

Warszawa, 16 lipca 2018 r.

Prof. dr hab. Wojciech Grochala
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych
Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Mateusza Reczyńskiego

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Mateusza Reczyńskiego została zatytułowana „*Functional Molecule-Based Materials Based on Nickel Complexes and Polycyanidometallates*”; jest ona napisana w języku angielskim. Pracę promują Pani prof. dr hab. Barbara Sieklucka oraz Pani dr hab. Beata Nowicka. Przedmiotem badań w rozprawie były studia polimerów koordynacyjnych zawierających nikiel oraz rozmaitego typu aniony oligocyjanometalanowe, zazwyczaj heksa- lub oktacyjano- pochodne cięższych metali d t.j. W, Ru, Os, czy Nb. Badane układy zawierały czasami inne ligandy, w tym cyklam (którego tej właśnie zwyczajowej nazwy będę dalej używał), czy cząsteczki wody; część badanych układów zawierała również wodę krystalizacyjną czy kationy amonowe. Łącznie zbadano kilkanaście nowych związków chemicznych wśród których część stanowią związki pozbawione wody tak krystalizacyjnej jak i solwatacyjnej, otrzymane przez celową dehydratację wyjściowych układów wodę zawierających.

Praca napisana jest w formie zwyczajowo przyjętej dla rozpraw doktorskich, składa się zatem z części *Introduction*, która można formalnie uznać za część literaturową, po której następują: zdefiniowanie celów pracy, opis metodologii badań, oraz szczegółowe przedstawienie wyników badań wraz z ich interpretacją; rozprawę zamyka podsumowanie

oraz zbiór cytowanych pozycji literaturowych. Dołączono także informację o powiązanych z rozprawą pracach naukowych, które ukazały się już w druku, i wystąpieniach konferencyjnych pana mgr. Reczyńskiego.

Już na wstępie muszę zaznaczyć, że rozprawę czyta się bardzo dobrze mimo, iż niesie ona bardzo wiele szczegółowych informacji i lektura wymaga przez to pewnego wysiłku. Łatwość zapoznania się z tekstem wynika po części z umiejętnej narracji a po części z doskonałego zilustrowania tekstu rysunkami – jest ich wiele i świetnie oddają analizy przeprowadzone przez autora. Użyty język angielski jest – o ile mogę to jako *non-native speaker* ocenić – poprawny; jedyne niedopatrzenie to użycie w liczbie mnogiej formy *octahedrons* w miejsce zalecanej *octahedra* (forma *octahedrons* jest używana sporadycznie).

Praca napisana jest niezwykle starannie i fachowo. Nie dostrzegłem w niej żadnych potknięć, które można by jednoznacznie uznać za błąd merytoryczny (choćby niewielki; nie mówiąc już o rażącym); nie mogę tego niestety powiedzieć o innych pracach doktorskich, z którymi mogłem się na przestrzeni ostatniej dekady zapoznać. Ze względu na ową wewnętrzną spójność logiczną rozprawy, która wyraźnie wskazuje na fakt doskonałego panowania Pana mgr. Reczyńskiego nad omawianym materiałem (oraz wysokich lotów opiekę promotorską), nie będę tu dyskutował pozostałych jej zalet, czy drobnych niedociągnięć (te wymienię na samym końcu), lecz skupię się od razu na pięciu kwestiach związanych z (po części dyskusyjną) interpretacją obserwowanych zjawisk.

1. Stwierdzenie podane na str.49, iż „*The axial distortion arises from the Jahn-Teller effect which originates from the low-spin d^7 electronic configuration of Ni^{III} centers.*” nie jest co prawda niepoprawne, ale nie oddaje całej istoty problemu. Przyczyna, dla której pierwsza sfera koordynacyjna wokół Ni^{III} jest silnie odkształcona od idealnego oktaedru tkwi przecież

także w fakcie, że cztery z ekwatorialnych atomów N pochodzą z zupełnie innego liganda niż dwa pozostałe (aksjalne) atomy N. O ile pierścień cyklamowy jest dość giętki i możliwe jest częściowe dostosowanie odległości Ni–N do potrzeb kationu (związanych z zaspokojeniem jego znacznego potencjału chemicznego), o tyle bliska koordynacja aksjalna przez ligandy cyjankowe nie jest możliwa, gdyż (zgodnie z *regułą trans*) oznaczałaby silne osłabienie wiązań między CN^- a Ru czy Os. Ponadto, wiodłaby do odpychania elektronów π anionów CN^- – z elektronami rezydującymi na centrum niklowym. Dlatego nawet niekatywny Jahn-Tellerowski kation, np. Zn czy Cd, powinien takie odkształcenie sfery koordynacyjnej w postaci idealnego oktaedru wykazywać i dlatego tylko część przyczyn zjawiska obserwowanego dla Ni^{III} tkwi w efekcie Jahn-Tellera. Ciekawym również więc sprawdzenie, jakie odkształcenie wokół Ni^{III} występować będzie w referencyjnym układzie $\text{Ni}(\text{cyklam})(\text{CN})_2$.

