



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii

dr hab. Piotr Piszczek, prof. UMK
Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej
Wydział Chemii UMK w Toruniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej

mgr Jędrzej Kobylarczyk

zatytułowanej

„Modułowe podejście do syntezy wielometalicznych materiałów molekularnych”

wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Pan mgr Jędrzej Kobylarczyk wykonał pracę doktorską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem promotora - dr hab. Roberta Podgajnego, profesora UJ.

Rewolucja technologiczna, której jesteśmy świadkami wymaga użycia nowych materiałów, których właściwości, np. elektryczne, optyczne, magnetyczne, katalityczne są konkurencyjne w stosunku do materiałów obecnie stosowanych. Z wymienionym kierunkiem badań ściśle wiąże się tematyka recenzowanej rozprawy dotycząca projektowania, syntezy, charakterystyki strukturalnej i fizykochemicznej wielometalicznych materiałów molekularnych bazujących na klasterach z mostkami cyjanowymi. Wytwarzane w myśl idei Doktoranta materiały mogą znaleźć zastosowanie do konstrukcji urządzeń przeznaczonych dla technologii wymagających coraz bardziej pojemnych nośników danych oraz charakteryzujących się znaczną szybkością przetwarzania dużych ilości zbieranych informacji.

W swoich badaniach Doktorant skoncentrował się na wytwarzaniu nowych materiałów molekularnych zgodnie ze strategią *bottom-up*, która zakłada ich syntezę z użyciem prostych



elementów/bloków budulcowych o określonych właściwościach fizykochemicznych oraz mających zdolność do łączenia się w większe ugrupowania. Możliwość kontrolowania struktury bloków budulcowych stwarza możliwości konstrukcji układów o określonym kształcie, wielkości i ładunku, co może mieć bezpośredni wpływ na wspomniane wyżej właściwości elektryczne, optyczne, czy też magnetyczne wytwarzanych materiałów. Szczególnie interesujące dla Autora rozprawy były prace dotyczące magnetycznych materiałów molekularnych, a zwłaszcza badania nad syntezą i właściwościami wysokospinowych układów klastrowych. Inspirujące dla Doktoranta były wyniki badań prowadzonych w grupie badawczej prof. Roberta Podgajnego z Uniwersytetu Jagiellońskiego nad modularną, wewnętrzną i zewnętrzną funkcjonalizacją klastrów kompleksów policyjanometalanowych.

1. Charakterystyka ogólna pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Jędrzeja Kobylarczyka zatytułowana „Modułowe podejście do syntezy wielometalicznych materiałów molekularnych” została opracowana w postaci przewodnika do zbioru pięciu artykułów opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, zgodnie z art. 187 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. Prace te zostały wybrane ze zbioru 13 publikacji stanowiących dorobek naukowy Doktoranta. Przewodnik składa się z siedmiu rozdziałów obejmujących łącznie 67 stron wraz z Bibliografią, która zawiera 136 pozycji literaturowych. Integralną część rozprawy stanowią załączniki, którymi są kopie 5 publikacji zamieszczonych w czasopiśmie z listy JCR o całkowitym współczynniku wpływu 40,408. W czterech spośród nich Doktorant jest pierwszym autorem, a w jednej współautorem. Ponadto Autor pracy załączył Oświadczenia współautorskie, których analiza wskazuje na jego istotny wkład w napisanie załączonych publikacji.

Stwierdzam, że sposób przedstawienia osiągnięć w postaci zwięzłego opracowania odnoszącego się do zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych nie budzi większych zastrzeżeń. Uwagę zwraca bardzo staranna szata graficzna całego opracowania, zarówno rysunki i wykresy zamieszczone w pracy są czytelne i dobrze opisane. Ważne jest, że w czterech z pięciu przedstawionych prace, Doktorant jest pierwszym współautorem.

