

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
www.chem.uni.wroc.pl

Dr hab. Robert Bronisz

Wrocław, 04.04.2022

**Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr. Jędrzeja Kobylarczyka
pod tytułem: „Modułowe podejście do syntezy wielometalicznych materiałów
molekularnych”**

Przedstawiona do oceny dysertacja Pana magistra Jędrzeja Kobylarczyka została wykonana w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych pod kierunkiem dr. hab. Roberta Podgajnego, prof. UJ. Ideą, która przyświecała podjęciu badań przez Pana Jędrzeja Kobylarczyka było zaprojektowanie klastrów o centrach metalicznych mostkowanych jonami cyjankowymi, w taki sposób, aby zwiększyć kontrolę nad właściwościami magnetycznymi. Jest to bardzo trudne zadanie, nadal przynależne do obszaru badań podstawowych, w którym koncepcje rodzące się wraz z odkryciem kolejnych związków o nowych właściwościach podlegają z upływem czasu weryfikacji, zwykle powiązanej z ujawnieniem bardziej skomplikowanej natury zjawisk. Kontynuowane w Grupie Wieloskładnikowych i Hierarchicznych Architektury Molekularnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego badania piętnastocentrowych klastrów bimetalicznych, wpisują się w najbardziej aktualne nurty chemii koordynacyjnej, a olbrzymie zainteresowanie takimi układami wynika w znacznym stopniu z potencjalnych zastosowań w obszarze nanoelektroniki. Związki te oferują szerokie możliwości modyfikowania ich struktury, co przy zachowaniu systematyczności pozwala identyfikować i uwzględniać coraz subtelniejsze efekty, np. związane z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, które w sposób krytyczny wpływają na właściwości magnetyczne. W oparciu o powyższe przesłanki zostały zaprojektowane badania, których wyniki zamieszczono w dysertacji.

Przedłożona praca ma formę autoreferatu. Składa się on ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wstępu, celu i zakresu rozprawy, dwustronicowego rozdziału wyjaśniającego układ pracy, streszczenia publikacji będących podstawą dysertacji, podsumowania, bibliografii oraz listy publikacji. W dalszej części zamieszczono spis obejmujący wystąpienia konferencyjne, udział w grantach oraz dorobek organizacyjny. Całość zajmuje 68 stron. Na końcu załączono publikacje związane z dysertacją oraz oświadczenia współautorów.

Wstęp jest bardzo zwarty (19 stron) i są w nim poruszone tylko najważniejsze zagadnienia, ściśle związane z rozprawą. Powyższe podejście uzasadnione jest formą pierwszej publikacji oznaczonej jako **P1**, która jest pracą przeglądową, opublikowaną w *Coordination Chemistry Review*. Przedstawiono w niej strategię modyfikowania struktury wewnętrznej klastrów jak i ich obszarów peryferyjnych, w tym także obejmujące zmianę liczby centrów metalicznych, czy też tworzenia się

struktur polimerycznych. Szczególne miejsce poświęcono układom zawierającym mostkujące aniony cyjankowe. W dalszej części zaprezentowano klastry oparte na mostkach okso- i hydrokso-. Praca ta stanowi doskonałe kompendium wiedzy o metodach projektowania struktury klastrów. Chciałbym podkreślić, że wkład Doktoranta był niebagatelny albowiem jest on autorem obszernej części dotyczącej układów opartych na cyjankach jako ligandach mostkujących.