2. Analiza widm elektronowych próbek **3d** i **4d** w porównaniu z próbkami, odpowiednio, **3** i **4**, rzeczywiście nie jest łatwa, ze względu na niekompletność transformacji redoks. Tym bardziej, że już samo przypisanie dla próbek **3** i **4** jest dla mnie nieoczywiste. Na jakiej podstawie – poza analogią ze związkiem żelaza – zostało dokonane przypisanie głównych, szerokich pasm absorpcji, do przejść typu CT pomiędzy kationami M^{II} oraz centrami Ni^{III} ? Nie mogę się oprzeć wrażeniu, że maksima pasm przy ok. 600 nm nie są wcale powiązane z szerokim „ogonem” absorpcji sięgającym aż 1400nm – rzadko spotykamy przejścia elektronowe tak mocno rozmyte w skali energii (0.9–2.1 eV), nawet w ciele stałym. Wygląd widm sugeruje, że ów „ogon” to po prostu odrębne pasmo absorpcji, ukryte w zboczu głównego silnego pasma. Fakt, iż absorpcja „ogona” systematycznie przesuwana się do coraz krótszych fal w szeregu Fe, Os, Ru, może sugerować, że właśnie ta absorpcja jest typu *inter-metal charge-transfer*, jak należałoby przecież oczekiwać na podstawie standardowych potencjałów elektrochemicznych (wymienianych zresztą przez autora na str.65). Dodatkowym argumentem za takim przypisaniem byłby fakt łatwości z jaką zachodzi

przemiana redoks w funkcji obecności ligandów słabego pola (cząsteczki wody) co sugeruje, że przejście CT powinno być najniższym energetycznie wzbudzeniem w tych układach. Przypisanie głównego pasma przy 600 nm do tego typu absorpcji napotyka na moje wahanie głównie z tego powodu, że brak jest zróżnicowania energii przejścia dla Ru i Os – a to właśnie byłoby przecież oczekiwane. Warto również wiedzieć w jakim obszarze można oczekiwać zwrotnego przejścia CT, tzn. transferu elektronu z Ni^{II} na Ru^{III}? Czy nie odpowiada ono aby absorpcji przy ok. 400 nm, która jest dużo słabsza dla układu rutenowego niż dla osmowego lub żelazowego w związku z tym, że konwersja redoks zachodzi w najmniejszym stopniu właśnie dla związku Ru? Przy okazji komentowania tego zagadnienia nadmienię, że jestem mile zdumiony faktem zaobserwowania niemal teoretycznej konwersji redoks w układzie osmowym gdzie standardowe potencjały odnośnych par redoks dla Os i Ni są niemal identyczne – musi to być szczęśliwy zbieg okoliczności związany z podobnymi efektami solwatacyjnymi w roztworach wodnych dla tych właśnie układów.

3. Skąd przypisanie (str.65) oscylacji wysokoczęstotliwościowych pasm rozciągających CN do mostkowych a nie terminalnych ligandów CN, skoro z tabeli 2.2 wynika, że (jak można by się zresztą spodziewać) ligandy mostkowe wykazują długość wiązania CN o ok. 0.01 Å dłuższą niż terminalne? Czy w grę wchodzi efekt przestrzennego uwięzienia liganda między kationami, który powoduje usztywnienie studni potencjału? Dla jasności, warto powoływać się na dane literaturowe przy dokonywaniu tego typu przypisania.