W tym miejscu nasuwają się dwie drobne uwagi. Pierwsza z nich dotyczy braku spisu symboli, skrótów i akronimów stosowanych w rękopisie. Zamieszczenie powyższej listy byłoby znacznym ułatwieniem dla czytającego pracę. Kolejna uwaga dotyczy braku ściśle sprecyzowanego wniosku/wniosków końcowych. Autor w paragrafie 5 dokonuje podsumowania przeglądu na zakończenie, którego wskazuje kierunki zastosowań wyników



swoich badań, jednak moim zdaniem konieczny byłby jeden lub dwa dokładnie sprecyzowane wnioski końcowe.

2. Cele badań

Głównym celem badań sformułowanym przez Autora było zaprojektowanie oraz synteza „wielometalicznych materiałów molekularnych opartych na topologii sześciokrotnie nakrytego przestrzennie centrowanego sześcianu”. Charakterystyka zsyntetyzowanych związków metodami strukturalnymi, spektroskopowymi i magnetycznymi była prowadzona w celu zbadania zależności pomiędzy ich strukturą a właściwościami związanymi z funkcjonalnością: indukowaną bodźcem temperatury (a), anizotropią magnetyczną i powolnymi relaksacjami magnetycznymi (b) oraz tworzeniem dyskretnych architektur rozgałęzionych. Cele rozprawy ściśle wpisują się we współczesne kierunki badań nad nową generacją materiałów molekularnych, o właściwościach magnetycznych konkurencyjnych do stosowanych obecnie.

Aby zrealizować wymienione wyżej cele Doktorant zaplanował zróżnicowane kierunki syntezy. Dwa z nich polegały na funkcjonalizacji wewnętrznej rdzeni klastrów cyjanometalanowych, polegające na (a) wprowadzeniu do wybranych układów mieszanin jonów $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$ i $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ celem utworzenia układów trójmetalicznych $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{V}}_{6-x}\text{W}^{\text{V}}_x\}$ ($x = 1-4$) oraz (b) wbudowywanie jonów Ni(II) i Mn(II) do trójmetalicznego klastra $\{\text{M}^{\text{II}}_x\text{Co}^{\text{II}}_{9-x}\text{W}_6\}$ ($x = 1-8$). Kolejny kierunek syntezy był związany z funkcjonalizacją zewnętrzną polegającą na wprowadzaniu do układów zawierających rdzenie $\{\text{Mn}_9\text{W}_6\}$ lub $\{\text{Co}_9\text{W}_6\}$ odpowiednio N- lub N,O-donorowych ligandów organicznych.

Podsumowując należy podkreślić bardzo obszerny program zaplanowanych badań, którego realizacja wniesie cenny wkład w aspekty poznawcze z obszaru chemii koordynacyjnej, magnetochemii, a także syntezy materiałów molekularnych.

3. Ocena części merytorycznej rozprawy

Recenzowany przegląd Doktorat poprzedził Wstępem, w którym omówiona została strategia wytwarzania materiałów molekularnych bazujących na procesach łączenia się tzw. molekularnych bloków budulcowych. Wykorzystując cząsteczki/bloki o określonych właściwościach, np. elektrycznych, optycznych, magnetycznych, porowatości oraz zdolności do łączenia się w większe układy możliwe jest wytwarzanie materiałów o określonej strukturze, wielkości oraz właściwościach fizykochemicznych. Najważniejszym zagadnieniem, który poruszył Autor w tej części rozprawy jest szczegółowe przedstawienie grupy magnetycznych materiałów molekularnych, właściwości magnetycznych pojedynczych



cząstek, a przede wszystkim roli jaką odgrywają materiały molekularne zawierające klaster cyjanometalanowe $\{M^{\text{II}}_9[M^{\text{V}}(\text{CN})_8]_6\}$ we współczesnej chemii koordynacyjnej oraz w dziedzinie magnetyzmu molekularnego. Rozwinięciem tej części pracy jest artykuł przeglądowy *P1* (J. Kobylarczyk, E. Kuzniak, M. Liberka, S. Chorazy, B. Sieklucka, R. Podgajny, *Modular Approach Towards Functional Multimetallic Coordination Clusters*, CCR 419 (2020) 213394), w którym Doktorant jest autorem rozdziału *Cyanido-bridged systems*. Tematyka tej publikacji dotyczy ważnych z punktu widzenia współczesnych technologii zagadnień związanych z projektowaniem funkcjonalnych materiałów bazujących na wielocentrowych klastrach koordynacyjnych. W rozdziale *Cyanido-bridged systems* Autor skupił się na omówieniu związków koordynacyjnych zawierających mostkowe ligandy cyjanowe tworzące układy o różnej topologii. Moim zdaniem najbardziej interesujące jest omówienie możliwości rozbudowy określonych topologii, a przede wszystkim preferencji koordynacji jonów metalicznych oraz czynników wpływających na kierunki tworzenia określonych układów koordynacyjnych. Lektura artykułu *P1* uzasadnia trafność przyjętych przez Doktoranta kierunków syntezy nowych związków koordynacyjnych, istotną rolę strategii funkcjonalizacji strukturalnej zmierzających do wytworzenia materiałów molekularnych o określonych właściwościach magnetycznych.