Kolejne prace **P2** - **P5** to oryginalne prace badawcze. Wspólnym składnikiem budulcowym wszystkich zamieszczonych w rozprawie związków są jony oktacyjanowolframianowe(V). Dobór powyższego elementu strukturalnego podyktowany był jego zdolnością do mostkowania dwuwartościowych jonów metali bloku 3d, prowadzącą w efekcie do powstawania klastrów o topologii sześciokrotnie nakrytego przestrzennie centrowanego sześcianu. Zróżnicowanie właściwości jonów metali bloku 3d oraz 5d, zajmujących różne pozycje w szkieletcie klastra sprawia, że możliwa jest ich selektywna wymiana. Co więcej, wykazano, że ze względu na nierównocенność pozycji zajmowanych w klastrze przez dwuwartościowe jony metali 3d możliwa jest synteza nie tylko roztworów stałych, lecz także takich układów, w których występuje wyraźna preferencja do obsadzenia pozycji centralnej klastra przez jeden rodzaj jonu metalu. Wyniki badań obejmujących ten właśnie aspekt strukturalny zostały zamieszczone w publikacji oznaczonej **P3**. Przedstawiono w niej syntezę dwóch serii piętnastocentrowych klastrów trimetalicznych typu $[M_xCo_{9-x}W_6]$, w których średnie udziały Ni(II) lub Mn(II) zmieniano w taki sposób, aby odpowiadały one wymianie kolejnych jonów Co(II). Stwierdzono, że w parach Ni(II)/Co(II) oraz Mn(II)/Co(II) pozycję centralną klastra zajmują jony metalu tworzące krótsze wiązanie M(II)-N, a więc odpowiednio Ni(II) oraz Co(II). W przypadku jonów metalu umiejscowionych w zewnętrznej powłoce nie odnotowano preferencji do zajmowania określonej pozycji, a ich rozkład miał charakter statystyczny. Wynik ten wspiera wcześniejsze obserwacje poczynione dla analogów $[Fe_xCo_{9-x}W_6]$, w przypadku których pozycja centralna zajmowana była przez jon Fe(II). Badania właściwości magnetycznych związków Ni(II) wykazały występowanie pomiędzy centrami metalicznymi oddziaływań wymiennych o charakterze ferromagnetycznym oraz systematyczny wzrost wartości spinu stanu podstawowego S_{gr} powiązany ze wzrostem liczby jonów Ni(II). Dla odmiany ustalono, iż w analogach manganu(II), w zależności od rodzaju mostkowanej pary jonów metalu, oddziaływania wymienne miały charakter ferromagnetyczny lub antyferromagnetyczny. Badania nad kontrolowaną wymianą jonów metali 3d ukierunkowane były na określenie jej wpływu na anizotropię magnetyczną, a w efekcie na parametry powolnej relaksacji magnetycznej. We wszystkich przypadkach wprowadzenie drugiego jonu metalu bloku 3d zaowocowało wzrostem anizotropii magnetycznej, a w przypadku układu $[Ni_6Co_3W_6]$ odnotowano zwiększenie bariery energetycznej odwrócenia spinu o około 16% w stosunku do pochodnej kobaltu(II).

Podejście polegające na stopniowej wymianie anionów oktacyjanowolframianowych(V) na oktacyjanoreńianowe(V) zaprezentowano dla analogów Fe(II) w pracy oznaczonej **P2**. W układach $[Fe_9Re_{6-x}W_x]$ nie odnotowano preferencji do zajmowania określonych pozycji w strukturze klastra przez którykolwiek z anionów. Badania zostały przeprowadzone w sposób niezwykle systematyczny i szczegółowy. Wykazano dla wszystkich roztworów stałych występowanie termicznie indukowanej przemiany spinowej, zachodzącej dla centralnie ulokowanego jonu Fe(II). Jednocześnie ustalono za pomocą zmiennotemperaturowej spektroskopii FTIR, występowanie dla zewnętrznie umiejscowionych jonów żelaza delokalizacji gęstości elektronowej, prowadzące do układów o mieszanych stopniach utlenienia $Fe^{II}_{HS}W^V(HT) \leftrightarrow Fe^{III}_{HS}W^{IV}(LT)$. Wraz ze wzrostem udziału wolframu rośnie efektywność tego procesu, a w przypadku układu $[Fe_9Re_1W_5]$ zainicjowane zostaje przeniesienie elektronu, w wyniku czego przemiana spinowa ulega zablokowaniu. Wnioski powyższe

zostały wsparte temperaturowymi pomiarami widm Mössbauera. Doktorant zauważył, że otrzymane związki są nietrwałe i istnieje możliwość częściowej lub całkowitej wymiany metanolu na wodę. Czy towarzyszy temu utrata krystaliczności? Czy produkty konwersji nadal wykazują termicznie indukowaną przemianę spinową? W mojej ocenie podstawą sukcesu badań było bardzo konsekwentne zrealizowanie części eksperymentalnej związanej z preparatyką nowych klastrów, a przede wszystkim z uzyskaniem (dla wszystkich zaplanowanych udziałów renu i wolframu) monokryształów odpowiednich do badań strukturalnych, co w konsekwencji umożliwiło dokonanie szczegółowej korelacji struktura-właściwości. Na podkreślenie zasługuje spójność wnioskowania wynikająca z wykorzystania komplementarnych technik badawczych oraz bardzo szczegółowo przeprowadzonej analizy wyników.

