



WYDZIAŁ CHEMII

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

Dr hab. Robert Bronisz

Wrocław, 12.08.2018

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Mateusza Reczyńskiego
pod tytułem: „Functional Molecule-Based Materials Based on Nickel Complexes and
Polycyanidometallates”**

Dysertacja powstała w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Siekluckiej oraz dr hab. Beaty Nowickiej. Przedłożona do oceny rozprawa obejmuje zaprojektowanie, syntezę i charakterystykę właściwości nowych układów heterometalicznych, w których jednostki budulcowe: skompleksowane jony niklu i policyjanometalany spięte są za pomocą mostków cyjankowych. Recenzowana praca wpisuje się w zakres badań realizowanych z dużym powodzeniem w zespole badawczym prof. Siekluckiej. Jej zasadniczym elementem jest poszukiwanie korelacji pomiędzy zaburzeniem fizycznym lub chemicznym, a odpowiedzią badanego układu, w szczególności w obszarze materiałów solwatomagnetycznych. Obserwowany w ostatnich latach dynamiczny wzrost zainteresowania materiałami, których właściwości fizyczne lub chemiczne mogą być stymulowane bodźcem zewnętrznym, wynikają z potencjalnych możliwości ich zastosowania jako przełączników chemicznych, sensorów, elementów pamięci. Jednocześnie podejście polegające na konstruowaniu materiałów poprzez dobór odpowiednich składników budulcowych umożliwia wprowadzenie większej liczby funkcji fizykochemicznych, mogących współistnieć niezależnie obok siebie lub też wchodzić ze sobą w interakcję. Niewątpliwie jednym z największych wyzwań współczesnej chemii materiałów jest poznanie zależności pomiędzy strukturą układu a jego właściwościami, a co za tym idzie, dążenie do racjonalnego i skutecznego otrzymywania nowych związków o ściśle określonych właściwościach. Realizowana przez doktoranta problematyka badawcza ma złożony charakter i wpisuje się w aktualny nurt poszukiwań nowych funkcjonalnych materiałów molekularnych.

Zawartość pracy

Dysertacja zawiera 119 stron i napisana jest w języku angielskim. Rozprawa zaopatrzona jest w streszczenie w języku polskim i angielskim. Zasadnicza jej część składa się ze: wstępu, celu pracy, części eksperymentalnej, wyników i dyskusji, podsumowania oraz wykazu literatury (203 pozycje).

Pracę zamykają trzy dodatkowe rozdziały zawierające: listę publikacji, udziały w konferencjach, informacje o wkładach współautorów publikacji i źródłach finansowania badań.

Część literaturowa zapoznaje czytelnika z tematyką funkcjonalnych materiałów molekularnych. We wprowadzeniu autor podkreśla kluczową rolę, jaką odgrywa projektowanie struktury z wykorzystaniem składników budulcowych wnoszących wybrane funkcje fizykochemiczne. Należy podkreślić, że w chwili obecnej konstruowanie tego typu materiałów nadal odbywa się metodą prób i błędów. Autor zwraca uwagę na powyższą niedogodność, podkreślając jednak, że przypadkowość tworzących się w procesie samoorganizacji struktur można w pewnym stopniu ograniczyć nie tylko poprzez dobór jednostek budulcowych, lecz także kontrolując warunki prowadzonej syntezy. Chciałbym zwrócić uwagę, że ten właśnie aspekt, związany z umiejętnym doбором warunków syntezy, był niewątpliwie podstawą otrzymania sześciu nowych związków koordynacyjnych o strukturach klasterów lub polimerów koordynacyjnych. W dalszej części wstępu autor skupia się na przedstawieniu tych funkcjonalności, które zostały zaimplementowane w związkach prezentowanych w rozprawie. W szczególności omówiona została tematyka magnetyków molekularnych, w tym układów wykazujących odpowiedź na przyłożenie zaburzenia fizycznego bądź chemicznego, jak również związków wykazujących przewodnictwo protonowe oraz układów o ujemnej rozszerzalności termicznej. Przedstawiona w bardzo zwięzły sposób charakterystyka nie pozostawia wątpliwości, że obszar badawczy, w którym zamierza poruszać się doktorant, jest w fazie dynamicznego rozwoju.

