

dr Zbigniew Hnatejko
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
Zakład Ziem Rzadkich
ul. Grunwaldzka 6,
60-780 Poznań

**Fotofizyczna i koordynacyjna charakterystyka kompleksów jonów
metali *f*-elektronowych z heterocyklicznymi N-tlenkami
i organicznymi związkami fosforu**

Autoreferat

- Poznań 2012 -

Spis treści

1. Wykształcenie, stopnie zawodowe i zatrudnienie	3
2. Krótka charakterystyka wcześniejszego dorobku naukowego	4
2.1. Praca magisterska	4
2.2. Praca doktorska	4
3. Prezentacja osiągnięć stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego	4
3.1. Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej	4
3.2. Spis publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego	7
3.3. Prezentacja wyników osiągniętych w ramach postępowania habilitacyjnego	8
3.3.1. Badania w roztworach	8
3.3.2. Badania w fazie stałej	16
3.4. Podsumowanie	22
4. Działalność naukowa, dydaktyczna i organizatorska	24
4.1 Działalność naukowa	24
4.2. Działalność dydaktyczna	24
4.3. Działalność organizatorska	25
5. Współpraca naukowa	25
6. Udział w projektach badawczych	26

1. Wykształcenie, stopnie naukowe i zatrudnienie

średnie 1976 - 1981	Technik technolog procesów chemicznych, Technikum Chemiczne im. Jędrzeja Śniadeckiego w Gorzowie Wlkp.
wyższe 1981 - 1986	Magister chemii, tytuł pracy: <i>Spektrofluorymetryczne oznaczanie śladowych ilości Tb³⁺ i Dy³⁺ za pomocą acetyloacetonu w roztworach etanolowych</i> , Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
1996 -	Doktor nauk chemicznych, tytuł pracy: <i>Luminescencyjne właściwości kompleksów lantanowców z wybranymi kwasami aminopolikarboksyłowymi</i> , Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Zatrudnienie

01.10.1987 - 30.09.1988	Asystent stażysta, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Zakład Ziem Rzadkich
01.10.1988 - 31.10.1989	Studia doktoranckie w trybie zaocznym, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Zakład Ziem Rzadkich
01.11.1989 - 31.10.1996	Asystent, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Zakład Ziem Rzadkich
01.10.1996 -	Adiunkt, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Zakład Ziem Rzadkich
11.2006 – 05.2008	Urlop zdrowotny

2. Krótka charakterystyka wcześniejszego dorobku naukowego

2.1. Praca magisterska

Pracę magisterską *Spektrofluorymetryczne oznaczanie śladowych ilości Tb³⁺ i Dy³⁺ za pomocą acetyloacetonu w roztworach etanolowych*, która stanowiła fragment badań nad luminescencją jonów Ln³⁺ w fazie ciekłej prowadzonych w Zakładzie Ziemi Rzadkich, wykonałem w 1986 roku pod opieką prof. M.Elbanowskiego. Praca ta została wyróżniona w konkursie na najlepszą pracę Wydziału.

Podjęto w niej próbę optymalizacji opracowanej w Zakładzie Ziemi Rzadkich UAM metody spektrofluorymetrycznego oznaczania śladowych ilości jonów Tb³⁺ i Dy³⁺ przy użyciu acetyloacetonu (*acac*) w roztworze 96% etanolu.

Zbadałem wpływ nadmiaru powszechnie występujących jonów metali bloku s, p, d, jonów pierwiastków ziem rzadkich a także powszechnie występujących anionów na natężenie luminescencji tych dwóch jonów. Dokonałem również prób zastąpienia roztworu etanolowego acetyloacetonu roztworem wodnym.

Porównałem właściwości luminescencyjne jonów Ln³⁺ (w postaci chlorków) i roztworów kompleksów Ln(*acac*)₃·3H₂O. Stwierdziłem, że przyczyną braku emisji jonów Gd³⁺ w układzie Gd³⁺ - *acac* i roztworze kompleksu Gd(*acac*)₃ jest wysoko położony poziom emisyjny tego jonu.

Na podstawie badań układów Ln³⁺ - acetyloaceton wykazałem, że w badanych układach nie tworzą się kompleksy Ln³⁺ - *acac* odpowiedzialne za wzrost natężenia pasma lantanowca. Przyczyną wzrostu natężenia pasm emisji był proces międzycząsteczkowego przeniesienia energii od wzbudzonego acetyloacetonu do jonu Ln³⁺.

Tematyka pracy magisterskiej ukierunkowała na dalsze lata moje zainteresowania naukowe dotyczące jonów lantanowców, ich związków i właściwości spektroskopowych.

2.2. Rozprawa doktorska

Rozprawa doktorska pt. *Luminescencyjne właściwości kompleksów lantanowców z wybranymi kwasami aminopolikarboksylowymi* została przygotowana pod kierunkiem prof. M.Elbanowskiego. Obrona pracy odbyła się w 1996 roku na Wydziale Chemii UAM. Prezentowane w niniejszej pracy badania miały na celu scharakteryzowanie oddziaływań jonów Ln³⁺ z kwasami aminopolikarboksylowymi, aminokarboksylowymi i hydroksykarboksylowymi z uwzględnieniem stosowanych spektroskopowych technik badawczych w zakresie absorpcji i emisji. Obejmowały również zagadnienia wykorzystania niektórych z badanych układów do spektroskopowego oznaczania jonów lantanowców(III).

Stosując głównie metody mierzenia natężenia emisji i czasu życia stanu wzbudzonego jonu lantanowca zbadałem wpływ pH i stosunku molowego metal-ligand na stany hydratacyjne jonu Ln³⁺. Pełniejszy obraz badanych kompleksów lantanowców uzyskałem wyznaczając liczby hydratacyjne i badając procesy przenoszenia energii. Podjęta problematyka określania liczb hydratacyjnych kontynuowana była w dalszych pracach badawczych.

Zastosowałem również metody ¹H NMR i IR w badaniu typu koordynacji w układzie lantanowiec-kwas etylenodiamino-di-(o-hydroksyfenylooctowy).

Do ważniejszych rezultatów zaliczam także określenie, w sposób ilościowy, udziału oscylatorów –OH i –NH występujących w badanych ligandach w wygaszaniu emisji jonów Eu³⁺.

Nie mniej ważnym osiągnięciem przeprowadzonych badań było wskazanie możliwości zastosowania układu NTA - Tiron do spektrofotometrycznego i spektrofluorymetrycznego oznaczania jonów Ln³⁺.

Ten etap mojego rozwoju naukowego obejmował publikacje 10 prac i 19 komunikatów naukowych.

3. Prezentacja osiągnięć stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

3.1. Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej

Kompleksy jonów f-elektronowych typu ML₃ z niektórymi organicznymi ligandami charakteryzują się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi. Jony metalu są w takich układach „ochraniane” przez cząsteczki liganda przed oddziaływaniami z cząsteczkami rozpuszczalników. Ligandy organiczne posiadają również wysokie wartości molowych współczynników absorpcji w rejonie UV i umożliwiają efektywnie przekazywać zaabsorbowaną energię do jonów f-elektronowych, które ostatecznie emitują promieniowanie w rejonie widzialnym widma, charakteryzujące się wysokimi wydajnościami kwantowymi emisji i długimi czasami życia emisji. Poszukiwania układów opisanych takimi właściwościami jest ważnym zadaniem badawczym.

Dodatek neutralnych heterocyklicznych ligandów, takich jak 1,10-fenantrolina, *phen*, czy 2,2'-bipirydyna, *byp*, do kompleksów może poprawiać ich właściwości fotofizyczne. Wprowadzenie dodatkowych chromoforów usuwa, między innymi, skoordynowane w sferze wewnętrznej jonu lantanowca cząsteczki rozpuszczalnika,

wygaszające jego emisję. Te ligandy (*phen*, *byp*) są również antenami promieniowania UV, wydajnie przekazującymi zaabsorbowaną energię do emisyjnych poziomów jonów metalu, zwiększając w zasadniczy sposób obserwowane natężenie emisji.

Badaniami, w ramach rozprawy habilitacyjnej, objęto nowe kompleksy jonów metali, głównie jonów lantanowców, Ln^{3+} oraz uranylu, UO_2^{2+} , z ligandami N-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych, 2,2'-bipirydyny, chinoliny oraz analogów kwasu fosforowego i fosfonowego. Wspólną cechą wszystkich badanych ligandów jest obecność bezpośredniego wiązania pomiędzy występującymi, w tych ligandach, heteroatomami a atomami tlenu. W badaniach uwzględniono różne grupy ligandów, których sposób doboru nie był przypadkowy. Różniły się one między sobą typem i położeniem podstawników w cząsteczkach (Schemat 1). Taki dobór ligandów gwarantował warunki do tworzenia się kompleksów o różnej budowie i różnych właściwościach fotofizycznych.

Zainteresowanie N-tlenkami i organicznymi związkami fosforu jako ligandami, wyniknęło między innymi z faktu, że związki te są bardzo dobrymi czynnikami kompleksującymi. Ligandy N-tlenkowe, jako twarde zasady, reagują z jonami pierwiastków *f*-elektronowych (twardymi kwasami) chętniej, niż z niepodstawionymi tlenem ich odpowiednikami. Ponadto związki zawierające ugrupowanie N-tlenkowe, w których atom azotu związany jest z nienasyconym atomem węgla są znane od ponad 100 lat^[1]. A zatem świadomość licznych i interesujących zastosowań pochodnych N-tlenków pirydyny i chinoliny oraz ich kompleksów z jonami metali, które w tym czasie się pojawiły, stała się dla mnie czynnikiem dopingującym do prowadzenia badań z udziałem tego typu ligandów. Biologiczne zastosowanie heterocyklicznych N-tlenków jest dobrze udokumentowane. Podstawione N-tlenki pirydyny tworzą interesującą grupę związków, które znalazły zastosowanie jako leki i składniki w chemii farmaceutycznej, kosmetycznej oraz przy produkcji środków agrochemicznych. Na szczególną uwagę zasługują te pochodne N-tlenkowe, które reprezentują nową klasę związków przydatnych do zwalczania wirusa HIV^[2,3]. Są również N-tlenki ważnymi składnikami w procesach termicznego i fotochemicznego utleniania oraz tworzą interesującą grupę związków, które znalazły zastosowanie w katalizie^[4-8]. Ostatnie lata przyniosły informacje o wykorzystaniu tej grupy związków w inżynierii kryształów i syntezie polimerów koordynacyjnych^[9]. N-tlenki chinoliny są natomiast doskonałymi półproduktami do syntezy wielu związków chemicznych. Ligandy z grupy N-tlenków pirydyny w praktyce otrzymuje się w wyniku utlenienia odpowiednich związków heterocyklicznych. Rolę utleniacza pełnią kwasy nadtlenokarboksylowe lub nadtlenki, w obecności kwasów karboksylowych.

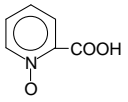
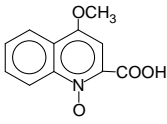
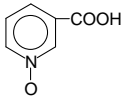
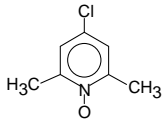
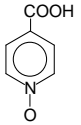
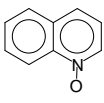
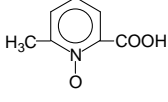
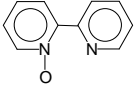
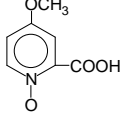
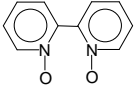
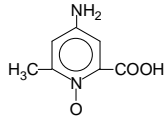
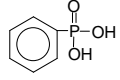
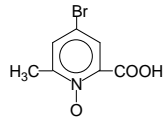
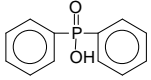
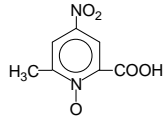
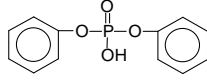
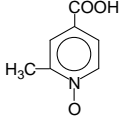
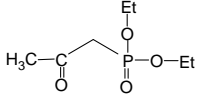
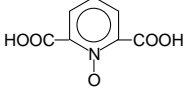
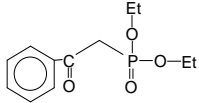
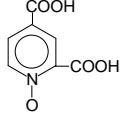
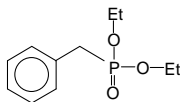
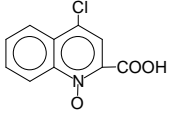
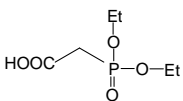
Drugą grupę badanych przeze mnie związków, stanowiły ligandy organicznych pochodnych kwasu fosforowego zawierające, z jednym wyjątkiem, bezpośrednie wiązanie węgiel – fosfor, tj. kwasy fosfonowe i fosfoniany (estry kwasu fosfonowego). Wszystkie zawierały ugrupowanie P=O zdolne do tworzenia wiązań z jonami metali podobnie, jak ugrupowanie N-O w pierwszej grupie ligandów. Oprócz tego, że ligandy te są ważnymi, efektywnymi czynnikami kompleksującymi wykorzystywanymi w procesach ekstrakcyjnych^[10, 11], to znalazły również szereg zastosowań praktycznych, między innymi jako herbicydy, leki, składniki stosowane w przemyśle podczas bielienia papieru i tkanin, czy jako surowce w chemii kosmetycznej i gospodarczej^[12-15]. W chemii gospodarczej wykorzystuje się ich zdolność zapobiegania tworzeniu się nalotów i osadów z kamienia oraz skuteczne hamowanie procesów korozyjnych, poprzez tworzenie na powierzchni metali specjalnej powłoki antykorozyjnej. Co ważne, organofosfonowe pochodne są też bardziej przyjazne środowisku, niż polifosforany. Niska toksyczność dla organizmów żyjących w wodzie i glebie oraz biodegradowalność są czynnikami nieobojętymi dla środowiska.

Na rozprawę habilitacyjną składa się 12 oryginalnych prac naukowych i 1 praca przeglądowa opublikowana w Wiadomościach Chemicznych, które prezentują badania nad kompleksami jonów metali, głównie *f*-elektronowych, z heterocyklicznymi N-tlenkami i organicznymi związkami fosforu. Cykl prac wchodzących w zakres rozprawy habilitacyjnej obejmuje:

- zbadanie sposobu koordynacji jonów Ln^{3+} z N-tlenkami kwasów pirydynokarboksylowych i fosfonianów w roztworach, na podstawie wyników badań spektroskopii elektronowej,
- badanie oddziaływania jonów metali (Ln^{3+} , UO_2^{2+} , Me^{2+}) z heterocyklicznymi N-tlenkami oraz fosforanami i fosfonianami w fazie stałej, w tym:
 - otrzymywanie monokryształów związków,
 - syntezę hydrotermalną nowych form kompleksów,
 - charakterystykę spektroskopową.

