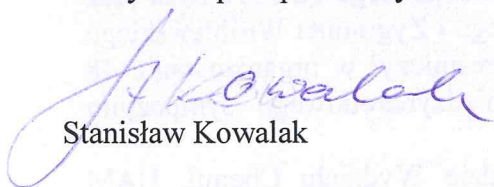
Kandydat wykazuje dużą dojrzałość naukową i aktywność w nawiązywaniu współpracy z innymi grupami badawczymi, a także w zdobywaniu środków na badania poprzez uczestnictwo w sponsorowanych projektach badawczych. Posiada kwalifikacje do samodzielnego prowadzenia badań i kierowania zespołem naukowym.

Wzorowo wywiązuje się z zadań dydaktycznych i angażuje się w ich modernizację i przystosowanie do zmieniających się potrzeb. Z pewnością będzie dobrym wykładowcą.

Włącza się w pracę organizacyjną i społeczną Wydziału i Uczelni przez uczestnictwo w komisjach i gremiach opiniotwórczych decyzyjnych (Rada Wydziału, komisje wydziałowe).

Bardzo wysoko oceniam przedstawioną pracę habilitacyjną oraz pozostały dorobek naukowy Kandydata, a także jego wzorową i szeroką działalność dydaktyczną i organizacyjną na rzecz Wydziału, Uczelni oraz organizacji naukowych (P.T.Chem.)

Z całym przekonaniem wnioskuję skierowanie dokumentacji habilitacyjnej do dalszych etapów procedury.



Stanisław Kowalak