



Wrocław, 15.02.2013

dr hab. Anna Mondry, prof. UWr.

tel. 71 375 73 75

e-mail: anna.mondry@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy habilitacyjnej nt.:

**„Fotofizyczna i koordynacyjna charakterystyka kompleksów jonów metali
f-elektronowych z heterocyklicznymi N-tlenkami i organicznymi związkami fosforu”
oraz dorobku naukowego doktora Zbigniewa Hnatejko**

Dr Zbigniew Hnatejko jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 1986 roku ukończył studia magisterskie, a pracę doktorską zatytułowaną „Luminescencyjne właściwości kompleksów lantanowców z wybranymi kwasami aminopolikarboksyłowymi”, której promotorem był prof. Marian Elbanowski obronił w 1996 roku. W tym samym roku został powołany na stanowisko adiunkta, na którym jest zatrudniony do chwili obecnej. W 2005 r. odbył krótkoterminowy staż naukowy w ramach flamandzko-polskiego grantu bilateralnego u prof. K. Binnemansa na Katolickim Uniwersytecie w Leuven, Belgia.

Ocena dorobku naukowego

Od początku kariery naukowej zainteresowania badawcze dr. Zbigniewa Hnatejko dotyczą fizykochemii związków koordynacyjnych lantanowców. Na całokształt dorobku naukowego dr. Zbigniewa Hnatejki składa się 45 prac opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej, z których 38 zostało opublikowanych po doktoracie. Łączna liczba cytowań wszystkich prac Habilitanta (bez autocytowań) na dzień 17.10.2012 wynosi 458 według bazy Web of Science, a indeks Hirscha = 12. Jak wynika z dołączonej dokumentacji udział Habilitanta w 24 w pracach kształtuje się na poziomie ok. 10%.

Dr Hnatejko jest również współautorem 2 prac opublikowanych przed doktoratem w recenzowanych materiałach konferencyjnych o obiegu międzynarodowym oraz 12 prac opublikowanych w czasopismach i materiałach o obiegu krajowym, z których 1 ukazała się

przed uzyskaniem stopnia doktora. Wyniki badań dr. Hnatejko były prezentowane na 40 (36 po doktoracie) konferencjach i sympozjach międzynarodowych oraz na 59 (50 po doktoracie) krajowych. W latach 2003–2012 dr Hnatejko wygłosił 5 wykładów oraz 8 komunikatów na konferencjach krajowych.

Dr Zbigniew Hnatejko współpracuje z 4 ośrodkami badawczymi w kraju oraz z grupą prof. P. Lubala z Czech wykonując za pomocą spektroskopii emisyjnej badania związków otrzymanych w tych grupach badawczych. Badania i interpretacja wyników są przeprowadzone przez Habilitanta zarówno w roztworach jak i w fazie stałej. W wyniku tej współpracy zostały opublikowane 23 prace, z których 21 w czasopiśmie z listy filadelfijskiej.

Od 1988 r. dr Hnatejko był lub jest 10-krotnie wykonawcą lub głównym wykonawcą w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych. O wysokich kwalifikacjach dr. Hnatejko jako eksperta w zakresie fizykochemii związków lantanowców może również świadczyć fakt, że wielokrotnie był recenzentem artykułów naukowych w specjalistycznych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Przedstawiona do recenzji praca habilitacyjna stanowi materiał złożony z cyklu 12 oryginalnych prac rozwiązujących konkretny problem badawczy oraz pracy przeglądowej opublikowanej w *Wiadomościach Chemicznych*, a dotyczącej wyników badań Autora na tle aktualnego stanu wiedzy.

Z obowiązku recenzenta muszę zauważyć, że spośród 12 tematycznie spójnych prac, materiał badawczy zawarty w ostatniej z opublikowanych prac (H12 – Z. Hnatejko, G. Dutkiewicz, M. Kubicki, S. Lis, „New complexes of cobalt(II) ions with pyridinecarboxylic acid N-oxide and 4,4-byp”, *J. Mol. Struct.*, **1034**, 128-133, 2013) nie obejmuje zakresu podanego tematu rozprawy habilitacyjnej. Nie wpływa to jednak na ocenę pozostałych 11 publikacji stanowiących zatem podstawę pracy habilitacyjnej.

Do prac tych w dokumentacji przewodu habilitacyjnego zostały dołączone dwa 23-stronicowe komentarze w języku polskim i angielskim. Komentarze zawierają omówienia poszczególnych prac, sformułowanie celowości podjętych badań, ich metodykę oraz podsumowanie dotyczące najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań.

Oryginalne artykuły stanowiące podstawę habilitacji zostały opublikowane w latach 2002–2012 w takich czasopiśmie, jak: *J. Alloys Compd.* (3), *Polyhedron* (2), *J. Mol. Struct.* (2), *Mol. Phys.* (1), *Talanta* (1), *J. Chem. Anal. Calorim.* (1) oraz w *J. Rare Earths* (1) dając

łączny IF 18.10, co stanowi średnią wartość 1.65 na jedną pracę badawczą. Liczba cytowań tych prac na dzień 17.10.2012 wg bazy Web of Science wynosiła 57.