Do badań, spośród jonów lantanowców, wybrano jon Nd^{3+} wykazujący najwyższą wartość molowych współczynników absorpcji, ϵ , w widmach Vis, jony Eu^{3+} i Tb^{3+} charakteryzujące się, w większości badanych układów, dużą wydajnością kwantową luminescencji, ϕ , oraz diamagnetyczny jon La^{3+} i paramagnetyczny jon Pr^{3+} . Uran, łącząc się z dwoma atomami tlenu, tworzy liniową cząsteczkę UO_2^{2+} . Jon ten, podobnie jak jony Ln^{3+} , prezentuje charakterystyczne widma absorpcyjne i emisyjne.

Schemat 1. Ligandy objęte badaniami w ramach rozprawy habilitacyjnej

N-tlenek kwasu		N-tlenek	
	pikolinowego, L1		kwasu chinolino-4-metoksy- 2-karboksylowego, L13
	nikotynowego, L2		4-chloro-2,6-dimetylopirydyny, L14
	izonikotynowego, L3		chinoliny, L15
	6-metylo-pikolinowego, L4		2,2'-bipirydyny, L16
	4-metoksy-pikolinowego, L5		ditlenek 2,2'-bipirydyny, L17
Ligandy organicznych związków fosforu			
	4-amino-6-metylo-pikolinowego, L6		kwas fenylfosfonowy, L18
	4-bromo-6-metylo-pikolinowego, L7		kwas difenylfosfinowy, L19
	4-nitro-6-metylo-pikolinowego, L8		fosforan difenyl, L20
	2-metylo-izonikotynowego, L9		(2-oksopropyl)fosfonian dietylu, L21
	pirydno-2,6-dikarboksylowego, L10		(2-okso-2-fenyletyl)fosfonian dietylu, L22
	pirydno-2,4-dikarboksylowego, L11		benzylofosfonian dietylu, L23
	chinolino-4-chloro- 2-karboksylowego, L12		(karboksymetyl)fosfonian dietylu, L24

Badaniami objęto również wybrane jony metali d-elektronowych tj. jony Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} . Ponieważ w/w jony posiadają różne od jonów Ln^{3+} liczby koordynacyjne, celem badań było pokazanie różnic w formach i sposobach

koordynacji jonów metali *f*- i *d*-elektronowych w badanych kompleksach.

W studiach sposobów koordynacji, symetrii i stabilności kompleksów tworzących się w różnych fazach, zastosowano badania z zakresu spektroskopii luminescencyjnej, w tym pomiar natężenia emisji i emisyjnych czasów życia oraz spektroskopii absorpcyjnej obejmującej, między innymi, analizę zmian w widmach UV-Vis, IR czy NMR i EPR. Wspomagano się także analizami: elementarną, rentgenostrukturalną i termogravimetryczną. Zastosowanie różnych technik badawczych pozwoliło na przeprowadzenie precyzyjnej i pełnej charakterystyki badanych układów.

3.2. Spis publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Nr	Publikacje	IF z roku wydania	IF z roku 2011	Udział % habilitanta
H1	Luminescence studies of Eu(III) mixed ligand complexes S.Lis, Z.Hnatejko , P.Barczyński, M.Elbanowski, <i>J.Alloys Compd.</i> 344 (2002) 70-74	1,014	2,289	55
H2	Spectroscopic studies of lanthanide(III) ions with pyridine carboxylic acid N-oxide ligands and in mixed ligand complexes S.Lis, Z.Hnatejko , S.But, A.Szczewski, M.Elbanowski, <i>Mol.Phys.</i> 101 (2003) 977-981	1,591	1,819	65
H3	Threshold bootstrap target factor analysis study of neodymium with pyridine 2,4-dicarboxylic acid N-oxide-an investigation of traceability G.Meinrath, Z.Hnatejko , S.Lis, <i>Talanta</i> , 63 (2004) 287-296	2,532	3,794	60
H4	Complexation, luminescence and energy transfer of Ln(III) ions with phenylphosphonic acid Z.Hnatejko , M.Elbanowski, <i>J.Alloys Compd.</i> 380 (2004) 181-185	1,562	2,289	90
H5	Spectroscopic studies of lanthanides complexes with diethyl benzylphosphonate and diethylphosphonoacetic acid Stefan Lis, Zbigniew Piskula, Zbigniew Hnatejko , <i>J.Alloys Compd.</i> 451 (2008) 388-394	1,510	2,289	70
H6	Lanthanide complexes with diethyl(2-oxopropyl) phosphonate and diethyl(2-oxo-2-phenylethyl) phosphonate ligands Z.Hnatejko , S.Lis, G.Pawlicki, G.Meinrath, <i>J.Alloys Compd.</i> 451 (2008) 395-399	1,510	2,289	80
H7	Preparation and characterization of uranyl complexes with phosphonate ligands Z.Hnatejko , S.Lis, Z.Stryła, <i>J.Therm.Anal.Calorim.</i> 100 (2010) 253-260	1,752	1,604	80
H8	Structural and spectroscopy studies of complexes of uranyl ion with 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide Zbigniew Hnatejko , Stefan Lis, Zdzisław Stryła, Przemysław Starynowicz, <i>Polyhedron</i> , 29 (2010) 2081-2086	2,033	2,057	76,4
H9	Synthesis, spectroscopic and structural properties of uranyl complexes based on bipyridine N-oxide ligands Zbigniew Hnatejko , Stefan Lis, Przemysław Starynowicz, Zdzisław Stryła, <i>Polyhedron</i> , 30 (2011) 880-885	2,057	2,057	73,8
H10	Synthesis, complexation studies and structural characterization of <i>d</i> and <i>f</i> metal ion complexes with 4-chloroquinaldinic acid N-oxide Zbigniew Hnatejko , Tomasz Manszewski, Piotr Barczyński, Maciej Kubicki, Andrzej Szczewski, Stefan Lis; <i>J.Mol.Struct.</i> , 1010 (2012) 59-66	1,634	1,634	70
H11	New complexes of heteroaromatic N-oxides with europium, uranyl and zinc ions Zbigniew Hnatejko , <i>J. Rare Earths</i> , 30 (2012) 552-558	0,901	0,901	100
H12	New complexes of cobalt(II) ions with pyridinecarboxylic acid N-oxides and 4,4-byp. Zbigniew Hnatejko , Grzegorz Dutkiewicz, Maciej Kubicki, Stefan Lis <i>J.Mol.Struct.</i> 1034 (2013) 128-133	1,634	1,634	75
	Kompleksy jonów metali <i>d</i> - i <i>f</i> -elektronowych z N-tlenkiem pirydyny i związkami pochodnymi: badania spektroskopowe			

H13 Zbigniew Hnatejko, <i>Wiadomości Chemiczne</i> 65 (2011) 461-501			100
	Suma	19,730	24,656
	Średni IF na 1 pracę badawczą	1,644	2,055
	Średni IF na 1 pracę	1,518	1,897

Kopie prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, charakter mojego udziału w tych pracach i oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego autora w powstanie publikacji, zamieszczono w Załączniku Nr 5.

3.3. Prezentacja wyników osiągniętych w ramach postępowania habilitacyjnego

3.3.1. Badania w roztworach

N-tlenki związków heterocyklicznych są efektywniejszymi ligandami w kompleksowaniu jonów Ln^{3+} - twardych kwasów, w porównaniu z heterocyklicznymi związkami niepodstawionymi. Sytuacja taka jest obserwowana, między innymi, w N-tlenkach kwasów pirydynokarboksylowych tj. w N-tlenku kwasu pikolinowego, nikotynowego i izonikotynowego. Wynika to z faktu obecności w ich strukturach polarnej grupy N-O, która w wyniku obecności atomu tlenu (twardej zasady) zwiększa zdolności koordynacyjne kwasów i elastyczność ligandów. Te trzy ligandy mają takie same grupy koordynacyjne (grupa COO^- , N-O) lecz różne ich wzajemne rozmieszczenie w pierścieniu aromatycznym, co czyni je ligandami o różnych właściwościach koordynacyjnych.

Już w latach 70. otrzymano kompleksy pierwiastków ziem alkalicznych i pierwiastków d-elektronowych^[16]. Ligand **L1** w kompleksach pełnił rolę, w większości przypadków, czynnika dwufunkcyjnego O,O-chelatującego koordynującego zarówno poprzez tlen z grupy N-O, jak i przez jeden z tlenów grupy karboksylowej. Takie chelaty zostały otrzymane z metalami bloku 3d, ziem alkalicznych i aktywnoców^[16-20]. W przypadku jonów Ln^{3+} stwierdzono mono- lub dwufunkcyjny udział **L1** w tworzeniu kompleksów^[21-23]. W rozwiązanych strukturach krystalograficznych, w większości, obserwowano dwufunkcyjny sposób koordynacji **L1** i tworzenie sześcioczłonowych pierścieni chelatowych. Ligandy **L2** i **L3**, w reakcjach z jonami metali, uczestniczą jako ligandy mostkujące lub jednofunkcyjne koordynując metale atomem tlenu z grupy N-O lub z grupy karboksylowej^[24,25]. Dotychczas rzadko spotykano w literaturze doniesienia na temat właściwości emisyjnych kompleksów jonów Ln^{3+} . Ograniczały się do kompleksów N-tlenku kwasu 6-metylo-pikolinowego i 3-amino-pikolinowego^[26-29].

Wpisując się w nurt badań dotyczących spektroskopowej i fotofizycznej charakterystyki nowych kompleksów jonów Ln^{3+} oraz poszukiwań układów charakteryzujących się bardzo dobrymi właściwościami emisyjnymi, rozpocząłem badania nad specjalnie w tym celu zaprojektowaną grupą N-tlenków pochodnych kwasów pirydynokarboksylowych [**H1**, **H2**]. Podjęto w nich próbę dyskusji wpływu położenia podstawników w pierścieniu aromatycznym na tworzenie się różnych form kompleksów jonów Ln^{3+} w roztworach, jak i rodzaju stosowanego rozpuszczalnika na właściwości emisyjne jonów Eu^{3+} .

W ramach działań badawczych zaplanowałem zbadanie:

- ⇒ wpływu warunków doświadczalnych (pH, stosunków molowych M:L) na tworzenie się form kompleksów jonów Ln^{3+} ,
- ⇒ wpływu stosowanych rozpuszczalników na natężenie emisji jonów Eu^{3+} ,

wyznaczenie:

- ⇒ wartości emisyjnych czasów życia, τ , jonów Eu^{3+} oraz wartości molowych współczynników absorpcji, ϵ , i sił oscylatora, P , jonów Nd^{3+} ,
- ⇒ liczb hydratacyjnych, n , jonów Eu^{3+} w badanych kompleksach.

Doboru optymalnych warunków doświadczalnych do tworzenia się kompleksów Nd^{3+} i Eu^{3+} , z badanymi N-tlenkami, dokonano wyznaczając wartości stałych protonowania pK_a rozcieńczonych roztworów N-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych (Tabela 1). Pomiary wykonano przy użyciu zestawu do miareczkowania potencjometrycznego 702 SM Titrimo firmy Metrohm. Wartości pK_a uzyskano rozwiązując równanie (1)^[30]

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log \frac{(\text{C} - [\text{KOH}] - [\text{H}^+] / \gamma_{\pm}) \gamma_{\pm}}{[\text{KOH}] + [\text{H}^+] / \gamma_{\pm}} \quad (1)$$

w którym:

$[\text{KOH}]$, $[\text{H}^+]$ – stężenia titranta i jonów wodorowych

$C = C_0 V_0 / (V_T + V_0)$; $C_0 V_0$ – stężenie i objętość początkowa roztworu

V_T – objętość dodanego titranta (KOH)

γ_{\pm} - współczynnik aktywności Debay'a Hückel'a $(0,509 \text{ l}^{1/2}) / (1 + 1,6 \text{ l}^{1/2})$

Tabela 1. Wyznaczone wartości pK_a N-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych

N-tlenek kwasu	pK_a
pikolinowego	3,63±0,06
4-metoksy-pikolinowego	3,99±0,06
6-metylo-pikolinowego	3,90±0,05
4-amino-6-metylo-pikolinowego	5,60±0,05*
4-bromo-6-metylo-pikolinowego	3,26±0,06
4-nitro-6-metylo-pikolinowego	3,44±0,05
nikotynowego	2,63±0,08
2-metylo-izonikotynowego	2,66±0,08
2,6-pirydino-dikarboksylowego	1,58±0,08
	4,62±0,02
kwas pikolinowy	5,21±0,03 ^[31]

* dane nieopublikowane

Wyznaczone wartości pK_a pozwoliły określić wpływ podstawników obecnych w pierścieniu aromatycznym kwasu pikolinowego na wartości stałych dysocjacji. Wiadomym jest, że dysocjacja każdego kwasu jest reakcją odwracalną prowadzącą do stanu równowagi, w którym każdy z czynników stabilizujących strukturę anionu będzie sprzyjał przesuwaniu się równowagi w kierunku form zdysocjowanych. Każdy zaś czynnik destabilizujący anion będzie sprzyjał cofaniu się reakcji dysocjacji. Zatem konsekwencją pierwszego przypadku jest wzrost, a drugiego, obniżenie kwasowości związku. Atom tlenu obecny w N-tlenkach, jako czynnik elektroakceptorowy, powodował wzrost ich kwasowości w porównaniu z wartościami obserwowanymi w kwasach pirydynokarboksylowych. Inne podstawniki elektroakceptorowe (NO_2 , Br), obecne w strukturach ligandów N-tlenkowych, powodowały wzrost kwasowości, a elektronodonorowe (NH_2 , CH_3 , OCH_3) obniżały kwasowość. Występujące jednocześnie dwa podstawniki wywoływały anihilację lub kumulację ich efektów i stąd, między innymi, obserwowano niską wartość pK_a N-tlenku kwasu 4-amino-6-metylo-pikolinowego.