W publikacjach *P2-P5* Doktorant przedstawił wyniki badań dotyczących syntezy układów wewnętrznie (*P2, P3*) i zewnętrznie (*P4, P5*) sfunkcjonalizowanych. Na szczególną uwagę zasługują moim zdaniem prace *P2* i *P3*, w których Doktorant przedstawia i dyskutuje wyniki syntez układów trimetalicznych typu $3d-5d-5d'$ (*P2*) oraz $3d-3d'-5d$ (*P3*). Powyższe układy otrzymano poprzez wprowadzenie do szkieletu klastra odpowiednio mieszanin diamagnetycznego jonu $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$ i paramagnetycznego jonu $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ (praca *P2*) lub jonów Ni(II) i Mn(II) w miejsce jonów Co(II) w klastrze $\{\text{Co}_9\text{W}_6\}$ (praca *P3*). W obu artykułach scharakteryzowano strukturę wytworzonych związków koordynacyjnych i omówiono wpływ funkcjonalizacji układu strukturę klastra. Następnie przedyskutowane zostały korelacje pomiędzy strukturą a właściwościami magnetycznymi zsyntetyzowanych kompleksów. Uzyskane wyniki pozwoliły ustalić, że rosnąca zawartość jonów $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ w szkielecie koordynacyjnym wpływa na zwiększenie stabilizacji stanu niskospinowego. Wyniki badań przedstawione w publikacji *P3* sugerują, że wprowadzanie jonów Ni(II) i Mn(II) w miejsce jonów Co(II) w klastrze $\{\text{Co}_9\text{W}_6\}$ jest lepszą metodą zwiększenia anizotropii klastra oraz wzmocnienia właściwości SMM w porównaniu do układów podstawianych jonami $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Re}(\text{V})$ i $\text{W}(\text{V})$).

Wpływ odmiennej strategii syntezy badanej grupy materiałów molekularnych przedyskutowano w publikacjach *P4* i *P5*. Ogólnym założeniem badań, których wyniki przedstawiono w publikacji *P4* było zbadanie wpływu wprowadzania przestrzennie



rozbudowanych ligandów N-donorowych (pochodnych bipyridyny i fenantroliny) na strukturę i właściwości magnetyczne kompleksów zawierających rdzenie $\{Mn_9W_6\}$. W rezultacie otrzymano trzy typy struktur kompleksów o różnym sposobie usieciowienia będących wynikiem bezpośrednich wiązań wodorowych oraz oddziaływań π - π . Doktorant zaobserwował, że w przypadku braku wzajemnych oddziaływań pomiędzy klastrami i słabych oddziaływaniach typu dipol-dipol występuje pojedynczy proces relaksacji magnetycznej. Utworzeniu silniejszych wzajemnych oddziaływań między klastrami towarzyszy efekt pojawienia się drugiego procesu relaksacji o znacznie wolniejszych czasach relaksacji. Kontynuując ten kierunek funkcjonalizacji przeprowadzono badania nad wprowadzeniem do kompleksów zawierających rdzenie $\{Co_9W_6\}$ ligandów N,O-donorowych, tj. N-tlenku pirazyny oraz N-tlenku 4,4'-bipyridyny. Ten kierunek syntezy doprowadził do otrzymania trzech nowych związków koordynacyjnych, z których dwa charakteryzowały się rozgałęzioną strukturą pośrednią, a jeden układem łańcuchowym. Nowością takiego kierunku syntezy jest to, że rozgałęzione związki można wylizolować, a następnie użyć w dalszej rozbudowie układu. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie określonego składu bi-, trimetalicznego rdzenia klastra, a następnie dołączać różne fragmenty molekularne mogących łączyć różne bloki budulcowe o kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych.

