

Prof. dr hab. Stefan Lis
Zakład Ziem Rzadkich

Poznań, 25.08.2021

Recenzja

pracy doktorskiej mgr. Roberta Jankowskiego pt.: *"Octacyanidometallates of Mo(IV) and W(IV) in the design of dynamic, photomagnetic and photoluminescent molecule-based magnets"*, wykonanej w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, pod kierownictwem prof. dr hab. Barbary Siekluckiej

Współczesne badania realizowane w szerokorozumianym obszarze chemii mają często interdyscyplinarny charakter i dotyczyć mogą zarówno pogranicza fizykochemii z biologią (i medycyną), jak również nauki o materiałach. Obiekty badań o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych, pozwalają łączyć w ramach jednej struktury rozmaite funkcjonalności tworzących je bloków budulcowych. Intencjonalne zaprojektowanie i kontrolowany sposób syntetyzowania umożliwia otrzymanie układów wykazujących jednocześnie np. właściwości magnetyczne, optyczne i elektryczne. Praca doktorska mgr. Roberta Jankowskiego wpisuje się właśnie w innowacyjny zakres prac badawczych nad poszukiwaniem nowych wielofunkcyjnych materiałów molekularnych. Tematyka rozprawy skupia się mianowicie na strategii projektowania i zsyntetyzowania oraz dogłębnym fizyko-chemicznym scharakteryzowaniu materiałów o pożądanych właściwościach. Otrzymane, w wyniku kombinacji wybranych i dokładnie scharakteryzowanych molekularnych bloków budulcowych, układy molekularne wykazują właściwości łączące w sobie szereg rozmaitych funkcjonalności..

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. Roberta Jankowskiego, licząca 155 stron, napisana jest w języku angielskim, według ogólnie przyjętego schematu. Już pierwszy kontakt z ocenianą rozprawą sprawia bardzo pozytywne wrażenie. Praca napisana jest z ogromną starannością, czyta się ją z dużym zainteresowaniem a zawarte w niej informacje są ściśle związane z tematyką rozprawy. Na początku Autor zamieścił streszczenia w języku polskim i języku angielskim. Dalsze części pracy obejmują wprowadzenie, wstęp teoretyczny, jasno zdefiniowane cele pracy i zakres badań, opis syntezy materiałów i metod ich charakteryzacji, wyniki i dyskusję, podsumowanie, oraz spisu literatury. Warto zauważyć, że Autor dysertacji zachował właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami rozprawy. W części

teoretycznej Doktorant wprowadza czytelnika w tematykę zagadnień badanych w rozprawie, w sposób kompetentny, podbudowany odpowiednim komentarzem teoretycznym. Autor omawia kolejno: magnetyczne materiały molekularne, wielofunkcyjne materiały magnetyczne otrzymane na bazie oktacyjanometalanów i magnetyczne fotomagnesy oparte o fotoaktywne oktacyjanometalany(IV), materiały solwatomagnetyczne, cząsteczki o budowie oktaedrycznej typu $M^{II}_4M^{IV}_2$ z mostkiem cyjanowym, nanomagnes molekularne, nanomagnesy emisyjne oparte o jony lantanowców oraz chiralne magnesy molekularne. W bardzo dobrze zredagowanej części wprowadzającej (teoretycznej) czytelnik znajduje ważne informacje na temat opisywanych w rozprawie procesów, zjawisk i problemów badawczych. Rozprawa zawiera bogaty materiał doświadczalny z okazałą liczbą 81 rysunków oraz 35 tabel, które Autor opracował bardzo wnikliwie i elegancko pod względem graficznym. Dysertację zamyka bogaty spis cytowanej literatury, obejmujący 296 cytowanych prac, w którym znacząca liczba pozycji dotyczy ostatnich 3 lat, co akcentuje aktualność prowadzonych badań. Należy podkreślić, że Autor wyczerpująco zebrał te materiały źródłowe i umiejętny sposób skonfrontował z wynikami badań własnych.

Podjęte przez mgr Roberta Jankowskiego ambitne badania, wchodzące w zakres Jego rozprawy doktorskiej są nowatorskie, skupiają się mianowicie na tematyce molekularnych heterometalicznych układów koordynacyjnych opartych o policyjanometalany metali przejściowych. Tego typu heterometaliczne związki koordynacyjne, połączone z kompleksami metali bloku d i f z wybranymi ligandami organicznymi, umożliwiają tworzenie wielofunkcyjnych materiałów i stanowią interesujące obiekty badań w obszarze chemii koordynacyjnej i inżynierii materiałowej. Grupa oktacyjanometalanów z wybranymi metalami przejściowymi o ogólnym wzorze $[M^{IV/V}(CN)_8]^{4-/3-}$ (M = Nb, Mo, W, Re) jest ich ważnym reprezentantem..