Cel pracy został postawiony jednoznacznie i obejmował zaprojektowanie, syntezę i badania układów heterometalicznych, w których skompleksowane jony Ni(II) lub Ni(III) połączone zostaną za pomocą mostków cyjankowych z anionami wybranych policyjanometalanów piątego i szóstego okresu. Dobór składników budulcowych o precyzyjnie określonej strukturze został tak zaplanowany, aby w szczególności poprzez zmianę liczby cząsteczek gościa w sieci krystalicznej, wpływać na właściwości magnetyczne, zdolność do przeniesienia ładunku między centrami metalicznymi, przewodnictwo protonowe czy też rozszerzalność termiczną.

W części doświadczalnej zamieszczono opis syntez i charakterystykę analityczną otrzymanych produktów jak również podano szczegóły przeprowadzonych badań fizykochemicznych. Zgodnie z założeniami otrzymano połączenia heterometaliczne o centrach metalicznych połączonych mostkami cyjankowymi. Co istotne, wspólną cechą wszystkich otrzymanych związków jest obecność cząsteczek wody w sieci krystalicznej.

Otrzymane związki mają różną wymiarowość, co zostało wykorzystane przez autora, jako kryterium ich podziału na grupy. Pierwszą stanowią dwa 0-wymiarowe związki koordynacyjne zawierające w cząsteczce trzy atomy niklu oraz dwa atomy wolframu ($Ni^II_3W^V_2$). W zależności od rodzaju liganda blokującego: 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydyny lub 1,10-fenantroliny, wyizolowane zostały klaster o strukturze bipiramidy trygonalnej lub o strukturze kwadratu, z dodatkowo narożnie przyłączonym fragmentem zawierającym skompleksowany jon niklu. Obecność w każdym ze związków, ułożonych w pozycji *cis* anionów cyjankowych (lub anionu cyjankowego i cząsteczki wody) sprawia, że jony niklu(II) stają się centrami stereogenicznymi. W obu są to centra o identycznej konfiguracji, co w przypadku klastera o motywie kwadratowym jest niespotykane. Podczas krystalizacji związki zachowują się w odmienny sposób ponieważ w przypadku układu o strukturze bipiramidy trygonalnej zachodzi rzadko spotykany, spontaniczny rozdział na kryształy

enancjomorficzne. Badania właściwości magnetycznych wykazały występowanie w obu związkach sprzężenia ferromagnetycznego pomiędzy centrami Ni(II) i W(V). Pomiary te zostały wykonane dla próbek zatopionych w szklanych rurkach. Czy to oznacza, że zaobserwowano skłonność związków do dehydratacji mającej wpływ na właściwości magnetyczne?

Drugą grupę tworzą układy, w których naprzemiennie łączenie mostkami cyjankowymi jonów Ni(II), znajdujących się we wnętrzu 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu, z heksacyjanometalanami Ru(II) lub Os(II) prowadzi do utworzenia jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych. Związki te charakteryzują się wysokim przewodnictwem jonowym (rzędu $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm), klasyfikującym je w kategorii przewodników superjonowych, co jest związane z obecnością w sieci krystalicznej jonów hydroniowych oraz cząsteczek wody, tworzących sieć wiązań wodorowych. Dehydratacja pociąga za sobą obniżenie przewodnictwa. Utrata wody jest nieodwracalna i towarzyszą jej zmiany strukturalne pierścieni cyklamenu oraz zmiany odległości pomiędzy polimerycznymi nitkami. Układ, w którym znajdujące się w otoczeniu tetragonalnym, niskospinowe jony niklu(III) są odseparowane diamagnetycznymi jonami Ru(II) lub Os(II), zachowuje się w temperaturze powyżej 30 K jak paramagnetyk. W niskich temperaturach występują oddziaływania ferromagnetyczne pomiędzy paramagnetycznymi centrami niklu(III). Dehydratacja staje się zaburzeniem indukującym przeniesienie elektronu z Ru(II) lub Os(II) na Ni(III) co przejawia się wzrostem wartości iloczynu podatności i temperatury, który przyjmuje stałą wartość, aż do około 30 K. W porównaniu ze znanym z literatury układem opartym na anionie heksacyjanożelazianowym(II), w którym proces zachodzi ilościowo, oszacowano, że konwersja w analogu rutenowym przebiega z wydajnością 30%, a osmowym około 50%. Autor zaproponował wytłumaczenie tego zjawiska wskazując, że zdolność do utleniania policyjanometalanów przez skoordynowany jon niklu(III) maleje w szeregu $Fe > Os > Ru$. W przeciwieństwie do próbek hydratowanych, obecność w łańcuchu polimerycznym wyłącznie centrów paramagnetycznych Ni(II) oraz Ru(III) lub Os(III) sprawia, że w niższych temperaturach następuje zmiana charakteru oddziaływań na antyferromagnetyczne. Wystąpienie przejścia z przeniesieniem ładunku odzwierciedliło się także w zmianie właściwości optycznych. Wyniki badań z zastosowaniem spektroskopii UV-Vis wykazały obniżenie intensywności pasm metal-metal charge transfer $N^III M^{III} \rightarrow Ni^{III} M^{II}$, co bezpośrednio wskazuje na zmniejszenie udziału par $Ni^{III} M^{II}$ w układach dehydratowanych.