Najbardziej interesującymi przejściami w widmach absorpcyjnych i emisyjnych jonów Ln^{3+} są przejścia występujące w obrębie powłoki 4f. Przejścia te są wzbronione, czego efektem jest powstawanie mało intensywne, ostrych pasm. Większość przejść ff elektronowych stanowią przejścia typu indukowanego dipola elektrycznego, których intensywność opisuje siła dipola elektrycznego D , przedstawiona wzorem (2):

$$D = \frac{1}{108.9 \times C \times d} \int \frac{A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (2)$$

w którym:

C – stężenie jonu lantanowca, d – długość drogi optycznej, $\bar{\nu}$ – liczba falowa i A - absorbcja

Otoczenie koordynacyjne jonów Ln^{3+} tylko w niewielkim stopniu wpływa na intensywność przejść ff elektronowych typu dipola elektrycznego. Jednakże niektóre pasma są bardzo wrażliwe na zmiany w sferze koordynacyjnej. Ich intensywności są znacznie większe dla skompleksowanych przez ligandy jonów, niż dla odpowiednich akwajonów. Jørgensen i Judd nazwali te przejścia przejściami nadczułyimi. Są one związane z parametrem Ω_2 , opisującym oddziaływanie jon Ln^{3+} - ligand, występującym w teorii Judd'a-Ofelta^[32-34]. Ważnym parametrem opisującym właściwości spektroskopowe jonów Ln^{3+} jest również siła oscylatora P , którą można wyznaczyć z zależności (3)

$$P = \frac{2.303 m_e c^2}{N_A e^2 \pi} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (3)$$

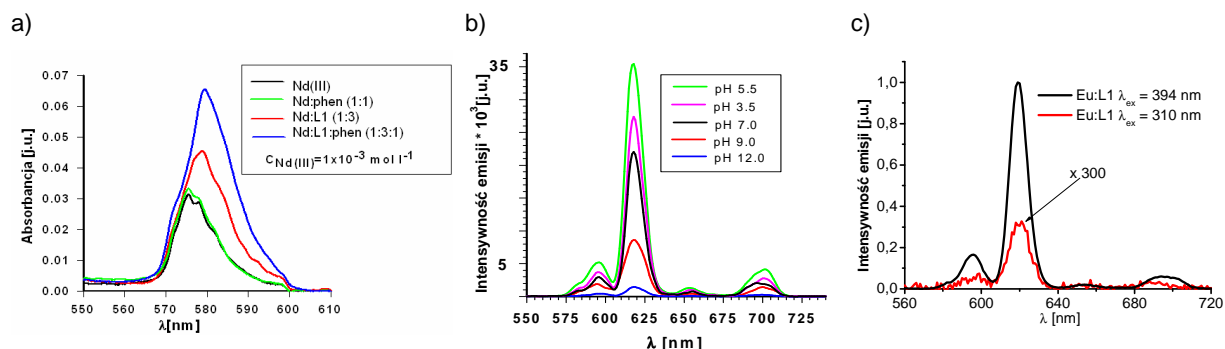
gdzie:

m_e - masa elektronu, c - prędkość światła, N_A - liczba Avogadro, e - ładunek elektronu, ϵ - molowy współczynnik absorpcji [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3$], $\bar{\nu}$ - liczba falowa [cm^{-1}].

Jest to wielkość stosowana do opisu przejść optycznych i definiowana jako stosunek zmierzonej doświadczalnie integralnej intensywności pasma do teoretycznej integralnej intensywności. Jest wielkością bezwymiarową i dla jonów Ln^{3+} przyjmuje wartości rzędu 10^{-6} , co wskazuje, że przejścia ff elektronowe są wzbronione,

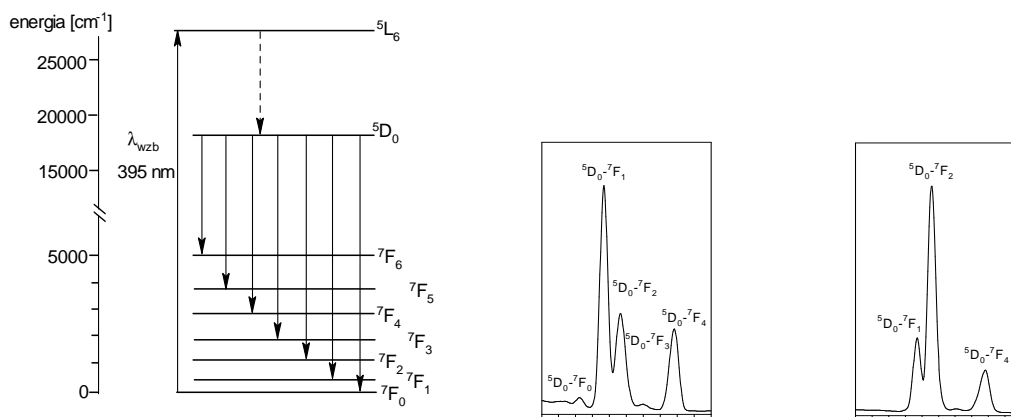
a ich molowe współczynniki absorpcji mają niskie wartości.

Metodą spektroskopii absorpcyjnej zbadałem proces kompleksowania jonów Nd^{3+} [H2]. Zmiany w widmach absorpcyjnych w zakresie przejścia nadczułego $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}$, pozwalają na identyfikowanie tworzenia się kompleksów jonów Nd^{3+} . Przejście to ze względu na dużą czułość na zmiany otoczenia koordynacyjnego jonu metalu ma praktyczne zastosowanie w badaniach koordynacji. Obserwowany wzrost wartości absorbancji i przesunięcie batochromowe sygnału w układzie z heteroligandem (*phen*, *byp*) w porównaniu z czystym układem Nd - N-tlenek były dowodem tworzenia się kompleksu trójskładnikowego (Rys. 1a). Potwierdzają również ten fakt obliczone wartości sił oscylatora (Tabela 2).



Rys.1. Efekty spektroskopowe obserwowane w układach Ln^{3+} - N-tlenek - heteroligand; wpływ: a) stosunków molowych na zmiany w widmach absorpcji, b) pH na natężenie emisji jonów Eu^{3+} , c) efekt anteny

W przypadku wodnych roztworów związków Eu^{3+} zasadniczo cała emisja występuje z poziomu 5D_0 i kończy się na jednym z poziomów 7F_j stanu podstawowego, co znajduje odzwierciedlenie w kształtach obserwowanych widm emisyjnych (Rys. 2). Silna emisja jest obserwowana w rejonie przejść $^5D_0 - ^7F_1, ^7F_2$, natomiast przejście $^5D_0 - ^7F_4$ wykazuje średnią intensywność emisji. Na natężenie emisji przejść $^5D_0 - ^7F_0, ^7F_2$ wpływają warunki zewnętrzne, w jakich znalazł się jon, a przejście $^5D_0 - ^7F_2$ ma dodatkowo charakter przejścia nadczułego.



Rys.2. Schemat przejść elektronowych i typy widm obserwowanych w wolnym i skoordynowanym jonie Eu^{3+}

Wzrost natężenia emisji układu, w którym emitorem jest wzbudzony, skompleksowany jon Ln^{3+} można osiągnąć w wyniku czterech efektów:

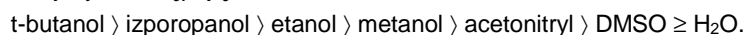
- ▣ antenowego (dobry ligand z odpowiednio położonymi poziomami trypletowymi),
- ▣ synergetycznego (koligandy w miejsce skoordynowanych cząsteczek rozpuszczalnika),
- ▣ kryptatowego (ograniczenie dostępu do wewnętrznej sfery jonu metalu cząsteczkom rozpuszczalnika poprzez odpowiednią budowę liganda),
- ▣ koluminescencyjnego (obecność w badanym układzie innych jonów Ln^{3+} np. $\text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$)

Zbadałem układy typu EuL_3 i EuL_3X , w których spodziewano się występowania zjawiska przekazywania energii ze wzbudzonego stanu trypletowego liganda L (L - N-tlenkowa pochodna kwasu pirydynokarboksyłowego) do jonu Eu^{3+} , jak również wypierania z jego sfery wewnętrznej, poprzez koordynację neutralnego liganda X (heteroliganda, *phen* lub *byp*) pozostałych cząsteczek rozpuszczalnika (wody), mogących dezaktywować stan wzbudzony jonu Eu^{3+} [H1].

Zarejestrowałem widma emisji i zmierzyłem emisyjne czasy życia Eu^{3+} , w postaci układów dwu- ML_3

i trójskładnikowych ML_3X . W celu doboru optymalnych warunków doświadczalnych zbadano wpływ pH i rodzaju rozpuszczalnika na natężenie emisji jonów Eu^{3+} . Pomiar emisji prowadzono w zakresie 550-740nm, stosując $\lambda_{wzb}=310nm$ i stężenie jonów europu równe $1 \cdot 10^{-4} mol \cdot l^{-1}$. Maksymalną wartość natężenia luminescencji jony europu wykazywały w roztworach o pH równym 5,5 (Rys. 1b). W tych warunkach, jak wynika z wyznaczonych wartości pK_a (Tabela 1), następowała całkowita deprotonacja grupy karboksylowej, i w konsekwencji jej koordynacja z jonami lantanowca.

Analiza widm emisyjnych zarejestrowanych w 7 różnych rozpuszczalnikach (H_2O , DMSO, acetonitryl, metanol, etanol, izopropanol i t-butanol) doprowadziła do wniosku, że im mniejszą wartością stałej dielektrycznej charakteryzował się rozpuszczalnik, tym obserwowano wyższe wartości natężenia emisji jonów Eu^{3+} . Kolejność zmian natężenia emisji była następująca:



Stwierdziłem także występowanie w tych układach efektu antenowego^[35] (Rys. 1c). Zaobserwowano bowiem, że wzrost natężenia emisji jonów Eu^{3+} , w badanych kompleksach, jest wynikiem procesów przenoszenia energii pomiędzy cząsteczkami donora (cząsteczkami ligandów) a cząsteczkami akceptora (jonami Eu^{3+}). Obserwowane w układach dwuskładnikowych natężenie emisji było o trzy rzędy wielkości większe w porównaniu z natężeniem nieskompleksowanego jonu europu $[Eu(H_2O)^{3+}]$. To zaś stanowiło około 60% natężenia emisji układu trójskładnikowego. Występujące zjawisko jest konsekwencją wysokich wartości molowych współczynników absorpcji pasm zlokalizowanych w rejonie UV heteroligandów i zdolnością do efektywnego przekazywania zaabsorbowanej energii z poziomów trypletowych do jonów Eu^{3+} .

Zmierzone wartości czasów życia τ , w układach dwu- i trójskładnikowych, wykorzystano do określenia liczby cząsteczek wody obecnych w pierwszej sferze koordynacyjnej jonów Eu^{3+} , w oparciu o równanie (4)^[36] (Tabela 2).

$$n_{H_2O} = 1.05\tau_{H_2O} - 0.7 \quad (4)$$

Jako wzorzec nieskompleksowanego jonu europu w prowadzonych badaniach zastosowałem roztwory $Eu(ClO_4)_3$.

Jony ClO_4^- wykazują najmniejszą tendencję do tworzenia kompleksów. Jon chloranu(VII) jest bardzo słabą zasadą, słabszą niż woda, co sprawia iż kompleksy chloranowe(VII) w roztworach wodnych nie tworzą się^[37].

W oparciu o wyznaczone liczby hydratacyjne n , zidentyfikowano występowanie form kompleksów EuL_2 i EuL_2X z liczbą cząsteczek wody zmieniającą się w zakresie od 7 do 1.

Tabela 2. Dane spektroskopowe uzyskane dla kompleksów jonów Nd^{3+} i Eu^{3+} z N-tlenkami kwasów pirydynokarboksylowych ($M:L=1:3$, $M:L:X=1:3:1$)

układ	ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	P [$\cdot 10^6$]	I_{lum}	τ [μs]	n_{H_2O}
$[Ln(H_2O)_9]^{3+}$	6,6	9,0		109,4	8,9
Nd/Eu(L1)	9,1	16,3	67	187,5	4,9
Nd/Eu(L2)	9,1	13,8	56	161,5	5,8
Nd/Eu(L4)	13,6	31,3	59	184,2	5,0
Nd/Eu(L5)	-	-	40	169,4	5,5
Nd/Eu(L6)	10,3	22,5	-	-	-
Nd/Eu(L8)	-	-	21	162,2	5,8
Nd/Eu(L9)	8,6	18,6	18	136,2	7,0
Nd/Eu(L10)	18,9	38,8	100	276,3	3,1
Nd/Eu(L11)	18,6	33,6	94,5	201,9	4,5
Nd/Eu(L1)phen	14,9	24,7	70	262,5	3,3
Nd/Eu(L1)byp	13,1	22,8	10	256,1	3,4
Nd/Eu(L2)phen	12,8	20,6	80	238,6	3,7
Nd/Eu(L2)byp	11,5	22,4	42	250,0	3,5
Nd/Eu(L4)phen	16,1	33,3	38	318,2	2,6
Nd/Eu(L10)phen	22,3	41,1	40	525,0	1,3
Nd/Eu(L11)phen	20,8	38,1	100	338,7	2,4

Analiza widm luminescencyjnych i emisyjnych czasów życia zmierzonych w dwu- i trójskładnikowych układach z udziałem Eu^{3+} pozwoliła na następujące konkluzje:

⇒ kompleks Eu^{3+} z ligandem L1, w którym grupa COOH występuje w pozycji *orto*, wykazuje najwyższą wartość natężenia emisji, I_{lum} , i najdłuższe czasy życia luminescencji, τ , podczas gdy kompleks z ligandem L3, w którym grupa COOH znajduje się w pozycji *para*, charakteryzuje się najniższymi wartościami I_{lum} i najkrótszymi czasami τ . W rezultacie tego, w kompleksach z ligandami L1, 2 i 9 stwierdzono odpowiednio obecność pięciu,

sześciu i siedmiu wewnątrzsferowo skoordynowanych cząsteczek wody. Ponadto, ligand **L1** tworzy w badanych układach sześcioczłonowy pierścień chelatowy, termodynamicznie preferowany.

⇒ położenie grupy COOH w pierścieniu ma decydujący wpływ na rejestrowane wartości natężenia emisji i emisyjnych czasów życia a przez to i na liczby hydratacyjne osiągnięte w kompleksach z ligandami **L1**, **2** i **9**. W kompleksach z ligandami **L1** i **L2** zarówno grupa COOH jak i N-O jest zaangażowana w kompleksowanie jonów Eu^{3+} , natomiast **L9** tworzy wiązanie wykorzystując w tym celu jedynie grupę COOH. Taki sam sposób koordynacji obserwowano w kompleksach z udziałem N-tlenków kwasów pirydynodikarboksylowych. W oparciu o wyznaczone liczby hydratacyjne stwierdzono, że ligand **L10** jest ligandem trójfunkcyjnym, podczas gdy **L11** jedynie dwufunkcyjnym.

⇒ ze względu na fakt obserwowanych w kompleksach europu z ligandem **L4** podobnych wartości I_{lum} i τ jak z **L1** stwierdzono, że obecna w pozycji 6 grupa metylowa nie stwarza żadnych przeszkód przestrzennych w procesach kompleksowania. Kompleksy ligandów z podstawnikami w pozycji 4 wykazują niższe wartości natężeń emisji i emisyjnych czasów życia. Odmianą od pozostałych sytuację obserwowano w kompleksie z ligandem **L6**, w którym ze względu na obecność dwóch oscylatorów N-H nie obserwowano luminescencji w temperaturze pokojowej^[38].

⇒ obecny w układach heteroligand (*phen*, *byp*) wywoływał wydłużanie czasów życia i usuwanie jednej lub dwóch cząsteczek wody ze sfery wewnętrznej jonów metalu. Usuwanie tylko jednej cząsteczki wody może wskazywać na obecność przeszkód sterycznych generowanych obecnością dużej cząsteczki heteroliganda.