Tytuł rozprawy doktorskiej mgr. Roberta Jankowskiego w języku polskim brzmi: „**Oktacyjanometalany Mo(IV) i W(IV) w konstrukcji dynamicznych, fotomagnetycznych i fotoluminescencyjnych magnesów molekularnych**”. Autor dysertacji jako cel swoich badań wybrał właśnie oktacyjanometalany Mo(IV) i W(IV) oraz szereg kompleksów metali bloku d i f, które użył jako molekularne bloki budulcowe do wytworzenia dynamicznych, fotomagnetycznych oraz fotoluminescencyjnych magnesów molekularnych. Doktorant jasno nakreślił cel swoich badań - polegający na zaprojektowaniu i otrzymaniu materiałów, w wyniku kombinacji wybranych i dokładnie scharakteryzowanych molekularnych bloków budulcowych o pożądanym właściwościach. Cel ten konsekwentnie zrealizował wykorzystując

w swoich badaniach szereg ich fizykochemicznych właściwości, takich jak efekt fotomagnetyczny, efekt spin crossover, powolną relaksację magnetyczną, właściwości fotoluminescencyjne oraz efekt generacji drugiej harmonicznej. Realizacja zadań badawczych umożliwiła Doktorantowi otrzymanie licznej grupy materiałów funkcjonalnych, które wykazują uporządkowanie magnetyczne, przejścia spinowe i przeniesienia ładunku, właściwości fotoluminescencyjne, efekt fotomagnetyczny, przewodnictwo protonowe oraz cechy typu „gąbki magnetyczne”. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorant uzyskał dziesięć nowych połączeń, wielofunkcjonalnych materiałów, które dogłębnie scharakteryzował. Związki te, w zależności od wykazywanych funkcjonalności, można podzielić na dwie grupy.

- Pierwszą grupę tworzą **przełączalne magnetyczne materiały**, których właściwości mogą być modyfikowane poprzez działanie czynników zewnętrznych takich jak światło, temperatura, ciśnienie lub obecność cząsteczek „gościa”.

Grupa ta obejmuje zero-wymiarowe klastery koordynacyjne o strukturze zniekształconego oktaedru, oparte o kationy metali bloku d (Cd lub Fe), aniony molibdenianowe lub wolframianowe typu $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$ oraz blokujące ligandy organiczne (bpy = 2,2'-bipirydyna; pyrpy = 2-(1-pirazolilo)pirydyna), które zapewniają dyskretne właściwości otrzymanych układów. Należą do nich $\{[Cd^{II}(bpy)_2]_4[Mo^{IV}(CN)_8]_2\} \cdot 10H_2O$ (**Cd₄Mo₂**), $\{[Cd^{II}(bpy)_2]_4[W^{IV}(CN)_8]_2\} \cdot 10H_2O$ (**Cd₄W₂**), $\{[Fe^{II}(pyrpy)_2]_4[Mo^{IV}(CN)_8]_2\} \cdot 4MeOH \cdot 6H_2O$ (**Fe₄Mo₂**) oraz $\{[Fe^{II}(pyrpy)_2]_4[W^{IV}(CN)_8]_2\} \cdot 4MeOH \cdot 6H_2O$ (**Fe₄W₂**).

Cztery powyższe materiały ulegają odwracalnym przemianom typu single-crystal-to-single-crystal zachodzących na skutek sorpcji i desorpcji cząsteczek rozpuszczalnika. Natomiast w przypadku związku **Cd₄Mo₂** zaobserwowano efekt fotomagnetyczny, generowany światłem o długości fali 436 nm, który prowadzi do przejścia pomiędzy stanem diamagnetycznym a paramagnetycznym (efekt nieobserwowany dla pozostałych trzech związków). Należy podkreślić, że klastery **Fe₄Mo₂** i **Fe₄W₂** stanowią przykład związków, w których indukowany ciśnieniem termiczny efekt *spin crossover* związany z obecnością centrów Fe^{II} , jest silnie zależny od obecności cząsteczek rozpuszczalnika, tzn., pełna desolvatacja związków **Fe₄Mo₂** i **Fe₄W₂** prowadzi do niemal całkowitego wygaszenia indukowanych ciśnieniem przejść ze stanu wysoko- do niskospinowego, które zachodzą na centrach Fe^{II} .

- Drugą grupę stanowią **nanomagnesy molekularne**, wyka których **efekt powolnej relaksacji magnetycznej związany z silną anizotropią magnetyczną**.

Powyższe nanomateriały wytworzono stosując diamagnetyczne kompleksy typu $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$ (M = Mo, W) w połączeniu z silnie anizotropowymi jonami lantanowców (Nd, Er, Yb).