W mojej opinii, ważnym osiągnięciem doktoranta jest otrzymanie związków, które są pierwszymi układami Ni(III) występującymi w połączeniach z heksacyjanometalanami Ru(II) i Os(II), wykazującymi przy tym przejście z przeniesieniem ładunku, któremu towarzyszy zmiana właściwości magnetycznych i optycznych.

Trzecia grupa to połączenie kationu kompleksowego Ni(II) z cyklamem i anionem oktacyjanoniobu(IV). Nowością związaną z syntezą tego typu związków, jest konwersja powstającego początkowo trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego w nowy, wcześniej nieznaną układ dwuwymiarowy, na skutek wprowadzenia do mieszaniny reakcyjnej chlorku amonowego. W kryształach warstwy polimeryczne o strukturze plastra miodu zawierają, związane z sobą mostkami cyjankowymi, naprzemiennie ułożone jony Ni(II) i Nb(II). Warstwy są zorientowane względem siebie w taki sposób, że tworzą się kanały wypełnione cząsteczkami wody oraz kationami amonowymi. Mikroporowata struktura związku sprawia, że zarówno na skutek obniżenia wilgotności jak i podwyższenia temperatury następuje dwustopniowa dehydratacja. Badania dyfrakcji promieniowania X na próbce proszkowej ujawniły ewolucję dyfraktogramu w zakresach temperatur odpowiadających

poszczególnym etapom dehydratacji. Co interesujące, związek wykazuje elastyczność strukturalną, albowiem rehydratacja prowadzi do odtworzenia wyjściowej struktury. Pomiędzy centrami Ni(II) i Nb(IV) występują oddziaływania ferromagnetyczne. W temperaturach poniżej 30 K odnotowano proces dalekozasięgowego porządkowania magnetycznego prowadzącego do struktury ferrimagnetycznej, która jest wynikiem nierównocennej geometrii fragmentów Ni-CN-Nb. Obecność w strukturze mikroporowatej cząsteczek wody oraz możliwość ich odwracalnego usunięcia zostało wykorzystane jako narzędzie służące do kontrolowania właściwości magnetycznych. Dehydratacja sprawia, że w obszarze niskich temperatur następuje przełączenie typu dalekozasięgowego uporządkowania z ferrimagnetycznego na antyferromagnetyczne. Autor zwraca uwagę, że źródłem tego zachowania może być geometria jednego z mostków Ni-CN-Nb, która silnie zależy od zaangażowania terminalnych anionów cyjankowych w tworzenie wiązań wodorowych. Tym samym zmiana liczby cząsteczek wody będzie wywierała wpływ na sieć oddziaływań międzycząsteczkowych, a w efekcie na właściwości magnetyczne. Dalszą konsekwencją możliwości kontrolowania liczby cząsteczek wody w sieci krystalicznej jest zmiana przewodnictwa protonowego. Obniżaniu wilgotności względnej poniżej 70% towarzyszy załamanie przewodnictwa, co koreluje z przemianami strukturalnymi związanymi z przebudową sieci wiązań wodorowych. Analiza energii aktywacji wskazuje, że występujący powyżej 300 K mechanizm nośnikowy zostaje zastąpiony w niższych temperaturach mechanizmem Grothausa.