Wiele organicznych związków fosforu odgrywa ważną rolę w chemii koordynacyjnej. Są między nimi fosfoniany, wśród których istotną rolę pełnią związki zawierające charakterystyczne ugrupowanie β -diketonowe, często określane mianem fosforowych pochodnych β -diketonowów. Zainteresowanie tymi związkami odnotowano już w latach 60. ubiegłego wieku, kiedy to stwierdzono ich przydatność do prowadzenia procesów ekstrakcyjnych z udziałem jonów lantanowców i aktynowców. Związki te mogą wykazywać bardzo ciekawe właściwości koordynacyjne ze względu na obecność w ich cząsteczkach dwóch grup funkcyjnych tj. C=O i P=O.

Organiczne związki fosforu stanowią drugą grupę ligandów, które objąłem swoimi badaniami. Grupę tą stanowi siedem ligandów, wśród których jeden jest estrem kwasu fosforowego (**L20**), dwa są kwasami fosfonowymi (**L18**, **L19**) a cztery związkami zaliczanymi do fosfonianów (**L21-L24**), wśród których dwa mogą być rozpatrywane jako fosforowe pochodne β -diketonowów (**L21**, **L22**).

Szeroko zakrojone badania miały odpowiedzieć na pytanie: jakie czynniki zewnętrzne wpływają na typ koordynacji i formy tworzących się kompleksów w roztworach oraz ich właściwości spektroskopowe (budowa liganda, rodzaj jonu centralnego i przeciwjonów, rodzaj rozpuszczalnika) [**H4-H6**].

Szczegółowe cele badawcze polegały na:

- ⇒ określeniu tworzących się form kompleksów, poprzez zbadanie reakcji kompleksowania jonów Ln^{3+} z organicznymi związkami fosforu jako ligandami,
- ⇒ określeniu roli jonów ClO_4^- i NO_3^- w tworzeniu się form kompleksów,
- ⇒ zbadaniu właściwości spektroskopowych, w tym luminescencyjnych, jonów Ln^{3+} z badanymi ligandami,
- ⇒ wyznaczeniu stałych trwałości tworzących się w roztworach kompleksów.

W celu zbadania reakcji kompleksowania jonów Ln^{3+} w roztworach CH_3CN i CH_3OH zostały przeprowadzone badania z jonami Nd^{3+} . Analizowano wartości siły oscylatora P i parametrów intensywności Judda-Ofelta Ω_2 , które to wielkości zostały wyznaczone z zarejestrowanych widm absorpcyjnych (Tabela 3). Zarejestrowane widma zostały ponadto wykorzystane do określenia wielkości termodynamicznej stałej tworzenia kompleksu ($\log\beta_{ML}$) w układzie z ligandem **L21**. Zmiany obu wielkości oraz obserwowane zmiany w położeniu maksimum pasm, jednoznacznie wskazywały na zmiany w otoczeniu koordynacyjnym jonu Nd^{3+} , będąc jednocześnie dowodem na tworzenie się kompleksów pomiędzy jonem Nd^{3+} a ligandami **L18**, **L21**, **L22**, **L23** i **L24**. Obserwowałem zasadnicze różnice w kształtach i położeniach pasm absorpcyjnych w układach z ligandami **L21** i **L22** w sytuacji obecności w układach reakcyjnych jonów ClO_4^- i NO_3^- , co w konsekwencji rzutowało na wyznaczone wartości P i Ω_2 . Duże wartości siły oscylatora i parametru intensywności, w sytuacji braku liganda, pozwalały postulować o obecności jonów NO_3^- w wewnętrznej sferze koordynacyjnej jonu Nd^{3+} i bezpośrednim oddziaływaniu tych jonów z jonem centralnym. Prowadziło do wzrostu oddziaływań elektrostatycznych w układzie i w konsekwencji wpływało na intensywność przejść typu indukowanego dipola elektrycznego. Wprowadzając obojętne ligandy obniżano elektrostatyczny wpływ oddziaływania anionów. Generowały one również zmiany symetrii wokół jonu centralnego wyrażone obniżeniem

wartości P i Ω_2 .

Obserwowany wzrost wartości P i Ω_2 w przypadku wprowadzania ligandów do roztworów chloranu(VII) neodymu(III), związany był jedynie z zastępowaniem przez ligandy cząsteczek rozpuszczalnika w sferze koordynacyjnej Nd^{3+} .

W odróżnieniu od anionów NO_3^- , aniony ClO_4^- nie są w sposób bezpośredni związane z jonem metalu.

Tabela 3. Dane spektroskopowe uzyskane dla kompleksów jonów Ln^{3+} z ligandami organicznych związków fosforu; wartości P i Ω_2 odzwierciedlają zmiany w zakresie przejść $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$,

układ	M:L	P [·10 ⁶]	Ω_2	ϕ	
				Tb	Eu
Nd:L18	1:0	6,39	-	-	-
	1:3	8,98	-	0,4	0,008
Nd:L21 (ClO_4^-)	1:0	6,78	-0,53	-	-
	1:10	7,31	1,19	-	-
Nd:L21 (NO_3^-)	1:20	7,80	1,58	-	-
	1:0	19,0	10,91	-	-
Nd:L22 (ClO_4^-)	1:3	15,8	8,98	-	-
	1:5	15,3	8,34	-	-
Nd:L22 (NO_3^-)	1:0	6,78	-0,53	-	-
	1:10	8,34	1,01	-	-
Nd:L22 NO_3^-	1:20	9,01	1,81	-	-
	1:0	19,0	10,91	-	-
Nd:L23	1:3	16,9	10,09	0,11	0,08
	1:5	15,8	9,55	-	-
Nd:L23	1:0	11,03	-0,42	-	-
	1:7	12,15	0,08	-	-
Nd:L24	1:40	13,76	1,35	-	-
	1:0	10,61	-0,12	-	-
Nd:L24	1:7	16,22	2,79	0,04	-
	1:40	23,40	5,99	-	-

Badania luminescencyjne zaplanowałem z udziałem zarówno jonów Eu^{3+} jak i Tb^{3+} . Oba jony Ln^{3+} charakteryzują się różnym położeniem poziomów emisyjnych. Jest to ważnym elementem w poszukiwaniu bardzo dobrych układów luminescencyjnych, zwłaszcza wówczas gdy badania prowadzi się nad tak zróżnicowanymi, a jednocześnie i tak bardzo podobnymi ligandami.

Wszystkie badane układy Ln-L wzbudzano promieniowaniem o długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji danego jonu Ln^{3+} , tj. długością fali $\lambda=368nm$ i $\lambda=394nm$, odpowiednio dla jonów Tb^{3+} i Eu^{3+} oraz długościami fal wynikającymi z maksimów w zarejestrowanych widmach wzbudzenia, z wyjątkiem liganda **L24**. W skład budowy tego liganda nie wchodzi fragmenty aromatyczne, dlatego też w widmach wzbudzenia nie występowały związane z nimi pasma. Zastosowano następujące długości fal wzbudzenia **L18** $\lambda_{wzb}=264nm$, [**H4**], **L21** $\lambda_{wzb}=300nm$, **L22** $\lambda_{wzb}=270nm$ [**H6**], **L=23** $\lambda_{wzb}=260nm$ [**H5**]. Bardzo niskie wartości natężenia emisji jonów Tb^{3+} i Eu^{3+} dla $\lambda_{wzb}=368$ i $394nm$, w porównaniu z intensywnościami uzyskanymi dla długości fal wzbudzenia z zakresu UV wraz z widmami wzbudzenia są dowodem na występowanie w tych układach efektu antenowego odpowiedzialnego za wzrost wartości natężenia emisji.

Stwierdziłem również, że kompleksy Tb^{3+} wykazują wyższe wartości natężeń emisji niż analogiczne układy z jonami europu. Obserwowany efekt spowodowany jest lepszym dopasowaniem wzbudzonego poziomu trypletowego liganda do poziomu emisyjnego jonu Tb^{3+} . Umożliwiało to wydajne wewnętrzncząsteczkowe przekazywanie zaabsorbowanej energii, co przekładało się na większy wzrost natężenia emisji jonów Tb^{3+} niż jonów Eu^{3+} .

W układzie **Eu-L23** obserwowałem niższe natężenie emisji w porównaniu z natężeniem luminescencji nieskompleksowanego jonu europu. Taka sytuacja jest możliwa wówczas, gdy istnieje znacząca różnica pomiędzy energią poziomu trypletowego liganda i poziomem emisyjnym jonu Eu^{3+} . Sprzyjała ona powstawaniu różnych typów procesów dezaktywujących stan wzbudzony jonu europu.

Podobnie jak natężenia luminescencji, również wydajności kwantowe emisji, wyznaczone w oparciu o równanie (5) metodą Hassa i Steina^[39] z użyciem siarczanu chininy i $[Ru(byp)_3]^{2+}$, jako wzorców, przyjmowały wyższe wartości w kompleksach z jonami Tb^{3+}

$$\Phi_p = \Phi_s \frac{I_p A_s}{I_s A_p} \cdot \frac{n_p^2}{n_s^2} \quad (5)$$

gdzie:

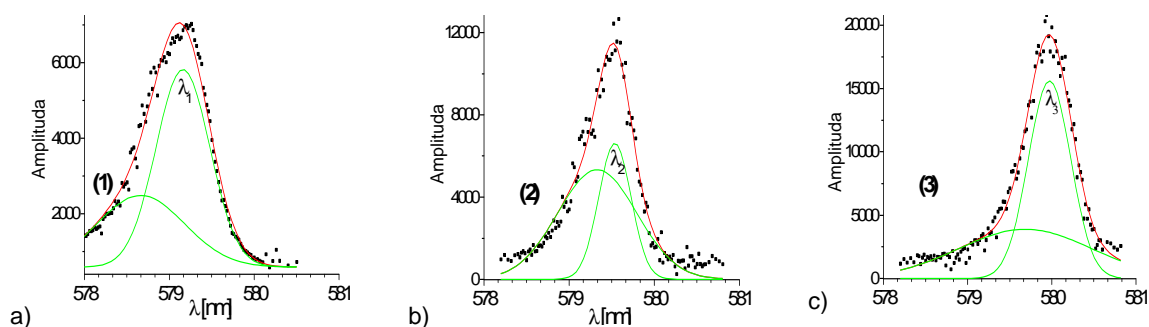
ϕ_p i ϕ_s – wydajność kwantowa emisji próbki i standardu, I_p i I_s – pole powierzchni pod krzywą widma emisji

próbki i standardu, A_s i A_p – wartość absorpcji standardu i próbki przy λ_{wzb} , n_p i n_s – współczynnik załamania światła w roztworze próbki i standardu.

Ponadto zarejestrowane widma emisyjne i wyznaczone wydajności kwantowe prowadzą do wniosku, iż o właściwościach emisyjnych układów decyduje także położenie ugrupowania pełniącego rolę anteny względem grupy uczestniczącej w koordynacji jonów Ln^{3+} . Odległość ta jest najmniejsza w ligandzie **L18** i w tym przypadku wyznaczono największą wartość wydajności kwantowej emisji jonu Tb^{3+} równą 0.4 (Tabela 3).

Wśród przejść elektronowych obserwowanych w jonie europu szczególne znaczenie odgrywa przejście ${}^5D_0-{}^7F_0$ i odpowiadające mu pasmo położone w zakresie długości fal od $\lambda=578$ do 581nm. Pasma to można obserwować w widmach absorpcyjnych, wzbudzenia i emisji, dysponując sprzętem badawczym o odpowiedniej czułości i rozdzielczości, gdyż charakteryzuje się ono bardzo niską wartością molowego współczynnika absorpcji i natężenia emisji. Niezdegenerowane przejście ${}^5D_0-{}^7F_0$ ma szczególne znaczenie w badaniach kompleksów Eu^{3+} , zwłaszcza w roztworach. W sytuacji układu zawierającego homogeniczną populację jonów europu, w widmie wzbudzenia występuje tylko jedna linia. Pojawienie się wielokrotnych linii odnotowuje się w próbkach, które zawierają heterogeniczną populację jonów Eu^{3+} , tzn. gdy obecne są różne formy kompleksów. Każdej formie kompleksu odpowiada również inna wartość emisyjnego czasu życia. Zatem dokładna obserwacja kształtu pasma pozwala wstępnie określić, czy mamy do czynienia z jedną, czy z wieloma formami kompleksów. Z ilości maksimum obecnych w paśmie, wyznaczonych po procesie dekonwolucji pasma, można wnosić o ilości form kompleksów. Dla roztworu $[Eu(H_2O)_9]^{3+}$ w widmie wzbudzenia obserwuje się jedynie jedną linię położoną przy $\lambda=578.8$ nm [A13].

Metodę rejestracji widm wzbudzenia w zakresie niezdegenerowanego przejście ${}^5D_0-{}^7F_0$ zastosowałem w pracach [H5 i H6]. Celem zastosowania tej metody było zdefiniowanie ilości i typów form kompleksów obecnych w układzie z ligandami **L22**, **L23** i **L24**. Zarejestrowane widma wzbudzenia poddano procesowi dekonwolucji (Rys. 3.) przy pomocy programów Origin v8 lub PeakFit v4, uzyskując w ten sposób długości fal wzbudzenia, λ_{wzb} , odpowiadające poszczególnym formom kompleksów. W zarejestrowanych widmach wzbudzenia układów obserwowano batochromowe przesuwanie się maksimum sygnałów np. w układzie Eu-L22 od $\lambda=579.16$ nm (roztwór azotanu(V) europu(III)) do $\lambda=579.98$ nm, dla stosunku molowego M:L 1:2. Dla wyznaczonych wartości λ_{wzb} wykonano pomiary emisyjnych czasów życia, monitorując luminescencję przy długości fali $\lambda=615$ nm. Emisyjne czasy życia wyznaczono na podstawie dopasowania krzywych zaniku emisji do funkcji jednowykładniczej.

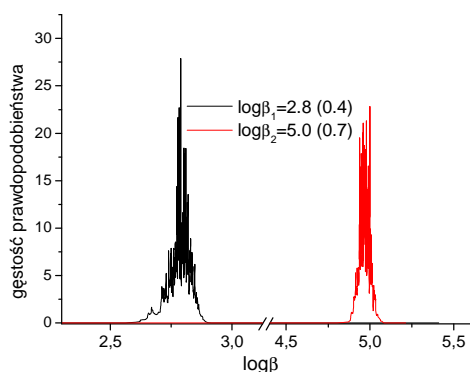


Rys.3. Widma wzbudzenia zarejestrowane w układzie Eu – L21

Otrzymane w ten sposób wartości emisyjnych czasów życia τ , pozwoliły wyznaczyć liczbę cząsteczek wody, n , skoordynowanej wewnątrzferowo z jonami Eu^{3+} . W pracy [H5] wyznaczono dodatkowo, w oparciu o zarejestrowane widma wzbudzenia, całkowitą liczbę koordynacyjną stosowanych ligandów. Przyjmując, że liczba koordynacyjna jonów Eu^{3+} jest równa 9 zaproponowano, w oparciu o wyznaczone wartości τ , obecność w roztworach następujących indywidualiów $[Eu(NO_3)_3(CH_3CN)_2(H_2O)]$, $[Eu(L22)(NO_3)_3(CH_3CN)]$, $[Eu(L22)_2(NO_3)_3(CH_3CN)]$ [H6] oraz $[Eu(L23)(NO_3)(CH_3CN)_6]^{2+}$, $[Eu(L23)_2(NO_3)_3(CH_3CN)]$, $[Eu(L23)_2(ClO_4)(CH_3CN)_6]^{2+}$, $[Eu(L24)(H_2O)_2(CH_3CN)_5]^{2+}$, $[Eu(L24)_2(H_2O)(CH_3CN)_4]^+$ i $[Eu(L24)_3(CH_3CN)_3]$ [H5].