Tylko w jednej z prac opublikowanej w Journal of Rare Earths dr Hnatejko jest samodzielnym autorem. W pozostałych pracach, jak wynika z oświadczeń współautorów, udział Habilitanta jest wiodący i wynosi średnio powyżej 70%.

Rozprawa poświęcona jest badaniom właściwości fizykochemicznych kompleksów lantanowców i uranylu z dwoma grupami ligandów. Do pierwszej z nich (17 ligandów) należą N-tlenki kwasów pirydynokarboksylowych (11 ligandów), chinolinokarboksylowych (2 ligandy), 4-chloro-2,6-dimetylopirydyny, chinoliny, 2,2'-bipirydyny a także ditlenek 2,2'-bipirydyny. Drugą grupę 7 ligandów stanowią precyzyjnie i logicznie zaplanowane organiczne związki fosforu. Są to 2 kwasy fosfonowe, fosforan dietylu oraz 4 fosfoniany dietylu, z których dwa należą do związków alifatycznych. Pięć ligandów z tej grupy zawiera w swojej budowie 1 lub 2 pierścienie aromatyczne, co jest ważne ze względu na emisję sensybilizowaną. Poznanie właściwości fizykochemicznych kompleksów lantanowców z organicznymi związkami fosforu jest niezwykle cenne, gdyż właściwości tych związków są ciągle jeszcze bardzo słabo znane.

Wybrane przez Habilitanta obie grupy ligandów mogą być substratami w syntezie tzw. metalicznych polimerów koordynacyjnych znajdujących liczne zastosowania m.in. w katalizie, optyce nieliniowej, luminescencji, magnetyzmie. Dlatego też tematyka rozprawy habilitacyjnej dr. Hnatejko dotyczy aktualnych zagadnień i jest ważna zarówno z poznawczego jak aplikacyjnego punktu widzenia.

Postawiony przez Habilitanta cel rozprawy dotyczy poznania sposobu koordynacji ligandów do jonu lantanowca w roztworach oraz zbadania oddziaływań metal-ligand w fazie stałej. Realizacja tak postawionego celu jest zadaniem niezmiernie trudnym, zwłaszcza w przypadku kompleksów lantanowców, dla których charakterystyczne są wysokie liczby koordynacji, a elektrony f są skutecznie izolowane od pola ligandów przez zewnętrzne powłoki elektronowe. W swoich badaniach dr Hnatejko zastosował szereg podstawowych, ale jednocześnie nowoczesnych metod spektroskopowych takich, jak niezwykle cenna dla jonów lantanowców elektronowa spektroskopia emisyjna i absorpcyjna oraz metody IR, ^{13}C i ^{31}P NMR. Badane układy dr Hnatejko charakteryzował również za pomocą analiz elementarnej i termogravimetrycznej, spektrometrii mas i tam gdzie było to możliwe analizy rentgenostrukturalnej.

Badania sposobu koordynacji jonów lantanowców z N-tlenkami kwasów pirydynokarboksylowych i fosfonianami w roztworach dr Hnatejko prowadził głównie w

oparciu o metody spektroskopii elektronowej. Podjęcie tego typu badań dla kompleksów lantanowców tworzących liczne struktury wymaga od badacza sporych umiejętności doświadczalnych i wyobraźni naukowej. Dr Hnatejko poradził sobie doskonale z tym problemem. Badania były wykonywane głównie dla jonu Nd^{3+} charakteryzującego się dobrymi właściwościami absorpcji UV-vis oraz jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} wykazujących dobre właściwości luminescencyjne. Umiejętnie zaplanowany eksperyment i właściwy dobór ligandów o zróżnicowanych właściwościach kompleksujących pozwolił na zaobserwowanie zmian energii i intensywności w wybranych pasmach przejść f-f.

Charakterystyka przejść f-f była prowadzona w oparciu o analizę sił oscylatora, zmiany wyznaczonych metodą Judda-Ofelta parametrów intensywności, analizę chemometryczną, dekonwolucję widm wzbudzenia przejścia ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ dla jonu Eu^{3+} . Pomiarów czasów życia emisyjnych poziomów lantanowców wykorzystano do wyznaczania liczby cząsteczek wody obecnych w wewnętrznej sferze jonu lantanowca, a wyznaczone stałe Sterna-Volmera w układach Tb-ligand-Eu pozwoliły rozstrzygnąć problem tworzenia się monomerycznych i zasocjowanych form kompleksowych w roztworze. Zbadano również występowanie efektu antenowego w tych układach oraz wyznaczono wydajności kwantowe emisji..

Należy podkreślić, że badania te były prowadzone w szerokim zakresie pH w roztworach wodnych, a także przy użyciu różnych rozpuszczalników i koligandów, a w przypadku kompleksów z ligandami fosforu badania wykonano zarówno dla chloranów(VII), jak i azotanów(V) lantanowców.

W rezultacie korelacja szeregu cennych wyników otrzymanych dla kompleksów lantanowców pozwoliła zaproponować skład różnych form specjacyjnych współistniejących w roztworach oraz określić sposób koordynacji ligandów do jonu lantanowca.