4. Największą moją wątpliwość budzi analiza właściwości magnetycznych dla związku **5**, a konkretnie kwestia charakteru ferrimagnetycznego, tj. antyrównoległego ustawienia różnych spinów na dwóch podsieciach. Autor próbuje przekonać czytelnika, że jedną z tych podsieci stanowią kationy oznaczone w strukturze jako Ni² (scenariusz 1), nie zaś kationy Nb^{IV} (scenariusz 2). Nie twierdzę, że autor na pewno się myli gdyż nie mam mocnych dowodów

przemawiających za scenariuszem 2, jednak dowody na scenariusz 1 także są, w mojej opinii, słabe. Choć autor powołuje się na przypadek analogicznego związku wolframu, analiza dla związku W (a to jedyny precedens) mogła być przecież błędna. Argumentacja oparta o wartości kątów Ni–N–C dla dwóch różnych centrów Ni również jest niezbyt przekonująca, gdyż różnica w kątach wynosi tylko ok. 8° i nie wydaje mi się, by mogła spowodować zmianę znaku oddziaływań nadwymyennych – czułbym się jednak przekonany gdyby ta spekulacja poparta została wynikami obliczeń kwantowomechanicznych. *Nota bene*, jedyne ilustracje, których zabrakło mi przy lekturze tekstu, to właśnie te związane ze ścieżkami oddziaływań nadwymyennych.

5. Wyniki związane z ujemną rozszerzalnością termiczną związku **6d** uważam za bardzo ciekawe mimo, iż pierwszy przypadek wśród układów cyjankowych, Zn(CN)₂, odkryto ponad dekadę temu, a dalsze studia dostarczyły większej liczby podobnych przykładów. Analogicznie zresztą zachowują się dużo prostsze kombinacje pierwiastków chemicznych, regularne ReO₃ i ScF₃. Autor, za literaturą, przypisuje ten efekt obsadzeniu termicznemu wyższych stanów kwantowych niskoczęstotliwościowych modów grupy CN mających charakter zahamowanej translacji lub zahamowanej rotacji, t.j. wychylających atomy C i N z linii łączącej atomy metali. Używa On przy tym sformułowania „*The transverse vibration may compensate the stretching vibration $\nu(C\equiv N)$ and, as a result, produce zero thermal expansion (ZTE), which was clearly presented for rubidium manganese hexacyanidoferrate, $RbMn[Fe(CN)_6]$.*”. Dla ścisłości zauważę, że sytuacja jest bardzo skomplikowana. Po pierwsze, jakiegokolwiek wychylenie liganda CN⁻ z linii łączącej Ni i W powiązane jest ze zmianą oddziaływań nikiel-ligand typu σ oraz π . Niskospinowy stan Ni^{II} jest stabilizowany silnymi oddziaływaniami σ -donorowymi, do czego idealna jest geometria liniowa. Z drugiej strony, łamanie kąta powoduje częściowe zaangażowanie orbitali typu π liganda w wiązanie typu σ z orbitalem d(x²-y²) niklu (całka nakrywania przestaje być zerowa!). Wreszcie, wpływ wiązania

typu π -back bonding może, przy pewnych typach wychyleń, wynosić dokładnie zero (istotne jest tu w jakiej płaszczyźnie wychyla się ligand w stosunku do osi tetragonalnej na niklu). Już z tego widać, że częstości modów poprzecznych będą niższe niż wynikałoby to z prostego intuicyjnego z pozoru modelu nieuwzględniającego w ogóle wpływu orbitali wpływu typu π . Co więcej, trudno tu mówić o kompensacji w sensie sugerowanym przez Autora. Zważmy, iż przy wychyleniu zarówno typu pseudo-translacji jak i pseudo-rotacji, oś liganda cyjankowego wychodzi poza linię łączącą centra metali a w związku z tym oscylacje rozciągające tego liganda trafiają niejako w pustkę – a przez to dużo słabiej wpływają na rozszerzalność termiczną w ogóle. Do tego dochodzi ich wysoka częstość – są to oscylacje o najwyższej częstości a przez to termiczne obsadzanie stanów o coraz wyższych liczbach kwantowych jest trudne w porównaniu z modami normalnymi o dużo niższych częstościach (typu drgań rozciągających Ni-CN czy W-CN – właściwie to one decydują o rozszerzalności termicznej układu, nie zaś mody rozciągające CN). Do tego dochodzą więzy zewnętrzne tj. np. obecność rozpuszczalnika a przez to wiązań wodorowych w pobliżu liganda. Widać wyraźnie, że dynamika sieci takiego układu jest nietrywialna i może być trudna do poprawnego ilościowego opisu. Tym bardziej nadmienię, że warto poświęcać uwagę niskoczęstościowemu zakresowi widm oscylacyjnych (FIR czy widma Ramana dla liczb falowych $< 200 \text{ cm}^{-1}$); kryją się tu często pasma o większej wartości diagnostycznej niż w rejonie zwyczajowo uznawanym za „fingerprint”. Tu właśnie najłatwiej byłoby szukać pasm pochodzących od omawianych wyżej modów normalnych i konfrontować wyniki studiów w funkcji temperatury (także w zakresie antystokesowskim widm Ramana) z wynikami teoretycznymi. Pozostaje rozważyć jeszcze jedna potencjalna przyczynę ujemnej czy zerowej rozszerzalności termicznej, a mianowicie zachowanie pierwszej sfery koordynacyjnej kationu niklu. Jest rzeczą często obserwowaną (szczególnie w ferroelektrykach), że kation metalu przejściowego wykazuje miękki mod normalny związany z łamaniem symetrii (np. Ti^{IV} w tytanianach z liczby koordynacyjnej 6 do 4+1+1, co wiąże się z piramidalizacją oktaedru). W