W prowadzonych badaniach zastosowałem także techniki numeryczne. Zarejestrowane widma absorpcyjne jonów Nd^{3+} wykorzystano do komputerowej analizy danych [H3, H6]. W tym celu użyto metodę chemometryczną – komputerowo wspomaganą analizę czynnikową, program CAT^[40]. Metoda ta umożliwiła wyznaczenie form specyficjnych oraz termodynamicznych stałych tworzenia kompleksów ($\log\beta_{ML}$), zgodnie ze sposobem postępowania przedstawionym w pracy^[40]. Do analizy wybrano pasma jonów Nd^{3+} , w których obserwowano największe zmiany w czasie wprowadzania ligandów do roztworów jonów Nd^{3+} tj. przejścia ${}^4I_{9/2}-{}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ ($\lambda_{max}=581$ nm) i ${}^4I_{9/2}-{}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ($\lambda_{max}\sim 736$ nm). W oparciu o analizy min. 30 eksperymentalnych widm zarejestrowanych dla

każdego pasma w różnych warunkach eksperymentalnych, zidentyfikowano obecność form kompleksów ML i ML₂ z ligandem L21 [H6]. Odpowiednie stałe trwałości oszacowano na $\log\beta_{11}=2,6\pm 0,4$ oraz $\log\beta_{12}=4,9\pm 1$ dla przejścia



$^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ i $\log\beta_{11}=2,9\pm 0,5$ oraz $\log\beta_{12}=4,7\pm 0,6$ dla przejścia $^4I_{9/2} - ^4S_{3/2}, ^4F_{7/2}$. Analizując jednocześnie oba przejścia uzyskano wartości $\log\beta_{11}=2,8\pm 0,4$ oraz $\log\beta_{12}=5,0\pm 0,7$ (Rys. 4). Prawdopodobieństwo występowania warunkowych stałych tworzenia form kompleksów Nd³⁺ z ligandem L11 wyznaczyłem również w pracy [H3]. Uzyskane wyniki eksperymentalne były zgodne z dwoma różnymi układami: z układem pojedynczym ($\log\beta_{11}=2,8\pm 0,11$) i alternatywnie z układem podwójnym, któremu odpowiadały wartości $\log\beta_{11}=3,7\pm 0,35$ i $\log\beta_{12}=5,2\pm 0,8$.

Rys.4. Rozkład wartości $\log \beta$ uzyskany przy pomocy programu TB-CAT w układzie Nd-L21

W badaniach związków lantanowców w roztworach duże znaczenie ma określenie stopnia ich asocjacji. Jako metodę badawczą, pomagającą rozwiązać to zadanie w układzie Ln/kwas fenylofosfonowy [H3], zastosowałem pomiary międzycząsteczkowego przenoszenia energii^[41]. Sama metoda jest ograniczona do stosowania jonów Ln³⁺, które charakteryzują się dobrymi właściwościami emisyjnymi oraz odpowiednio długimi czasami życia, co w rzeczywistości sprowadza się do stosowania jonów Tb³⁺ i Eu³⁺.

Zbadano przenoszenie energii pomiędzy kompleksami Tb³⁺ (pełniącymi rolę donora energii) a kompleksami europu (akceptorami tej energii). Wygaszanie emisji i skracanie czasów życia donora przez cząsteczki akceptora, opisują równania Sterna-Volmera. Procesy te mogą przebiegać według następujących mechanizmów:

- ⇒ dynamicznego (donor i akceptor nie są związane, wymagane są zderzenia między cząsteczkami donora i akceptora); w tych warunkach cząsteczka jest monomeryczna ($K_{sv}^{\phi} = K_{sv}^{\tau}$),
- ⇒ statycznego (donor i akceptor są związane stanowiąc element struktury asocjatu); w tych warunkach obserwuje się tylko obniżenie natężenia emisji donora $K_{sv}^{\phi} > 0$, $K_{sv}^{\tau} = 0$.

W przeprowadzonych badaniach nad układem Ln-L18 osiągnięto wartość stałej Sterna-Volmera $K_{sv}^{\phi} = 11882$.

W warunkach prowadzonego eksperymentu nie obserwowano skracania czasów życia emisji donora ($\tau = 1.060 - 1.034$ ms), co odpowiadało stałej $K_{sv}^{\tau} = 0$. Taka sytuacja jest zgodna z mechanizmem statycznym i jednocześnie wskazywała na obecność w roztworze zasocjowanych form kompleksów jonów Ln³⁺.

W pracy [H3] wykazałem, że w układzie Eu/Tb-L18 obserwowany wzrost natężenia emisji jonów Ln³⁺ jest wynikiem przeniesienia energii z poziomu trypletowego liganda do poziomów emisyjnych obu jonów. Rozszerzając prowadzone prace z udziałem tego liganda zbadalem jego wpływ na emisję jonów Ce³⁺, która jest wynikiem przejść d-f-elektronowych z dozwolonego najniższego poziomu wzbudzonego 2D do dwóch składowych poziomów podstawowego $^2F_{7/2}$ i $^2F_{5/2}$. Wymienionym przejściom odpowiadają pasma leżące przy około 350 i 370nm, widoczne wyraźnie po zastosowaniu procedury dekonwolucji zarejestrowanych widm emisyjnych. Z analizy dostępnej literatury wynikało, że emisja tego jonu zależy od stosowanego liganda a jej wzrost był odnotowywany w sytuacjach stosowania fosforowych analogów kwasów aminopolikarboksyliwych^[42, 43]. Wpisując się w nurt tych badań zarejestrowałem widma emisji jonu ceru w obecności, jako ligandów, N,N-bis(carboksymetylo)glicyny, N,N-bis(fosfonometylo)glicyny i kwasu fenylofosfonowego oraz wyznaczając wartości stałych wygaszania Sterna-Volmera, które przyjęły następujące wartości: $3,99 \cdot 10^5$ (N,N-bis(carboksymetylo)glicyna), $5,56 \cdot 10^4$ (N,N-bis(fosfonometylo)glicyna) i $1,28 \cdot 10^3$ (kwas fenylofosfonowy) [A50]. Otrzymane rezultaty pokazały z jednej strony, że najbardziej wydajnym wygaszczaczem emisji jonów Ce³⁺ jest N,N-bis(carboksymetylo)glicyna (ligand zawiera 3 grupy karboksylowe w cząsteczce), a z drugiej, że za obserwowane wygaszanie emisji są odpowiedzialne nie tylko grupy COOH obecne w cząsteczce liganda, ale również jego budowa. Kwas fenylofosfonowy mimo, że nie zawiera w swojej budowie grup karboksylowych powodował iż w jego obecności obniżało się natężenie emisji ceru. Stwierdziłem, że przyczyną wygaszania emisji jonu lantanowca przez cząsteczki liganda było przenoszenie energii typu metal-ligand. Sytuacja taka ma miejsce wówczas, gdy poziomy trypletowy liganda położone są energetycznie blisko poziomu emisyjnego jonu lantanowca ($\lambda_{wzb}Ce^{3+}=254nm$, λ_{wzb} układu TbL18=264nm [H4]).

Z zagadnieniem wzrostu wartości natężenia emisji kompleksów jonów Ln³⁺ związane jest także zjawisko koluminescencji, polegające na wprowadzeniu do układów zawierających emisyjne jony Ln³⁺ (Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) takich jonów jak La³⁺, Gd³⁺ czy Lu³⁺. Zaobserwowałem, że obecność jonów La³⁺ lub Gd³⁺ wpływała na wzrost

natężeń emisji jonów europu i terbu z ligandami **L18** i **L21** [A54]. Dodatek jonów La^{3+} do układu **Tb-L18** powodował dwukrotny wzrost natężenia emisji jonów Tb^{3+} . Optymalne wartości natężenia emisji obserwowano dla stężenia jonów Gd/La 10-krotnie wyższego od stężeń jonów Eu/Tb. Obserwowany wzrost natężenia emisji był wynikiem dwóch jednocześnie występujących procesów. Wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia energii od ligandów **L18** i **L21**, które wzbudzały jony Eu^{3+} i Tb^{3+} do poziomów emisyjnych $^5\text{D}_0$ i $^5\text{D}_4$ (w kompleksach jonów La^{3+} i Gd^{3+} taki proces nie jest możliwy) i międzycząsteczkowego przeniesienia energii pomiędzy nieemitującym kompleksem donora tj. kompleksu La^{3+} lub Gd^{3+} a emitującym kompleksem akceptora (Eu^{3+} , Tb^{3+}). Ponieważ stężenie kompleksu donora było znacznie większe niż kompleksu akceptora kompleksy donora stanowiły osłonę izolującą. W tych warunkach każda cząsteczka akceptora była szczelnie otoczana przez kilka cząsteczek donora zabezpieczając kompleks akceptora przed oddziaływaniem z cząsteczkami rozpuszczalnika i w efekcie przed stratą energii.

3.3.2. Badania w fazie stałej

Drugim nurtem prowadzonych przeze mnie prac były badania nad otrzymanymi kompleksami w fazie stałej. Przeprowadzone badania dotyczyły kompleksów jonów Ln^{3+} [**H2**, **H4**, **H5**, **H6**, **H10** i **H11**] jonów uranylu(VI) [**H7**, **H8**, **H9**, **H10** i **H11**] oraz wybranych jonów metali d -elektronowych [**H10**, **H11** i **H12**]. Mimo, że dotychczas otrzymano wiele kompleksów z udziałem N-tlenków, to jednak odnotowano ich niewiele z udziałem jonów UO_2^{2+} [44-47]. Chcąc nieco wypełnić tę lukę podjąłem badania nad syntezą i spektroskopową charakterystyką nowych kompleksów jonu uranylu, między innymi z N-tlenkami 2,2'-bipirydyny i chinoliny. Zainteresowałem się również polimerami koordynacyjnymi tj. związkami koordynacyjnymi o charakterze jedno- lub wielowymiarowych sieci. Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych polimerów jest ważne nie tylko ze względu na ich różnorodne struktury, ale także ze względu na liczne zastosowania nowych funkcjonalizowanych materiałów między innymi w katalizie, optyce nieliniowej, luminescencji, chemii materiałowej czy magnetochemii. W syntezie polimerów koordynacyjnych ważną rolę odgrywają ligandy. Wielokleszczowe pirydynowe i pirydynokarboksylowe ligandy umożliwiają tworzenie struktur rozbudowujących się w różnych kierunkach (różne położenie atomów azotu i grup karboksylowych w ligandzie). Stąd moje zainteresowania N-tlenkowymi kwasami pirydynokarboksylowymi i pochodnymi N,N'-bipirydyny jako potencjalnymi ligandami w syntezie polimerów koordynacyjnych.

W zakresie badań przeprowadzono:

- ✦ syntezę kompleksów w warunkach normalnych i hydrotermalnych. Syntezę hydrotermalną wykonałem w reaktorze Ertec Magnum II.
- ✦ analizę elementarną, technikę analityczną stosowaną do ustalania składu pierwiastkowego związków (C, H, N, S). Wyniki analizy nie informują o strukturze związku a jedynie o procentowej zawartości w/w pierwiastków. Badania wykonano na aparacie typu Vario EL III,
- ✦ analizę termogravimetryczną, metodę analityczną związaną z pomiarem zmian masy substancji w funkcji zmiany temperatury. Zmiana masy dokonuje się wskutek wydzielania się produktów lotnych, powstających w trakcie ogrzewania i rozkładu analizowanej próbki. Analiza ta pozwalała określić stabilność termiczną otrzymanych kompleksów, jak również potwierdzała lub wykluczała obecność w strukturach kompleksów cząsteczek rozpuszczalników.

Przeprowadzono analizy przy użyciu termoanalizatora typu Setsys 1200 firmy Setaram,

- ✦ spektrofotometrię w podczerwieni, metodę wykorzystującą absorpcję promieniowania podczerwonego (IR), która pozwala ustalić rodzaj grup funkcyjnych znajdujących się w związku i wskazać, które z tych grup uczestniczą np. w tworzeniu wiązań z jonami metali.

Widma IR zarejestrowano wykorzystując spektrofotometr FT-IR Bruker IFS 66v/SK,

- ✦ spektroskopię NMR, technikę wykorzystywaną do badania konformacji molekuł i miejsc koordynacji poprzez mierzenie przesunięcia chemicznego i poszerzenia sygnałów wywoływanych przez jony lantanowców^[48]. Ze względu na wielkość przesunięć i efekty poszerzenia sygnałów jąder ligandów jony Ln^{3+} można podzielić na:

- kationy diamagnetyczne (La^{3+} , Lu^{3+}), które praktycznie nie wpływają na przesunięcia i poszerzenia sygnałów badanych cząsteczek, chemiczne przesunięcia sygnałów diamagnetycznych kompleksów są wywołane tylko kompleksowaniem,
- kationy paramagnetyczne (pozostałe jony Ln^{3+}) powodujące zmiany w przesunięciu chemicznym i poszerzeniu linii,

Widma NMR zarejestrowano posługując się spektrofotometrem Varian Merkury 300.

- ✦ spektrometrię mas, tj. analizę związaną z pomiarem stosunku masy m do ładunku jonu molekularnego z.

Cząsteczki badanego związku są jonizowane a analizie podlegają uzyskane jony, tworzące widmo $m=f(z)$. Jako metodę jonizacji stosowano elektrorozpylanie (ES-MS). Technika tą zastosowano do potwierdzenia prawidłowości zaproponowanych wzorów określających skład otrzymanych kompleksów. Widma spektroskopii masowej uzyskano stosując chromatograf Waters HPLC/MS.

☞ analizę rentgenostrukturalną monokryształów kompleksów.

Wniosków o typie koordynacji ligandów z jonami Ln^{3+} w roztworze nie można przenosić na kompleksy stałe. Mogą one bowiem wykazywać zupełnie inny skład i typ koordynacji niż ten sam metal i ten sam ligand w roztworze. W celu porównania sposobu koordynacji N-tlenku kwasu nikotynowego, **L2**, w roztworze i w ciele stałym otrzymałem stały kompleks tego liganda z jonami Eu^{3+} oraz zarejestrowałem widma obu składników w podczerwieni. Technika ta pozwalała, jak nadmieniono wcześniej, obserwować zmiany w strukturze elektronowej tych fragmentów liganda, które uczestniczyły w koordynacji. Udział grupy funkcyjnej w koordynowaniu jonu metalu w porównaniu z ligandem ujawnia się przesunięciem jej charakterystycznej częstości drgań w kierunku niższych liczb falowych. W roztworze obserwowano tworzenie się formy ML_2 kompleksu, natomiast w postaci stałej – formy ML_3 [**H1**, **H2**].