Badania oddziaływania jonów lantanowca z N-tlenkami kwasów pirydynokarboksylowych i organicznymi związkami fosforu były prowadzone przez Habilitanta również w fazie stałej. Badania te rozszerzono o kompleksy lantanowców z N-tlenkami 2,2'-bipirydyny i chinoliny, a także o kompleksy uranylu, ze względu na nieliczne doniesienia badań tego jonu z N-tlenkami heterocyklicznych ligandów.

Skład kompleksów lantanowców i uranylu otrzymanych w fazie stałej wyznaczano w oparciu o analizę elementarną i termogravimetryczną, a analizę widm IR wykorzystano głównie do rozstrzygnięcia, które z grup funkcyjnych ligandów uczestniczyły w tworzeniu wiązań z jonami metali oraz do określenia sposobu koordynacji anionów azotanu(V) i siarczanu(VI) do jonu metalicznego. Przewidziany z badań spektroskopowych sposób koordynacji został

potwierdzony wynikami badań rengenostukturalnych monokryształów otrzymanymi dla 4 nowych połączeń jonu uranylowgo.

Dla kompleksów otrzymanych w fazie stałej przeprowadzono również badania właściwości emisyjnych jonów lantanowców i jonu uranylowego, a także w celu uzyskania pełnej charakterystyki spektroskopowej wyznaczono luminescencyjne wydajności kwantowe, co nie jest zadaniem trywialnym, a znacznie podnosi wartość otrzymanych wyników.

Spośród wielu interesujących i cennych wyników otrzymanych przez dr. Zbigniewa Hnatejko chciałabym zwrócić uwagę na te, które uważam za szczególnie wartościowe, a mianowicie:

- wykazanie wpływu polarności rozpuszczalników oraz wpływu ligandów o zróżnicowanych właściwościach kompleksujących na emisję jonów lantanowców w związkach z N-tlenkami kwasów pirydynokarboksylowych,
- wyznaczenie termodynamicznych stałych tworzenia dla kompleksów Nd^{3+} z N-tlenkiem kwasu pirydyno-2,4-dikarboksylowego oraz estrem dietylowym kwasu (2-oksopropyl) fosfonowego,
- wykazanie tworzenia się asocjatów w roztworach w przypadku kompleksów lantanowców z kwasem fenylofosfonowym i występowania w tych układach efektu koluminescencji,
- wykazanie lepszych właściwości emisyjnych jonu Tb^{3+} niż Eu^{3+} w kompleksach z tym samym ligandem fosforowym,
- wykazanie wpływu budowy liganda fosforowego na emisję jonu UO_2^{2+} i jego termiczną trwałość,
- wykazanie roli anionów na tworzenie się różnych struktur krystalicznych i ich wpływu na właściwości luminescencyjne uranylu w kompleksach z N-tlenkami bipyridyny.

Podsumowując ten skrócony opis osiągnięć badawczych Habilitanta stwierdzam, że dr Zbigniew Hnatejko w pełni osiągnął postawiony sobie cel badawczy i Jego praca habilitacyjna wnosi twórczy i istotny wkład do fizykochemii badanych związków.

Ocena dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Godna podkreślenia jest również aktywność dr. Hnatejko w działalności dydaktycznej. Oprócz wielu zajęć laboratoryjnych i ćwiczeń specjalistycznych, które prowadzi na Wydziale Chemii UAM, jest również współautorem 4 skryptów dla studentów chemii UAM, w tym redaktorem jednego z nich.

Dr Zbigniew Hnatejko od chwili rozpoczęcia pracy w UAM wyróżnia się dużym zaangażowaniem w pracy organizacyjnej na rzecz Wydziału. M.in. w latach 1993–2005 był członkiem Rady Wydziału Chemii UAM jako przedstawiciel niesamodzielnymi nauczycieli akademickich, a w latach 2000–2008 członkiem Wydziałowej Komisji ds. Nauki i Spraw Osobowych. Był opiekunem praktyk studentów i doktorantów z Uniwersytetów w Charkowie i Brnie odbywających praktyki na Wydziale Chemii UAM.

Brał także aktywny udział w organizowaniu Zjazdu PTCh i SITPCh (Poznań 2005) oraz był sekretarzem I Międzynarodowej Konferencji Oxygenalia 2012. Za swoje osiągnięcia na rzecz UAM był dwukrotnie wyróżniony nagrodami Rektora UAM, a za osiągnięcia w pracy naukowej 3-krotnie otrzymał nagrodę zespołową.

Biorąc pod uwagę pozytywną ocenę przedstawionej przez dr. Zbigniewa Hnatejko rozprawy habilitacyjnej oraz całego dorobku naukowego, jak również aktywność Habilitanta w pracy dydaktycznej i organizacyjnej stwierdzam, że zostały spełnione wszystkie warunki stawiane kandydatom ubiegającym się o stopień doktora habilitowanego i wnoszę o dopuszczenie dr. Zbigniewa Hnatejko do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