Podążając od pozycji centralnej klastra, dla której wykazano możliwość selektywnego wbudowania jonu metalu 3d, poprzez pas zewnętrzny, w przypadku którego dokonano skutecznej wymiany jonów metali bloków 3d jak również i 5d, docieramy do regionu peryferyjnego, tworzonego przez cząsteczki ligandów. Wyniki zamieszczone w pracy **P4** dotyczą modyfikacji obszarów peryferyjnych poprzez wprowadzenie przestrzennie rozbudowanych ligandów 4,4'-di-*tert*-butylo-2,2'-bipirydyny oraz 4,7-difenyl-1,10-fenantroliny, wysycających sferę koordynacyjną jonów Co(II). Z punktu widzenia modelowania właściwości istotą tego zabiegu było zwiększenie separacji centrów metalicznych sąsiednich klastrów, mające prowadzić do zaniku bezpośrednich oddziaływań międzycząsteczkowych. W rezultacie powinno to spowodować ograniczenie konkurencyjnych procesów wymiany magnetycznej, a tym samym umożliwić wystąpienie powolnych relaksacji magnetycznych. Reakcje przeprowadzone pomiędzy chlorkiem manganu(II), a solą tetrabutylamoniową oktacyjanowolframianu(V) oraz pochodną bipirydyny lub fenantroliny zaowocowały, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika oraz stechiometrii reagentów, otrzymaniem trzech nowych piętnastocentrowych układów. Kluczową różnicą strukturalną między nimi jest wielkość odseparowania centrów metalicznych pochodzących z sąsiednich jednostek, stopień izotropowości separacji oraz rodzaj występujących między centrami metalicznymi oddziaływań międzycząsteczkowych. W odróżnieniu od związku **1**, w przypadku którego odległości Mn-W są w trzech kierunkach bardzo zbliżone do siebie (10.2 - 10.3 Å), w związku **1a** zbliżona separacja występuje wyłącznie w dwóch kierunkach, a w trzecim jest wyraźnie mniejsza (6.7 Å) czemu towarzyszy pojawienie się międzyklastrowych wiązań wodorowych. Powodem powyższego zróżnicowania strukturalnego jest różna orientacja tego samego liganda – bipirydyny względem bryły klastra. Wymiana liganda blokującego z bipirydyny na fenantrolinę doprowadziła do znacznego zróżnicowania odległości Mn-W (9.5 - 13.8 Å) oraz powstania kontaktów międzycząsteczkowych typu C-H... π oraz π ... π . Analiza wyników pomiarów temperaturowej zależności podatności magnetycznej wykazała występowanie dodatkowych sprzężeń magnetycznych pomiędzy klastrami. Badania wykonane w zmiennym polu magnetycznym pozwoliły na dokonane korelacji pomiędzy stopniem odseparowania i występowaniem oddziaływań międzycząsteczkowych, a charakterem powolnej relaksacji magnetycznej. Ustalono, iż w odróżnieniu związku **1**, o izotropowo odseparowanych centrach metalicznych, charakteryzującego się pojedynczym procesem relaksacji, w pozostałych dwóch przypadkach wystąpieniu silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych towarzyszyło pojawienie się dodatkowego, bardziej powolnego, procesu relaksacji magnetyzacji.

W pracy **P5** przedstawiono efekty modyfikacji warstwy peryferyjnej, lecz tym razem, z wykorzystaniem ligandów mostkujących, a więc potencjalnie zdolnych do łączenia sąsiednich klastrów typu [Co₉W₆]. W kryształach związków **1** i **2** cząsteczki N-tlenku pirydyny i odpowiednio

N-tlenku 4,4'-bipirydyny koordynują wyłącznie monodentnie, w przeważającym stopniu będąc ligandami N-donorowymi. Potencjał do mostkowania centrów metalicznych ujawnił się natomiast w związku **3**, w przypadku którego dwie cząsteczki N-tlenku 4,4'-bipirydyny spinają sąsiednie klastry, co prowadzi do powstania jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego. Warto zwrócić uwagę na kluczowy wpływ warunków syntezy. Preparatykę związków **2** i **3** z wykorzystaniem N-tlenku 4,4'-bipirydyny przeprowadzono przy zachowaniu tej samej stechiometrii. Jednak znaczne zwiększenie stężenia reagentów (połączone ze wzrostem udziału wody pochodzącej w heksahydratu chlorku kobaltu(II)) doprowadziło do otrzymania, w miejsce układu dyskretnego **2**, polimeru koordynacyjnego **3**. Biorąc pod uwagę silny wpływ warunków prowadzenia syntezy interesującą staje się kwestia, czy w przypadku związku **1** zmniejszenie stosunku molowego N-tlenku pirazyny do pozostałych reagentów albo też zwiększenie ich stężenia (w tym wody), nie doprowadzi do tworzenia się układów polimerycznych. Warto zwrócić uwagę, że pomimo wprowadzenia do zewnętrznej sfery klastra cząsteczek zwiększających ich odseparowanie, nie odnotowano występowania powolnej relaksacji magnetycznej, w odróżnieniu od układów modyfikowanych pochodnymi bipirydyny i fenantroliny. Przypisano to zachowanie zmianie składu pierwszej sfery koordynacyjnej jonów Co(II).