Grupa otrzymanych hybrydowych nieorganiczno-organicznych materiałów obejmuje:

a. **łańcuchy koordynacyjne** typu:

(PPN)[Ln^{III}(pzdo)₂(MeOH)_{0.3}(H₂O)_{3.7}][M^{IV}(CN)₈]₃·7.7H₂O·2MeOH (Ln = Er, M = Mo [ErMo]; Ln = Yb, M = Mo [YbMo]; Ln = Er, M = W [ErW]; Ln = Yb, M = W [YbW]), oparte o dwucentrowe cząsteczki {Ln-NC-Mo}, które spięte są mostkami cząsteczek organicznych pzdo (pzdo = N,N'-ditlenek pirazyny; PPN⁺ = kation bis(trifenylfosfino)iminiowy).

Nanomagnesy molekularne tego typu otrzymano z użyciem jonów Yb³⁺ i Er³⁺ oraz diamagnetycznych bloków budulcowych [M^{IV}(CN)₈]⁴⁻ (M = W, Mo), izolujących paramagnetyczne jony lantanowców. Użycie do syntezy ligandów pzdo i anionów oktacyjanometalanowych umożliwiło powstanie oddziaływań anion- π , skutkujących silną absorpcją optyczną otrzymanych materiałów w zakresie widzialnym. Pasma przeniesienia ładunku, powstałe wskutek tych oddziaływań, prowadziło w wyniku transferu energii do wzmocnienia emisji w zakresie bliskiej podczerwieni centrów Er^{III} oraz Yb^{III}.

b. **dwuwymiarowe polimery koordynacyjne** utworzone z **jonem Nd³⁺**, takie jak:

{[Nd^{III}₄(H₂O)₁₇(pzdo)₅][M^{IV}(CN)₈]₃}·9H₂O (M = Mo [Nd₄Mo₃], W [Nd₄W₃]) oparte o aniony [M^{IV}(CN)₈]⁴⁻, kationy Nd³⁺ oraz organiczne ligandy pzdo. Układy te łączą w sobie **trzy funkcjonalności**. Dzięki użyciu do ich konstrukcji jonów Nd³⁺ w odpowiednim otoczeniu koordynacyjnym, wykazują właściwości typu single-molecule magnet oraz jednoczesną emisję w zakresie bliskiej podczerwieni. Ponadto, omawiane warstwowe sieci koordynacyjne krystalizują w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej C₂, co umożliwia obserwację zjawiska generacji drugiej harmonicznej.

Uzyskane przez mgr. Roberta Jankowskiego **wyniki badań, są wartościowe i bogate** w sensie ilościowym, oraz, na co chciałbym zwrócić szczególną uwagę, **mają liczne znamiona nowości naukowej**. Dowodzi to, że zastosowana przez Doktoranta strategia otrzymania związków wielofunkcjonalnych, opartych o oktacyjanometalany Mo^{IV} i W^{IV}, umożliwiła Mu pełną realizację zakładanych celów i wykonanie zadań badawczych w zakresie projektowania, wytworzenia oraz dogłębnego scharakteryzowania tych materiałów. Wykonane, na wysokim naukowym poziomie, prace badawcze rozszerzają horyzonty badań oraz pokazują olbrzymi potencjał i perspektywy nowych zastosowań badanych układów. Otrzymane materiały, oparte o molekularne bloki budulcowe użyte do ich wytworzenia, łączą w sobie właściwości magnetyczne z właściwościami optycznymi i są przełączalne czynnikami zewnętrznymi. Uzyskane liczne wyniki badań pokazują ogromny, funkcjonalny potencjał jonów [M^{IV}(CN)₈]⁴⁻, poczynając od konstrukcji materiałów wykazujących przejścia spinowe na skutek

oddziaływania światła, poprzez dynamiczne układy przełączalne zmianami temperatury, ciśnienia i obecnością cząsteczek gościa (rozpuszczalnika), aż po luminescencyjne nanomagnesy z sensybilizowaną emisją i wykazujące efekt generowania drugiej harmonicznej..

Podsumowując wszystkie części dysertacji doktorskiej mgr. Roberta Jankowskiego stwierdzam, że rozprawa jest przygotowana profesjonalnie. Sygnalizuje to duże kompetencje badawcze Doktoranta, poparte umiejętnością analizy i interpretacji uzyskanych wyników. Przedstawiona w dysertacji tematyka badawcza, o czym już wcześniej wspomniałem, wpisuje się w aktualne kierunki badań światowej nauki w dziedzinie chemii koordynacyjnej i chemii materiałowej, także nanotechnologii, i co ważne jest tematyką stosunkowo mało jeszcze poznaną. Dużym atutem rozprawy było wszechstronne zbadanie właściwości fizyko-chemicznych licznych wielofunkcyjnych materiałów samodzielnie wytworzonych przez Autora.