Uważam, że dużym sukcesem jest opracowanie metody syntezy pierwszego przedstawiciela nowej rodziny związków. Przy zachowaniu tych samych składników budulcowych, tworzących polimeryczny szkielet, doprowadzono do zmiany topologii sieci koordynacyjnej oraz do wprowadzenia nieskoordynowanego przeciwjonu. Autor podkreślił, że zastosowanie takiej strategii syntetycznej otwiera szerokie możliwości modyfikowania układu poprzez wprowadzenie do sieci krystalicznej innych kationów niż amonowy.

Czwartą grupę także tworzy jeden związek, będący tym razem trójwymiarowym polimerem koordynacyjnym, w którym każdy jon Ni(II) połączony jest z czterema anionami oktacyjanowanadu(IV). W związku występują dwa rodzaje cząsteczek wody: skoordynowane z jonami Ni(II) oraz woda krystalizacyjna. Ogrzewanie próbki prowadzi do usunięcia wody krystalizacyjnej, przy czym w wyższych temperaturach zachodzi także odwracalne odszczepienie molekuł skoordynowanych, czemu towarzyszy przemiana typu monokryształ-w-monokryształ. W formie hydratowanej, nie odnotowano występowania pomiędzy jonami Ni(II), które są odizolowane diamagnetycznymi anionami oktacyjanowolframianowymi, istotnych oddziaływań magnetycznych. Diametralna zmiana właściwości następuje po usunięciu skoordynowanych cząsteczek wody, albowiem związek w całym zakresie temperatur staje się diamagnetyczny. Autor tłumaczy to zachowanie zmianą geometrii koordynacyjnej na płasko-kwadratową, w przypadku której wszystkie elektrony jonu Ni(II) są sparowane. Interesujący z punktu widzenia potencjalnego zastosowania jest także fakt, iż utracie wody towarzyszy zmiana barwy. Usunięcie wody krytycznie wpływa również na rozszerzalność cieplną. W odróżnieniu od formy hydratowanej, układ bezwodny charakteryzuje się ujemną rozszerzalnością termiczną. Należy podkreślić, że jest to pierwsza obserwacja tego zjawiska w układach opartych na oktacyjanometalanach. Autor wskazuje, że w wyniku pojawienia się wolnych przestrzeni w sieci krystalicznej, wraz ze wzrostem temperatury zaczynają dominować drgania poprzeczne mostków cyjankowych. Ponadto analiza anizotropowych czynników temperaturowych ujawniła, że także rdzenie NiN_4 wykonują drgania poprzeczne w stosunku do kierunku mostkowania. W tym miejscu, chciałbym zaznaczyć, że ze względu na występowanie dużych luk w sieci krystalicznej,

doktorant dostrzega możliwość modelowania parametrów rozszerzalności termicznej, poprzez wymianę molekuł gościa. Nasuwa się w związku z tym pytanie czy na podobnej zasadzie będzie możliwe wpływanie na pozostałe, występujące w tym układzie funkcjonalności.