Podczas analizy widm IR główną uwagę skupiono na pasmach związanych z grupami N-O, P=O i COOH obecnymi w strukturach ligandów, jak również na pasmach związanych z obecnością odpowiednich przeciwjonów takich jak ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- .

Analiza widm IR wykazała, że pasmo N-tlenku kwasu nikotynowego położone przy około 1281cm^{-1} , będące wynikiem drgań rozciągających grupy N-O, νNO , badane w pastylkach KBr, ulegało przesunięciu do około 1222cm^{-1} w widmie kompleksu europu [**H2**]. To obniżanie się wartości liczb falowych drgania νNO w kompleksach, w porównaniu z położeniem sygnałów w ligandach N-tlenkowych, obserwowano także w pozostałych otrzymanych kompleksach [**H2**, **H8**, **H9**, **H10**, **H11**, **H12**] (Tabela 4). Sytuację odmienną zanotowano jedynie w kompleksach jonów europu i uranylu z N-tlenkiem chinoliny (**L15**). Drgania νNO , obserwowane w tych układach charakteryzowały się taką samą częstością jak te w wolnym ligandzie lub występowało ich przesunięcie o $1\div 7\text{cm}^{-1}$ w stronę wyższych częstości. Zjawisko to było konsekwencją braku zmian energii wiązania azot-tlen podczas powstawania kompleksów. Podobny efekt zaobserwował Nelson^[49] w kompleksach 4-podstawionych N-tlenków chinoliny. W zarejestrowanych widmach IR N-tlenku kwasu nikotynowego i innych pochodnych kwasowych występowały pasma absorpcji grupy COOH zlokalizowane przy około 1700cm^{-1} . Przy przejściu kwasów w kompleksy pasma te zanikały, a w ich miejsce powstawały pasma asymetrycznych i symetrycznych drgań walencyjnych anionu karboksylowego, COO^- , położone odpowiednio przy ~ 1650 i 1360cm^{-1} . Rozsuniecie pasm absorpcji asymetrycznych i symetrycznych drgań grupy COO^- ($\Delta\nu$) mieszczące się w zakresie od 234 do 293cm^{-1} wskazywało, zgodnie z kryterium spektroskopowym^[50], na jednofunkcyjny charakter grupy COO^- w otrzymanych kompleksach [**H1**, **H10-H12**]. Wśród badanych związków tylko w dwóch przypadkach stwierdzono inne zachowanie się grupy COOH. W kompleksie $[\text{UO}_2(\text{L15})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ obserwowano obecność pasm νCOO^- przy 1553 i 1431cm^{-1} , co z wartością $\Delta\nu=122\text{cm}^{-1}$, wskazywało na dwufunkcyjny charakter grupy COO^- w kompleksie [**H11**]. Jeszcze inną sytuację odnotowano w kompleksie $[\text{Pr}(\text{L24})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ [**H5**]. W cząsteczce liganda pasma grupy COOH położone przy 1730cm^{-1} i grupy OH przy 2654cm^{-1} w kompleksach występowały przy 1715 i 2644cm^{-1} . Obserwowane efekty były wynikiem koordynacji jonu Pr^{3+} przez grupę C=O z COOH i braku dysocjacji grupy karboksylowej.

W rejonie spektralnym $1250\text{-}950\text{cm}^{-1}$ w widmach IR występują pasma związane z drganiami P=O i P-OH. W kompleksach Eu^{3+} z kwasem fenylofosfonowym (**L18**) [**H4**] oraz UO_2^{2+} z kwasem fenylofosfonowym, difenylofosfinowym (**L19**) i fosforanem difenyłu [**H7**] w widmach IR nie stwierdzono przesunięć pasm νPO , co wykluczało udział tej grupy w tworzeniu wiązań z jonami metali. Obserwowany natomiast zanik pasm $\nu\text{P-OH}$ i powstawanie pasm $\nu\text{P-OM}$ dowodziło udziału tej grupy w reakcjach kompleksowania. W przypadku kompleksów ligandów **L21-L24** z jonami Ln^{3+} wykazano, że w tworzeniu wiązań z kationami uczestniczą atomy tlenu z grupy P=O. Wskazują na to położenia drgań rozciągających P=O, νPO , w widmach IR kompleksów w stosunku do ich pierwotnego położenia w widmach czystych ligandów [**H5**, **H6**]. W oparciu o analizę widm IR kompleksów ligandów **L21** i **L22** [**H6**] stwierdzono także, że obecna w nich grupa C=O nie bierze udziału w koordynacji do jonów Ln^{3+} .

Biorąc pod uwagę zarejestrowane widma IR i kryteria spektroskopowe^[50] dokonałem również analizy wpływu obecnych w kompleksach przeciwjonów (ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) na strukturę tworzących się kompleksów. Badania udokumentowały obecność dwufunkcyjnych jonów NO_3^- ($\Delta\nu \geq 200\text{cm}^{-1}$) w kompleksach opisanych w pracach **H5**, **H6**, **H11** i **H12** oraz jednofunkcyjnych ($\Delta\nu \sim 100\text{cm}^{-1}$) opisanych w pracach **H8**, **H9** i **H11**. Występowanie pasm w rejonach $1200\text{-}960$ i $650\text{-}600\text{cm}^{-1}$ wskazywało na uczestniczące w koordynacji jony SO_4^{2-} [**H8**, **H9**, **H11**] natomiast pochodzące od jonów ClO_4^- pasma położone przy około 1100 , 940 i 640cm^{-1} na ich niewiążący charakter.

Wykorzystując inne techniki badawcze rozszerzono bądź potwierdzono rezultaty badań osiągnięte przy użyciu analizy widm IR. Wynikami analizy masowej i metody termogravimetrycznej utwierdziłem się w przekonaniu o poprawności zaproponowanych form kompleksów oraz o otrzymaniu części kompleksów w formie bezwodnej [**H4**, **H7**].

W przypadkach, gdy analiza widm IR identyfikowała obecność cząsteczek wody w strukturach otrzymanych związków, analiza termogravimetryczna umożliwiała identyfikację liczb i naturę cząsteczek wody (hydratacyjnej i/lub koordynacyjnej) [**H7**, **H8**, **H10**, **H11**]. Stosując tą metodę stwierdzono także, że struktura ligandów odzwierciedlała temperaturę rozkładu bezwodnych kompleksów jonu uranylowego z organicznymi pochodnymi kwasu fosforowego (**L18-L20**, **H7**). Takie czynniki, jak bezpośrednie wiązania P-C_{Ar} oraz ilość tych wiązań obecnych w cząsteczkach ligandów podwyższały termiczną stabilność kompleksów, która zmieniała się w następujący sposób **L20** < **L18** < **L19**.

Poprzez porównanie widm ^{13}C NMR i ^{31}P NMR ligandów i kompleksów jonów La^{3+} i Pr^{3+} z ligandami **L21**, **L23** i **L24**, w roztworach CD_3OD i CD_3CN , uzyskano informacje dotyczące sposobu koordynacji jonów lantanowców z badanymi ligandami [**H5**, **H6**]. W widmach ^{13}C NMR obserwowałem sygnały pochodzące od wszystkich atomów węgla, przy czym występowały przesunięcia sygnałów pochodzących jedynie od atomów węgla bezpośrednio związanych z atomami fosforu $\delta(\text{CH}_2\text{-P})$ [**H6**] (Tabela 5). W widmach ^{31}P NMR obserwowano pojedyncze sygnały związane z atomami fosforu, w których paramagnetyczny jon Pr^{3+} powodował silniejsze przesunięcia sygnału niż diamagnetyczny jon La^{3+} [**H5**]. Zmiany położenia sygnałów w układach z jonami Ln^{3+} względem ligandów dowodziły zaangażowania grupy P=O w wiązanie z jonami Ln^{3+} i jednocześnie potwierdzały rezultaty analizy IR.

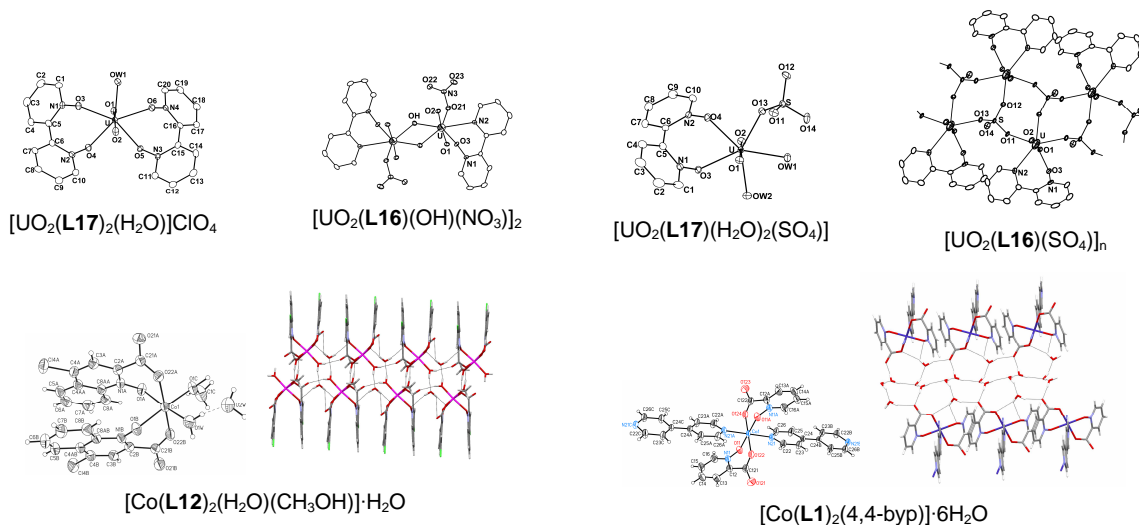
W prowadzonych badaniach do analizy struktur otrzymanych kompleksów wykorzystałem także metodę rentgenostrukturalną, rozwiązując struktury krystalograficzne 8 kompleksów (Rys. 5). Cztery rozwiązane struktury dotyczyły kompleksów jonów uranu z mono- i N,N'-ditlenkiem 2,2'-bipirydyny w obecności anionów ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} tj. $[\text{UO}_2(\text{L17})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$, $[\text{UO}_2(\text{L17})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$, $[\text{UO}_2(\text{L16})(\text{SO}_4)]_n$ i $[\text{UO}_2(\text{L16})(\text{OH})(\text{NO}_3)]_2$ [**H8**, **H9**]. Wyznaczona liczba koordynacyjna uranu we wszystkich kompleksach była równa i wynosiła 7. Struktura krystalograficzna potwierdziła, między innymi, jonowy charakter anionu ClO_4^- w kompleksie z N,N'-ditlenkiem 2,2'-bipirydyny (**L17**). Oprócz dwóch cząsteczek liganda, z atomem uranu skoordynowana jest także jedna cząsteczka wody.

Tabela 5. Przesunięcia chemiczne atomów węgla i fosforu w widmach ^{13}C NMR i ^{31}P NMR

Sygnał	Układ							
	L21	La-L21	L23	La-L23	Pr-L23	L24	La-L24	Pr-L24
$\delta(^{13}\text{CH}_2\text{-P})$	42,15; 43,86	58,34	33,6	33,1	35,5	34,3	33,1	33,2
$\delta(^{31}\text{P})$	20,87	21,32	27,3	26,8	75,0	22,4	22,1	72,7

Dla ligandów **L16** i **L17**, w obecności anionów SO_4^{2-} , uzyskano kompleksy, w których anion siarczanowy(VI) wiązany był w różny sposób z centralnym atomem metalu. W kompleksie $[\text{UO}_2(\text{L17})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$ uranyl jest koordynowany przez jedną cząsteczkę liganda, dwie cząsteczki wody i przez jednofunkcyjny anion siarczanowy(VI). W odróżnieniu od kompleksu z ligandem **L17**, który jest monomerem, kompleks z ligandem **L16** okazał się być polimerem, w którym anion SO_4^{2-} , za pomocą trzech z czterech atomów tlenu, łączy się z trzema sąsiadującymi atomami uranu. Te zidentyfikowane, odmienne sposoby koordynacji jonu SO_4^{2-} były przyczyną różnych położenia pasm siarczanowch(VI) w widmach IR kompleksów (Tabela 4). W kolejnej rozwiązanej strukturze stwierdzono obecność dimerycznego kompleksu. Atomy uranu w strukturze kompleksu łączą się między sobą za pomocą grup OH. Jest to pierwsza struktura w tej grupie związków, w której badaniami rentgenostrukturalnymi potwierdzono tylko

jednofunkcyjny charakter anionu NO_3^- , którego obecność postulowano w czasie analizy widma IR kompleksu.



Rys. 5. Struktury krystalograficzne kompleksów jonów uranylu i kobaltu

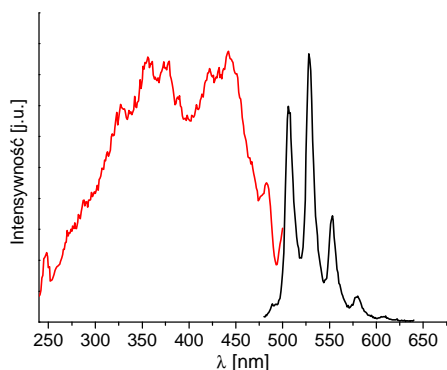
Z N-tlenkiem kwasu chinolino-4-chloro-2-karboksylowego (**L12**) otrzymano izostrukuralne kompleksy manganu, kobaltu i cynku [**H10**], w których jony metalu są koordynowane przez sześć atomów tlenu tworzących nieznacznie zniekształcone ośmiościany. Każda cząsteczka liganda dostarcza po dwa atomy tlenu: jeden z grupy N-tlenkowej i jeden z grupy karboksylowej. Koordynacja jest uzupełniana przez atomy tlenu pochodzące od obecnych cząsteczek rozpuszczalników. Występowanie struktury ośmiościanu potwierdzone zostało również metodą EPR, którą badano kompleks manganu. Jej obecność była identyfikowana wartością *g* czynnika Laudego ($g_{\text{kom}} = 2.0250$). Obserwowana sieć wiązań wodorowych w kompleksie, tworzona przez swobodne cząsteczki wody oraz przez atomy tlenu z grupy karboksylowej i ze skoordynowanych cząsteczek rozpuszczalników, przekształca monomeryczną strukturę w jednowymiarowy polimer koordynacyjny.