Obowiązkiem recenzenta jest nie tylko podkreślenie osiągnięć i zalet ocenianej rozprawy, ale również wskazanie ewentualnych uchybień lub elementów wymagających komentarza. Przechodząc do drugiej roli recenzenta stwierdzam, że nie mam uwag krytycznych w odniesieniu do rozprawy mgr. Roberta Jankowskiego.

Dostrzegam jedynie brak spisu stosowanych skrótów dla badanych materiałów. Uważam, że wprowadzenie takiego spisu ułatwiłoby czytelnikowi lekturę tej rozprawy.

Mam natomiast nieliczne komentarze, raczej o charakterze dyskusyjnym, odnoszące się do projektowanych i wykonanych badań. Moje uwagi i pytania odnoszą się do:

1. Jaką motywacją kierował się Doktorant przy wyborze ligandów organicznych użytych do wytworzenia nieorganiczno-organicznych związków hybrydowych jako: (i) ligandy blokujące: bpy (2,2'-bipirydyna) i pyrpy [2-(1-pirazolilo)pirydyna]; oraz (ii) jako ligandy łączące (linkery) (pzdo = N,N'-ditlenek pirazyny; PPN⁺ = kation bis(trifenylofosfino)iminiowy). Dlaczego właśnie taki wybór, zapewne wśród ligandów organicznych można wskazać inne spełniające oczekiwane wymagania pod względem fizykochemicznych właściwości/funkcjonalności?
2. Na ile wsparcie prowadzonych badań obliczeniami ab initio okazało się skuteczne w projektowaniu, optymalizowaniu i charakteryzowaniu badanych materiałów, przewidywaniu i modelowaniu oczekiwanych funkcjonalności, czy blokowaniu „nieefektywnych” podejść badawczych, etc?
3. Dlaczego w układzie $\{[Cd^{II}(bpy)_2]_4[Mo^{IV}(CN)_8]_2\} \cdot 10H_2O$ oznaczonym jako **Cd₄Mo₂**, obserwowany efekt fotomagnetyczny, generowany światłem ($\lambda = 436$ nm), prowadzący i do przejścia pomiędzy stanem diamagnetycznym a paramagnetycznym nie jest obserwowany dla pozostałych trzech związków z grupy przełączalnych materiałów

magnetycznych? Chętnie wysłucham komentarza Doktoranta nt. mechanizmu indukowanego światłem pułapkowania stanu wzbudzonego spinu (LIESST - light-induced excited-spin-state trapping) wykazującego niskie wartości dla ugrupowania oktacyjanomolibdenianu (centrum Mo^{IV} z konfiguracją d^2). Dlaczego ten mechanizm (typu LIESST) można było zaobserwować również dla układów oktacyjanidowolframianu(IV) (publikacja grupy badawczej prof. B. Siekluckiej, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017)?

Chciałbym z uznaniem wskazać na wartościowy i znaczący dorobek naukowy Kandydata do stopnia doktora. Znakomita większość wyników prezentowanych w rozprawie została już **opublikowana w formie czterech współautorskich artykułów w renomowanych czasopismach o najwyższej naukowej randze**, tj.: *Inorganic Chemistry*, *Inorganic Chemistry Frontiers*, *Chemistry - A European Journal* oraz *Journal of Materials Chemistry C*, ich łączny współczynnik wpływu (impact factor) **IF \approx 24**, z liczbą cytowań wynoszącą 41. Prace te zostały poddane wnikliwej, krytycznej ocenie zewnętrznych ekspertów, dlatego trudno znaleźć słabsze punkty w recenzowanej rozprawie. Mgr Robert Jankowski w swoim dorobku, oprócz wspomnianych czterech prac, ma jeszcze jedną bardzo dobrą publikację (ogłoszoną w *Molecules*), która nie wchodzi w zakres Jego rozprawy. Ponadto, wykazuje 5 komunikatów naukowych, w tym jeden ustny, które prezentował podczas międzynarodowych konferencji naukowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowaną rozprawę doktorską mgr. Roberta Jankowskiego oceniam jako bardzo dobrą i innowacyjną. Informuję Radę Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, że spełnia ona z nadmiarem warunki stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o Szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669) i **wnoszę o dopuszczenie mgr. Roberta Jankowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Ponadto, przedstawiona szczegółowa analiza merytoryczną i akcentowane wcześniej zalety ocenianej rozprawy, poparte znaczącym dorobkiem naukowym Doktoranta upoważniają mnie do **rekomendowania Wysokiej Radzie Dyscypliny Nauk Chemicznych UJ pracy doktorskiej mgr. Roberta Jankowskiego do wyróżnienia**.