Ocena


Doktorant otrzymał sześć nowych związków nieopisanych wcześniej w literaturze. Część wyników przedstawionych w dysertacji została już opublikowana (2 prace) w renomowanych czasopismach międzynarodowych (*Inorganic Chemistry*, *Dalton Transactions*) co sprawia, że rola recenzenta jest ułatwiona ze względu na poddanie ich wcześniejszej ocenie. Oznacza to także, że prace, których doktorant jest współautorem, są odbierane jako wywierające znaczący wpływ na rozwój dziedziny. Jednocześnie jednak, przedstawienie rezultatów badań w formie tradycyjnej dysertacji daje możliwość dokonania oceny wkładu doktoranta. Przedstawiona mi do recenzji praca jest jednolita tematycznie i stanowi zamkniętą logicznie całość. Należy podkreślić, że ze względu na różnorodność występujących zjawisk badania miały charakter kompleksowy. Doktorant okazał się sprawnym syntetykiem otrzymując serię związków koordynacyjnych, wykorzystując przy tym techniki dyfuzyjne. Spostrzegawczość oraz dbałość o szczegóły, znajduje odbicie w opisach przeprowadzonych syntez, zawierających informacje dotyczące postaci tworzących się produktów oraz ich dalszej konwersji, co powinno ułatwiać ich powtórzenie. Korzystnie należy ocenić fakt, iż doktorant nie ograniczył się do wymiany składników budulcowych, lecz wprowadził dalsze modyfikacje, a w ślad za nimi kolejne funkcjonalności. W szczególności mam tu na myśli dwuwymiarowy polimer koordynacyjny zawierający wbudowane jony amonowe jako nośniki przewodnictwa protonowego. Doktorant niewątpliwie wyszedł obronną ręką z konieczności przeprowadzenia wielotorowych badań wynikających z multifunkcjonalnego charakteru otrzymanych układów. Uważam, że zastosowanie różnych technik instrumentalnych umożliwiających weryfikację otrzymanych wyników, a tym samym potwierdzenie natury występujących zjawisk, świadczy również o umiejętności krytycznego podejścia do analizowanego problemu. Przykładem tego jest wykorzystanie do identyfikacji indukowanego dehydratacją przejścia z przeniesieniem ładunku zarówno badań właściwości magnetycznych jak i spektroskopii UV-Vis. W konsekwencji, taki sposób realizacji badań pozwala, na ile to możliwe, w przypadku tak różnorodnych i skomplikowanych zjawisk, na ich głębszą analizę, a tym samym lepsze zrozumienie. W mojej ocenie sformułowane cele pracy zostały w pełni osiągnięte, a uzyskane wyniki są oryginalne i kryją w sobie istotny ładunek poznawczy, zarówno w zakresie badań podstawowych jak również potencjalnie aplikacyjny. Chciałbym dodać, że moja pozytywna ocena wynika nie tylko z faktu otrzymania związków o interesujących właściwościach oraz bardzo dobrego opanowania warsztatu badawczego i wykazania się wiedzą teoretyczną, lecz także z uzyskania wyników, które mogą otworzyć nowe ścieżki badawcze.

Praca jest zredagowana starannie. Rysunki są czytelne. Liczba błędów jest niewielka. Z recenzenckiego obowiązku wymieniam znaleziony na stronie 76 błąd polegający na wprowadzeniu słowa „brides” zamiast „bridges” oraz na stronie 91 „form” zamiast „from”. Na stronie 66 pojawia się odwołanie do nieistniejącego rysunku S11. Cytowane materiały źródłowe to w absolutnej większości prace badawcze, pochodzące w połowie z ostatniej dekady. Literatura cytowana jest w sposób jednolity. Jedynie w pozycji literaturowej [200] brakuje daty publikacji (1991).

Sądzę, że o zdolnościach doktoranta do prowadzenia badań na bardzo wysokim poziomie świadczy współautorstwo w publikacjach naukowych (9 prac) nie będących przedmiotem rozprawy doktorskiej, które ukazały się w tak renomowanych czasopismach jak *Dalton Transactions*, *Chemical Communications*, *Crystal Growth & Design*, *Crystal Engineering Communication*, *Inorganic Chemistry Frontiers* czy *European Journal of Inorganic Chemistry*. Aktywność naukowa przejawia się także udziałem w międzynarodowych konferencjach naukowych (7 prezentacji, w tym trzy wygłoszone) oraz w zdobywaniu środków finansowych na realizację badań (3 granty).

Podsumowując, na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej Pana Mateusza Reczyńskiego pod tytułem „Functional Molecule-Based Materials Based on Nickel Complexes and Polycyanidometallates” 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 do Rady Wydziału Chemii UJ o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że Pan Mateusz Reczyński wykazał się doskonałym opanowaniem warsztatu naukowego, a biorąc także pod uwagę wysoki poziom naukowy zaprezentowanych wyników oraz stopień komplikacji problemów, z którymi z sukcesem się zmierzył, składam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej.



Robert Bronisz