Strukturę polimeru koordynacyjnego zidentyfikowano również dla kompleksu kobaltu z N-tlenkiem kwasu pikolinowego i 4,4'-bipirydyną, otrzymanego w warunkach normalnych [**H12**]. Każdy atom kobaltu w strukturze jest koordynowany przez dwa atomy azotu z dwóch różnych cząsteczek 4,4'-bipirydyny i przez cztery atomy tlenu z dwóch cząsteczek liganda N-tlenkowego. Rozbudowana sieć wiązań wodorowych, z udziałem trzech różnych cząsteczek wody, łączy jednowymiarowe łańcuchy w trójwymiarową strukturę krystaliczną. W warunkach hydrotermalnych otrzymano natomiast kompleksy N-tlenku kwasu nikotynowego i izonikotynowego wraz z 4,4'-bipirydyną, w strukturach których stwierdzono również obecność jonów NO_3^- .

W prowadzonych badaniach sporo uwagi poświęciłem właściwościom spektroskopowym otrzymanych związków, w tym właściwościom luminescencyjnym, które są związane z obecnością jonów pierwiastków *f*-elektronowych, w tym również jonów UO_2^{2+} . Emisja zielonego światła przez związki uranylu znana jest od pierwszej połowy XX wieku. W widmie emisyjnym uranylu występuje 6 pasm, które położone są w zakresie 450-620nm. Obserwowane pasma są wynikiem przejść promienistych dokonujących się z dwóch trypletowych stanów wzbudzonych T_1 i T_0 . Natomiast widmo absorpcyjne jonu uranylu, w przedziale spektralnym 490-180nm składa się z 24 pasm, dla których wartości molowych współczynników absorpcji zmieniają się od ~ 0.14 do ~ 5400 [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

Właściwości emisyjne kompleksów UO_2^{2+} przedstawiłem w pracach **H7-H9**. Stosowane w badaniach emisyjnych długości fal wzbudzenia $\lambda_{\text{wzb}}=337$, 350 i $\lambda=450\text{nm}$ były większe niż długości fal, przy których obserwowano maksymalną absorbancję ligandów w roztworach. Stwierdziłem, że w takich warunkach nie następował proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia energii od badanych ligandów do jonów uranylu, a obserwowana emisja była wynikiem bezpośredniego wzbudzenia UO_2^{2+} . Emisję o niskich wartościach natężeń charakterystycznych pasm zarejestrowano dla układów UO_2^{2+} :**L18**, UO_2^{2+} :**L19** i UO_2^{2+} :**L20** [**H7**]. Wyraźne i wzajemnie rozdzielone pasma emisyjne obserwowano natomiast w kompleksach z ligandami **L16** i **L17** (Rys. 6, Tabela 6) [**H8**, **H9**].

Przedstawione w Tabeli 6 położenia pasm emisyjnych, dla otrzymanych kompleksów z N-tlenkami 2,2'-bipirydyny, są różne. Na tej podstawie wnosiłem, że najbliższe otoczenia koordynacyjne uranu(VI) w otrzymanych kompleksach są różne, uwzględniając liczbę i typ obecnych molekuł (ligandy, woda, aniony). Zatem wyniki analizy emisyjnej



okazały się być zbieżnymi z wcześniej prezentowanymi rezultatami. Bazując na zarejestrowanych widmach emisyjnych kompleksów uranylowych wyznaczono luminescencyjne czasy życia τ jonu uranylu. Źródło wzbudzenia stanowił laser azotowy generujący wiązkę o długości fali $\lambda=337.1\text{nm}$, a rejestracji emisyjnych czasów życia dokonano przy pomocy oscyloskopu TDS 2028B firmy Tektronix, po wcześniejszym przejściu sygnału przez filtry (SiF 510 lub SiF 535, VEB Carl Zeiss Jena). Kalibrację systemu pomiarowego przeprowadzono dokonując pomiarów czasów życia $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w wyniku uśrednienia 128 krzywych zaniku luminescencji [H7].

Rys. 6. Widmo wzbudzenia i emisji kompleksu $[\text{UO}_2(\text{L17})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ [H8]

Tabela 6. Dane luminescencyjne kompleksów uranylu z ligandami L16 i L17

Kompleks	Pasma emisyjne [nm]	τ [μs]	ϕ
$[\text{UO}_2(\text{L16})(\text{SO}_4)]_n$	485, 498, 520, 545, 571	1,31, 57,53	0,19
$[\text{UO}_2(\text{L16})(\text{OH})(\text{NO}_3)_2]$	506, 528, 551, 578	1,67, 51,54	0,13
$[\text{UO}_2(\text{L17})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	489, 506, 528, 553, 578	2,65, 75,67	0,75
$[\text{UO}_2(\text{L17})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$	486, 502, 523, 547, 572	1,55, 41,33	0,24
$[\text{UO}_2(\text{L17})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	513, 533, 556, 580	1,16, 59,21	0,26

Najdłuższy czas życia uranylu równy $75,57\mu\text{s}$ wyznaczono w przypadku kompleksu $[\text{UO}_2(\text{L17})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$, w którym sferę wewnętrzną jonu uranylowego stanowiły jedynie cząsteczki liganda i wody (czasy życia na poziomie $\sim 2\mu\text{s}$ są prawdopodobnie związane z rozproszeniem światła na powierzchni stałych próbek). Dla pełnej charakterystyki emisyjnej otrzymanych kompleksów wyznaczono ich wydajności kwantowe emisji ϕ , w oparciu o wzór^[51]

$$\phi = \frac{E}{(R_{st} - R_{kom})} \quad (6)$$

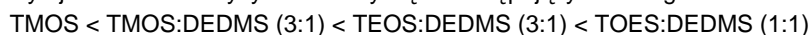
gdzie:

E – uśredniona wartość pola powierzchni pod krzywą emisji, pochodząca od badanej próbki,

R_{st} , R_{kom} – uśrednione wartości pola powierzchni pod krzywymi emisyjnymi, pochodzącymi od światła rozproszonego wzorca i próbki; standard - KBr (KCl, Na_2SO_4)

Podobnie jak przy czasach życia luminescencji, najwyższą wartość wydajności kwantowej emisji równą $\phi=0,75$ obserwowano w kompleksie $[\text{UO}_2(\text{L17})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$.

Zbadałem również właściwości emisyjne jonów UO_2^{2+} osadzonych w matrycach krzemianowych metodą zol-żel [H9]. Do tego celu wykorzystano kompleks charakteryzujący się najlepszymi właściwościami emisyjnymi - $[\text{UO}_2(\text{L17})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$. Jako prekursorów matryc użyto tetrametoksyilanu (TMOS), tetraetoksyilanu (TEOS) i dietoksydimetylosilanu (DEDMS). Zaobserwowano, że natężenia emisji i emisyjne czasy życia jonu uranylowego zależały od budowy użytej do badań matrycy i zmieniły się w następującym szeregu:



Poprzez modyfikację grupami alkilowymi matryc krzemianowych obniża się w matrycach stężenie grup OH, wygaszaczy emisji jonów *f*-elektronowych^[52]. Nieznaczny wzrost natężenia emisji osiągnięto również w wyniku ogrzewania matryc z osadzonymi kompleksami. Podczas tego procesu z por matryc następowało usuwanie cząsteczek rozpuszczalników (wody, metanolu), wygaszaczy emisji.

Podobnym badaniom emisyjnym poddano otrzymane kompleksy jonów Eu^{3+} i UO_2^{2+} z N-tlenkiem kwasu chinolino-4-chloro-2-karboksylowego (L12) [H11]. Stwierdziłem brak występowania emisji pochodzącej od obecnych w kompleksach jonów metali. Przyczynę tego efektu zacząłem upatrywać w obecności anionów Cl^- , w pozycji 4 liganda, ze względu na wcześniej obserwowane obniżanie się wartości natężenia emisji jonu europu w roztworze

kompleksu z ligandem **L7** [H1]. Jednakże otrzymany i zbadany emisyjnie kompleks z ligandem **L13** spowodował odrzucenie hipotezy o odpowiedzialności anionu chlorkowego za brak emisji kompleksów europu. Obecność podstawnika $-\text{OCH}_3$ w pozycji 4 również nie poprawiła właściwości emisyjnych jonu Eu^{3+} w tym kompleksie. Dopiero otrzymanie kompleksów z ligandami **L14** i **L15** całkowicie wyjaśniło to zagadnienie. Obserwowano niskie natężenie emisji jonów europu dla kompleksu z N-tlenkiem chinoliny (**L15**), natomiast wysokie wartości natężenia emisji dla kompleksu z N-tlenkiem 4-chloro-2,6-dimetylopirydyny. Za przyczynę tego zjawiska przyjęto emisję pochodzącą z ligandów chinolinowych. Obserwowano bowiem, wraz ze wzrostem w strukturach kompleksów ilości ligandów z grupy N-tlenków chinoliny, wzrost natężenia emisji w zakresie 400-480nm, tj. w zakresie, w którym nie występują pasma emisyjne jonów Eu^{3+} i UO_2^{2+} . Wniosek ten potwierdza stwierdzony brak takiego pasma w kompleksie z ligandem **L14**, dla którego oprócz charakterystycznej emisji z poziomu $^5\text{D}_0$ do składowych $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$ i $^7\text{F}_2$ obserwowano słabą, rzadko spotykaną emisję z poziomu $^5\text{D}_1$: $\lambda=526$ ($^5\text{D}_1-^7\text{F}_0$), $\lambda=537$ ($^5\text{D}_1-^7\text{F}_1$) i $\lambda=558\text{nm}$ ($^5\text{D}_1-^7\text{F}_2$). Obecność pojedynczego pasma w zakresie przejścia $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ identyfikowało dodatkowo obecność tylko jednego otoczenia jonu europu w otrzymanym kompleksie.

Wyniki badań własnych dotyczących kompleksów jonów metali z heterocyklicznymi N-tlenkami na tle wyników zamieszczonych w literaturze przedstawiłem w opublikowanej w 2011 roku pracy przeglądowej [H13].

3.4. Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań zaliczam przedstawienie atrakcyjności stosowanych ligandów do otrzymywania nowych kompleksów jonów metali *f*-elektronowych charakteryzujących się w większości przypadków dobrymi właściwościami emisyjnymi poprzez :

⇒ zbadanie kompleksów europu i terbu z szeroką grupą N-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych oraz wykazanie, że w tworzeniu się kompleksów z tymi ligandami ważną rolę odgrywają obecne w pierścieniu aromatycznym podstawniki tworzące przeszkody przestrzenne, jak i wielkości tworzącego się pierścienia chelatującego,

⇒ ukazanie roli rozpuszczalników, pH i obecnych przeciwjonów w kreowaniu właściwości spektroskopowych układów (właściwości absorpcyjnych i emisyjnych),

⇒ wyznaczenie, w oparciu o analizę czynnikową wspomaganą komputerowo (program CAT), na podstawie analizy widm absorpcji jonu Nd^{3+} w zakresie przejścia nadczułego $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ w układach z N-tlenkiem kwasu pirydyno-2,4-dikarboksylowego oraz z estrem dietylowym kwasu (2-oksopropyl)fosfonowego termodynamicznych stałych tworzenia kompleksów w roztworach (wodnym i acetonitrylowym),

⇒ wykazanie, poprzez zbadanie procesów przekazywania energii w układzie Tb-**L18**-Eu, że w roztworze tworzą się zasocjowane formy kompleksów Ln^{3+} -**L18** oraz odkrycie występowania w tym układzie efektu koluminescencji,

⇒ pokazanie, że kompleksy Tb^{3+} z ligandami organicznych związków fosforu charakteryzują się lepszymi właściwościami emisyjnymi niż analogi europowe,

⇒ wyjaśnienie wpływu budowy liganda fosforowego na emisję jonu UO_2^{2+} i termiczną stabilność jego kompleksów,

⇒ zsyntetyzowanie nowych kompleksów jonu UO_2^{2+} z N-tlenkiem- i N,N'-ditenkiem 2,2'-bipirydyny oraz rozwiązanie ich struktur krystalograficznych; wskazanie roli obecnych przeciwjonów w tworzenie się struktur kompleksów i ich spektroskopowe właściwości; zidentyfikowanie występowania w strukturze UO_2^{2+} :**L16** nieopisanego do tej pory w tych związkach, jednofunkcyjnego charakteru jonu NO_3^- ,

⇒ stwierdzenie, że matryce krzemianowe uzyskane metodą zol-żel mogą być wykorzystywane, jako nośniki w badaniach emisyjnych kompleksów UO_2^{2+} ,

⇒ syntezę nowych kompleksów N-tlenku kwasu 4-chloro-chinolino-2-karboksylowego oraz wskazanie, że przyczyną braku emisji jonów uranylu i europu w kompleksach z N-tlenkami chinoliny jest emisja samych ligandów, a nie obecność w strukturze liganda anionu chlorkowego,

⇒ otrzymanie metodą syntezy hydrotermalnej kompleksów kobaltu z N-tlenkami kwasu nikotynowego i izonikotynowego w obecności 4,4'-bipirydyny.