W mojej ocenie wyniki zamieszczone w rozprawie tworzą spójną całość, której fundamentem jest powiązanie właściwości magnetycznych ze strukturą związku. Uważam, że wybór struktury piętnastocentrowej jako układu wyjściowego był niezwykle trafny, co wykazał Doktorant przeprowadzając w sposób systematyczny różnorodne modyfikacje. Z dokonanej analizy materiału widać wyraźnie, że także pod względem oczekiwanych efektów, zaplanowane modyfikacje były uzasadnione. Z sukcesem otrzymano układy wykazujące powolną relaksację magnetyczną, a także termicznie indukowaną przemianę spinową, czy też związaną z przeniesieniem ładunku. O wysokiej jakości badań świadczy fakt opublikowania ich w formie czterech oryginalnych prac badawczych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Dalton Transactions* (2 prace), *Chemistry – A European Journal* oraz *Crystal Growth & Design*.

Wkład Doktoranta w zrealizowane badania był dominujący. W absolutnej większości przypadków przeprowadził syntezę związków. Wykazał się umiejętnością wykonania pomiarów dyfrakcji promieniowania X- na monokryształach, rozwiązania i udokładnienia modeli struktur oraz wykonania pomiarów dyfrakcyjnych na próbce proszkowej. Zrealizował znaczną część pomiarów magnetycznych DC i AC oraz dokonał analizy otrzymanych wyników, w tym korelacji magneto-strukturalnych. Wykonał pomiary temperaturowe widm FTIR. Z załączonych oświadczeń wynika, że Doktorant wykazał się znajomością wielu technik badawczych na poziomie umożliwiającym samodzielną pracę oraz wniósł znaczący wkład w dyskusję wyników. Wysokie umiejętności znajdują potwierdzenie w liczbie projektów (4), do realizacji których został zaproszony jako wykonawca. Jego kompetencje i pracowitość potwierdza także duża, jak na ten etap kariery naukowej, liczba publikacji, których jest współautorem. Są to prace opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych takich jak: *Dalton Transactions* (4), *Inorg. Chem. Front.* (2), *Molecules* (1), *Crystal Growth Des.*(1). Cztery prace zostały dodatkowo docenione zamieszczeniem grafiki na okładce czasopisma. Doktorant brał udział w sześciu konferencjach międzynarodowych. Uczestniczył dwukrotnie w organizacji konferencji FUNMAT.

Praca napisana jest zrozumiałym językiem, rysunki są czytelne, a całość estetyczna. Błędy są nieliczne. Na stronie 39 w streszczeniu publikacji **P2** podano błędny wzór klastra ponieważ liczba jonów Fe(II) jest za duża co nie pozwala w rezultacie na skompensowanie ładunku dodatniego przez poprawnie

podaną we wzorze liczbę anionów cyjanometalanów(V). Zapis ten powtarza się także na dalszych stronach. Na stronie 44 podano wartość spinu dla jonu Ni(II) jako równą $S=2$ zamiast $S = 1$. Na stronie 52 pojawia się sformułowanie "Pomiary podatności temperaturowej w funkcji temperatury". We wzorze związku **1** na stronie 52 dla narożnikowego atomu Co5 nie podano indeksu „2” określającego liczbę skoordynowanych cząsteczek metanolu. Wskazane z recenzenckiego obowiązku uchybienia w żaden sposób nie umniejszają wartości pracy.

Na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej Pana magistra Jędrzeja Kobylarczyka pod tytułem „Modułowe podejście do syntezy wielometalicznych materiałów molekularnych” stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone przez ustawę z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z póź. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W mojej opinii pan mgr Jędrzej Kobylarczyk wykazał się podczas prowadzenia badań zaawansowaną wiedzą i umiejętnościami pozwalającymi poruszać mu się w niezwykle skomplikowanej materii z dużą samodzielnością. Jednocześnie biorąc pod uwagę, iż na dysertację składa się pięć wysokiej jakości publikacji naukowych, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej.

Robert Ruoniz