Analiza recenzowanego przeglądu zwraca uwagę na bogactwo materiału doświadczalnego zgromadzonego w załączonych publikacjach, w których Doktorant jest współautorem. Postawiony w pracy cel badawczy został tak sformułowany, że w zasadzie można się w nim doszukać hipotezy badawczej, którą Doktorant udowodnił poprzez wykonanie prac eksperymentalnych. Na uwagę zasługuje staranne opracowanie przewodnika, z określeniem udziału Doktoranta w poszczególnych publikacjach.

Podsumowując stwierdzam, że sposób przedstawienia osiągnięć w postaci zwięzłego opracowania odnoszącego się do zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych jest wyróżniający, podobnie jak wykonanie planu badawczego i opublikowanie wyników w renomowanych czasopismach, w wieloautorskich zespołach.

Należy podkreślić staranne opracowanie przeglądu, a drobne błędy, których Doktorant nie uniknął nie mają większego znaczenia wobec wysokiej wartości merytorycznej ocenianej pracy. Analiza załączonych publikacji skłania mnie do poruszenia zagadnienia wykorzystania widm oscylacyjnych syntetyzowanych związków koordynacyjnych do badania mocy oddziaływań wewnątrz klastrów trimetalicznych. Badania strukturalne zsyntetyzowanych związków badano z wykorzystaniem metod dyfrakcji rentgenowskiej, jednak interesujące wydawałoby się zbadanie wpływu struktury kompleksów na ich widmo oscylacyjne, szczególnie zmian oscylacji rdzenia wraz zmianami jego struktury. Czy prowadząc swoje badania Doktorant próbował zainteresować się tym zagadnieniem? Kolejnym interesującym tematem jest dalsze praktyczne wykorzystanie wyników badań Doktoranta.



Przedstawione zagadnienia mają charakter dyskusyjny i prosiłabym, aby Doktorant odniósł się do nich podczas publicznej obrony. Chcę podkreślić, że nie umniejszają one rangi dokonanych osiągnięć, które oceniam bardzo wysoko.

5. Ocena końcowa

Doktorant zrealizował założone cele badań eksperymentalnych, uzyskując interesujące wyniki o niepodważalnych znamionach nowości naukowej. W swoich badaniach wykazał się wiedzą, umiejętnością projektowania i prowadzenia syntez wielometalicznych materiałów molekularnych, charakterystyki strukturalnej oraz określaniu korelacji struktura krystaliczna-właściwości magnetyczne otrzymanych związków koordynacyjnych. Doktorant wykazał, że właściwości zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych wiążą się trzema typami zjawisk związanych z funkcjonalnością, tj. (a) indukowanymi temperaturą przejściami spinowymi i/lub przeniesieniem ładunku, (b) anizotropią magnetyczną i powolną relaksacją magnetyczną oraz (c) wysokospinowymi rozgałęzionymi platformami molekularnymi.

Zgodnie z powyższym stwierdzam, iż przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Jędrzeja Kobylarczyka, pt. „Modułowe podejście do syntezy wielometalicznych materiałów molekularnych” spełnia warunki przewidziane ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 192 ust. 2, Dz.U. poz. 1668, z późn. zm.) oraz art. 180 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1669, z późniejszymi zmianami).

Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pana mgr Jędrzeja Kobylarczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę sposób przedstawienia głównych tez pracy doktorskiej, wysoki poziom merytoryczny dyskusji zawartej w przewodniku oraz jakość opublikowanych prac, w których Doktorant opublikował wyniki przeprowadzonych badań (sumaryczny IF wynosi 40,408), wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr Jędrzeja Kobylarczyka.

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Chemii Nieorganicznej
i Koordynacyjnej
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
(796)