Literatura

- [1] E. Ochiai, *Aromatic Amine Oxides*, Elsevier, 1967.
- [2] J.A.Pool, B.L.Scott, J.L.Kiplinger, *J.Am.Chem.Soc.* 127 (2005) 1338.
- [3] M.Stevevs, C.Pannecouque, E. de Clercg, J.Balzarini, *Biochem. Pharmacol.* 71 (2006) 1122.
- [4] K.M.Sung, R.H.Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1931.
- [5] C.R.J.Lepage, L.Mihichuk, D.G.Lee, *Can. J. Chem.* 81 (2003) 75.
- [6] G.Chelucci, G.Murineddu, G.A.Pinn, *Tetrahedron: Asymmetry*, 15 (2004) 1373.
- [7] A.V.Malkov, M.Bell, F.Casteliuzzo, P.Kocovsky, *Org. Lett.* 7 (2005) 3219.
- [8] R.I.Kureshy, I.Ahmad, N.H.Khan, S.H.R.Abdi, S.Singh, P.H.Pandia, R.V.Jasra, *J. Catal.* 235 (2005) 28.
- [9] H.L.Sun, Z.M.Wang, S.Gao, S.R.Batten, *Cryst. Eng. Comm.* 10 (2008) 1796.
- [10] H. Petržilova, J.Bianka, L.Kuca, *J.Radioanal. Chem.* 32 (1979) 107.
- [11] M.R.Yaftian, L.Hassanzadeh, M.E.Eshraghi, D.Matt, *Sep. Pur. Tech.* 31 (2003) 261.
- [12] W.A.Volkert, T.J.Hoffmann, *Chem.Rev.* 99 (1999) 2269.
- [13] M.Baaden, M.Burgard, C.Boehme, G.Wipff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1317.
- [14] B.Nowack, *Water Research*, 37 (2003) 2533.
- [15] P.D.Murphy, *Organophosphorus reagents: a practical approach in chemistry*, Oxford, 2004.
- [16] A.P.B.Lever, J.Lewis, R.S.Nyholm, *J. Chem. Soc.* (1962) 5262.
- [17] N.M.Karayannis, L.L.Pytlewski, C.M.Mikulski, *Coord. Chem. Rev.* 11 (1973) 93.
- [18] W.Byers, B.F.-C.Chou, A.B.P.Lever, R.V.Parish, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1329.
- [19] B.N.Figgis, J.Lewis, F.E.Mabbs, G.A.Webb, *J.Chem. Soc. A*, (1967) 442.
- [20] T.J.Delia, M.A.Little, D.X.West, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 35 (1973) 1400.
- [21] H.Yoneda, G.R.Choppin, J.L.Bear, A.J.Graffeo, *Inorg.Chem.* 4 (1965) 244.
- [22] P.G. Manning, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 1471.
- [23] S.A.Boyd, R.E.Korhman, D.X.West, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 13 (1977) 129.
- [24] P.Knuutila, H.Knuutila, *Acta Chem. Scand.* A37 (1983) 227.
- [25] P.Knuutila, *Polyhedron*, 3 (1984) 303.
- [26] L.Ma, R.D.Yang, L.Yan, *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chemistry*, 28 (1998) 1343.
- [27] L.Yan, R.D.Yang, F.L.Song, *Chinese J.Applied Chem.* 16 (1999) 59.
- [28] S.F.Liu, L.Yan, R.D.Yang, *J. Rare Earths*, 18 (2000) 9.
- [29] M.E.Mesquita, G.F. de Sa, F.W.J.Demnitz, *J.Alloys Comp.* 275-277 (1998) 844.
- [30] P.Barczyński, Z.Dega-Szafran, M.Szafran, *Polish J.Chem.* 72 (1998) 277.
- [31] A.E.Martell, R.M.Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum, New York, 1989.
- [32] B.R.Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [33] G.Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511.
- [34] C.K.Jørgensen, B.R.Judd, *Mol. Phys.* 8 (1964) 281.
- [35] W. De W.Horrocks, M.Albin, *Progr.Inorg.Chem.*, Ed. S.J. Lippard, Vol. 31, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.
- [36] P.Barthelemy, G.R.Choppin, *Inorg.Chem.* 28 (1989) 3354.
- [37] Y.Hass, G.Stein, *J.Phys.Chem.* 76 (1972)1093.
- [38] Z.Hnatejko, S.Lis, M.Elbanowski, *J.Alloys Compd.* 300 - 301 (2000) 38.
- [39] Y.Hass, G.Stain, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3668.
- [40] G.Meinrath, S.Lis, *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 333.
- [41] H.G.Brittain, *Metal Containing Polymeric Systems*, Plenum, New York, 1985.
- [42] S.T.Frey, W.DeW.Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1073.
- [43] J-X.Meng, H-J. Wu, D-X.Feng., *Spectrochim. Acta A*, 56 (2000) 1925.
- [44] I.S.Ahuja, , *J.Chem.Eng.Data*, 30 (1985) 495.
- [45] I.S.Ahuja, Raghuvir Singh, *Spectrochim.Acta Part A*, 29 (1973) 1879.
- [46] N.W.Alcock, M.M.Roberts, *Acta Cryst.* C43 (1987) 476.
- [47] S.K. Madan, K.S. Chan, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 39 (1977) 1007.
- [48] J.Ruben, G.A.Elgeviss, *Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths*, Ed.K.A. Gschneider, Vol.4, p.483., North-Holl. Pub.Comp. 1979.
- [49] J.H.Nelson, L.C. Nathan, R.O. Ragsdale, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1840.
- [50] K.Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1986.
- [51] M.S.Wrighton, D.S.Ginley, D.L.Morse, *J.Phys.Chem.* 78 (1974) 2229.
- [52] A.M.Łonkowski, S.Lis, M.Pietraszkiewicz, Z.Hnatejko, K.Czarnobaj, M.Elbanowski, *Chem.Mat.*, 15 (2003) 656.

4. Działalność naukowa, dydaktyczna i organizatorska

4.1 Działalność naukowa

⇒ autorstwo 45 publikacji naukowych z listy filadelfijskiej, sumaryczny Impact Factor według Journal Citation Report z 2011 IF=88.176 (średni IF na jedną publikację z listy filadelfijskiej 1.959)

7 publikacji przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora
38 publikacji po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

⇒ autorstwo 2 prac w zwartych materiałach o obiegu międzynarodowym
2 publikacje przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

⇒ całkowita liczba cytowań na dzień 17.10.2012 według baz

- Web of Science 520 (bez autocytowań 458),
- Web of Knowledge 529 (bez autocytowań 467)

⇒ Index Hirscha =12 (według obu baz)

⇒ liczba cytowań 12 prac stanowiących rozprawę habilitacyjną na dzień 17.10.2012 według baz

- Web of Science 73 (bez autocytowań 57)
- Web of Knowledge 78 (bez autocytowań 62)

⇒ autorstwo 12 publikacji w czasopismach i materiałach o obiegu krajowym

1 publikacja przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora
11 publikacji po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

⇒ udział lub współudział w konferencjach międzynarodowych i krajowych

18 komunikatów przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora
81 komunikatów po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

w tym wygłoszenie 5 wykładów i 8 komunikatów na konferencjach naukowych

Wykłady:

- **Z.Hnatejko**, S.Lis, A.M.Kłonkowski, I.Szałkowska, M.Pietraszkiewicz,
Luminescence properties of chosen Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes immobilized in xerogels
Vth Symposium Polish Supramolecular Chemistry Network, Poznań-Piotrowo, 2003.

- **Z.Hnatejko**, S.Lis
Badanie właściwości fotofizycznych supramolekularnych kompleksów Eu^{3+} z ligandami zawierającymi ugrupowanie N-tlenkowe
Mikrosymposium Chemii Supramolekularnej, Poznań, 2003.

- **Z. Hnatejko**,
Spektroskopowe badania kompleksów jonów Ln^{3+} z wybranymi ligandami kwasów karboksylowych i fosforowych
XLIX Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Gdańsk, 2006.

- **Zbigniew Hnatejko (wykład na zaproszenie)**,
Spektroskopowe badania kompleksów jonów f-elektronowych z ligandami organicznymi.
Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 2012.

- **Zbigniew Hnatejko**,
N-tlenkowe kompleksy jonów metali d- i f-elektronowych; rola ligandów i przeciwjonów
55 Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Białystok 2012.

⇒ recenzowanie prac dla wydawnictw

- Polyhedron - 2
- Journal of Luminescence - 6
- Journal of Molecular Structure - 8

Szczegółowy spis publikacji i komunikatów naukowych znajduje się w **Załączniku Nr 6**.

4.2 Działalność dydaktyczna

⇒ Prowadzenie zajęć laboratoryjnych z podstawowych technik laboratoryjnych, chemii analitycznej i z syntezy związków nieorganicznych i materiałów specjalnych, ćwiczeń rachunkowych z chemii analitycznej i ćwiczeń specjalistycznych z chemii pierwiastków ziem rzadkich na kierunku Chemia,

⇒ Opracowanie ćwiczeń, przygotowanie zeszytu ćwiczeń i prowadzenie zajęć z chemii ogólnej i nieorganicznej dla studentów I roku Wydziału Biologii kierunek: biotechnologia i bioinformatyka,

⇒ Prowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych z chemii na Wydziale Biologii w ramach Studiów Zaocznych,

⇒ Przygotowanie i prowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych z podstaw chemii w ośrodku zamiejscowym UAM w Śremie (2001-2006),

⇒ Przygotowanie i prowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych (z podstaw chemii) i zajęć terenowych w ramach Podyplomowego Studium dla nauczycieli „Świat nauki i przyrody” przy Wydziale Studiów Edukacyjnych UAM (1999-2001),

⇒ Pomoc naukowo-dydaktyczna przy przygotowaniu 24 prac magisterskich i 3 prac licencjackich,

⇒ Współautorstwo czterech skryptów (w tym redakcja jednego) dla studentów chemii UAM:

📖 *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej*,
H.Maciejewski, J.Guliński (red), Wielkopolska Biblioteka Cyfrowa, Poznań 2003,

📖 *Synteza związków nieorganicznych i materiałów specjalnych – ćwiczenia laboratoryjne*,
P.Piszora, Z.Hnatejko, Wielkopolska Biblioteka Cyfrowa, Poznań 2006,

📖 *Synteza materiałów specjalnych, ćwiczenia laboratoryjne*,
P.Piszora, Z.Hnatejko, Wielkopolska Biblioteka Cyfrowa, Poznań 2007,

📖 *Chemia pierwiastków ziem rzadkich, materiały do ćwiczeń laboratoryjnych*,
Z.Hnatejko, S.Lis, (red), Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2007.

4.3 Działalność organizatorska

⇒ Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (od 1990 roku) i Stowarzyszenia im. Jędrzeja Śniadeckiego, Karola Olszewskiego i Zygmunta Wróblewskiego (od 2012 roku),

⇒ Członek Rady Wydziału Chemii UAM ds. Młodzieży (1986),

⇒ Członek Rady Wydziału Chemii UAM, przedstawiciel nauczycieli akademickich (1993-2005),

⇒ Członek Wydziałowej Komisji ds. Nauki i Spraw Osobowych (2000-2008),

⇒ Członek Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej do przeprowadzenia postępowania kwalifikacyjnego na I rok studiów (2000),

⇒ Opiekun Roku studentów kierunku Ochrona Środowiska (2000-2005),

⇒ Współudział w organizacji XLVIII Zjazdu PTCh i SITPCh w Poznaniu (2005),

⇒ Współudział w organizacji I Międzynarodowej Konferencji Oxygenalia 2012 (sekretarz konferencji),

⇒ Opieka nad doktorantami z Uniwersytetu Masaryka w Brnie, którzy realizowali w Poznaniu badania emisyjne kompleksów Eu^{3+} (2003, 2004),

⇒ Organizator i opiekun praktyki wymiennej dla studentów Wydziału Chemii Uniwersytetu w Charkowie odbywających praktykę na Wydziale Chemii UAM (1988),

⇒ Opiekun naukowej praktyki wymiennej dla studentów Wydziału Chemii UAM odbywających praktykę na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Charkowie (1989, 1990),

⇒ Opieka nad praktykantami z Zespołu Szkół Chemicznych, odbywających 1 miesięczną praktykę w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii UAM (2002),

⇒ Organizacja i udział w zajęciach z uczniami szkół średnich.

Nagrody:

▣ 1989, 1991 – nagroda Rektora za aktywną pracę na rzecz Uniwersytetu im.Adama Mickiewicza

▣ 1992 – stypendium doktorskie

▣ 2000 – nagroda zespołowa II^o za osiągnięcia w pracy naukowej

▣ 2009 – nagroda zespołowa III^o za osiągnięcia w pracy naukowej

▣ 2011 – stypendium habilitacyjne

▣ 2012 – nagroda zespołowa II^o za osiągnięcia w pracy naukowej

5. Współpraca naukowa (nie uwzględniona w pracach włączonych do rozprawy habilitacyjnej)

↪ Prof. dr hab. Andrzej Kłonkowski
Uniwersytet Gdański
Prof. dr hab. Marek Pietraszkiewicz
Instytut Chemii Fizycznej
PAN Warszawa

Współpraca w ramach spektroskopowej charakterystyki kompleksów jonów Eu^{3+} z ligandami acyklicznymi i makrobicyklicznymi N-tlenków osadzonych w matrycach krzemianowych
Publikacje: A8, A11, A12, A16, A18, A24, A25, A30

- ↳ Prof. UAM dr hab. Violetta Patroniak
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Spektroskopowa charakterystyka supramolekularnych kompleksów jonów metali d- i f-elektronowych
Publikacje: A22, A26, A33, A34, A36, A39, A42, A59
- ↳ dr Rudolf Słota, dr Artur Suchan
Uniwersytet Opolski
Badanie widm emisyjnych kompleksów porfiryn i ftalocyjanin z jonami metali
Publikacje: A27, A35, A52
- ↳ Prof. dr hab. Premek Lubal
Uniwersytet Masaryka, Brno, Czechy
Charakterystyka spektroskopowa kompleksów europu z DOTA i jego fosforowymi analogami
Publikacje: A23, A28, A29, A50

Staż naukowe

06.2005 – 08.2005 Katholieke Universiteit Leuven, Department of Chemistry – prof. Koen Binnemans
Staż w ramach grantu bilateralnego pomiędzy Flandrią a Polską

6. Udział w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych:

Lata	Numer projektu, kierownik projektu	Temat projektu, charakter udziału
1988 - 1990	CPBP 01.12., Zadanie 4.10. Prof. dr hab. Marian Elbanowski	<i>Struktura, przejścia fazowe i właściwości układów molekularnych i faz skondensowanych</i> <u>wykonawca</u>
1987 - 1990	CPBP 01.18., Zadanie 4.1.5 Prof. dr hab. Marian Elbanowski	<i>Substancje nieorganiczne wysokiej czystości o specjalnych właściwościach dla nauki i techniki</i> <u>wykonawca</u>
1998 - 2000	KBN, Nr 3 T09A 106 14, Prof. dr hab. Stefan Lis	<i>Spektroskopowe badania kompleksów lantanowców(III) z heteropolianionami skondensowanymi i w układach trójskładnikowych. Użycie selektywnej spektroskopii luminescencyjnej jonu Eu(III)</i> <u>główny wykonawca</u>
2001 - 2004	KBN, Nr 7 T09A 106 20, Prof. dr hab. Andrzej Kłonkowski	<i>Efekt antenowy w materiałach kserożelowych ze spletkowanymi supramolekularnymi kompleksami Eu(III) i Tb(III)</i> <u>główny wykonawca</u>
2003 - 2006	KBN, Nr 4 T09A 049 24, Prof. UAM dr hab. Violetta Patroniak	<i>Nowe supramolekularne kompleksy kratkowe (grid-type complexes) d- i f-elektronowych jonów metali</i> <u>główny wykonawca</u>
2004 - 2005	26/2004/CZ, Czesko-Polski grant bilateralny Prof. dr hab. Stefan Lis	<i>Coordination and analytical aspects of complexation of f-elements by macrocyclic ligands</i> <u>wykonawca</u>
2004 - 2005	BIL 03/17 Flamandzko-Polski grant bilateralny Prof. dr hab. Stefan Lis	<i>Synteza i badania spektroskopowe heteropolianionów skondensowanych i ich kompleksów z lantanowcami</i> <u>wykonawca</u>

Załącznik Nr 3

2008 - 2010	KBN, NN 204 2716 33, Prof. UAM dr hab. Violetta Patroniak	<i>Nowe architektury supramolekularne jako wynik samoorganizacji kompleksów jonów metali d- i f-elektronowych</i> <u>główny wykonawca</u>
2010 - 2013	KBN, NN 204 1270 39, dr Małgorzata Kaczmarek	<i>Inżynieria supramolekularna kompleksów jonów d- i f-elektronowych prowadząca do samoorganizujących się kryształów, wysokoprzewodzących polimerów i żeli - wyzwanie XXI wieku w kierunku "inteligentnych" materiałów</i> <u>główny wykonawca</u>
2012-2015	NCN, 2011/03/B/ST/01036 Prof. UAM dr hab. Violetta Patroniak	<i>Architektury supramolekularne w nowych kompleksach jonów metali d i f elektronowych</i> <u>główny wykonawca</u>