przypadku niskospinowego kationu niklu taka piramidalizacja z konieczności angażuje wolne orbitale p na metalu, przez mieszanie d_{z^2}/p , ale nie jest ona trudna, gdyż odległości do ligandów aksjalnych są znaczne. Dlatego Rys.4.5.c) można interpretować nie tylko tak, że jednostka $[\text{NiN}_4]$ wykazuje mobilność polegającą na ruchu Ni i N w fazie, ale być może właśnie w antyfazie (piramidalizacja). Oczywiście, ze względu na mieszanie stopni swobody zdefiniowanych lokalnie (z punktu widzenia Ni i z punktu widzenia ligandów cyjankowych) istnieje pewna swoboda narracji, lecz ostateczna dyskusja na temat przyczyn zjawiska ujemnej rozszerzalności cieplnej może uwzględniać wpływ pewnych współrzędnych normalnych i współrzędnych wewnętrznych w sposób ilościowy, co w przypadku przewagi jednej z nich spowoduje zasadną dominację jednego ze scenariuszy.

Pozostałe uwagi drobniejszego kalibru są następujące:

- a) Część literaturowa (*Introduction*) jest zbyt zwięzła (niewiele ponad 8 stron), mimo, iż przywołuje aż 94 odnośniki literaturowe. Gdyby nie wysoka jakość wyników własnych, uznałbym tę zwięzłość za nieodpowiednią.
- b) Jest kwestią dyskusyjną, czy błękit pruski można uznać za materiał *stricte* molekularny (str.12).
- c) Warto pamiętać, że struktura krystaliczna niezwyklego związku oznaczonego jako **Mn12** (str.13) została po raz pierwszy rozwiązana przez prof. Lisa, na kilkanaście lat przed wniknięciem w naturę oddziaływań magnetycznych w tym układzie (*Acta Cryst. B* 36 (1980) 2042).
- d) Wielofunkcyjność jest istotnie często bardzo pożądana, ale stosowny jest zdrowy rozsądek i pewne umiarkowanie: trudno mi wyobrazić sobie dlaczego wysokie przewodnictwo protonowe w wysokiej temperaturze miałyby być pożyteczne w powiazaniu, na przykład, z określonym typem porządkowania magnetycznego w niskich temperaturach. Podobnie, zwrot „*dehydration-induced switching of magnetic, optical and thermal expansion*”

properties" (str. 21) może być użyty, po wzbogaceniu o wiele innych jeszcze cech fizykochemicznych, do opisu odwodnienia pięciowodzianu siarczanu miedzi. Zatem poszukiwanie wielofunkcyjności jest tu, moim zdaniem, nieco wymuszone, o ile nie łączy się z jakimś realnym i ważnym zastosowaniem.

e) Wynik opisany na stronie 32 (rozdzielenie enancjomerów w osobnych fazach krystalicznych) może wynikać ze szczególnie silnego wzmocnienia enancjomerycznego, znanego w chromatografii; w efekcie tym niektórzy upatrują nawet przyczyn związanych ze skrętnością życia organicznego.

f) W przypadku oddziaływań przyciągających (stabilizujących) między aromatycznymi ligandami w związku **1** należy raczej mówić o oddziaływaniach $\pi-\pi^*$ niż $\pi-\pi$ (str. 33 i 34), gdyż te ostatnie mogą być tylko odpychające. Strukturą rządzą zresztą zarówno te pierwsze jak i te drugie (str.39). Tym bardziej nie rozumiem co dokładnie zostało przedstawione na Rys.1.7 i co oznacza legenda kolorów. Nie jest też dla mnie jasne czy cecha przedstawiona pochodzi z eksperymentu czy też z obliczenia.

g) Stwierdzenie ze str.43 „*Since both of the clusters have the same metallic composition, they show similar magnetic behavior.*” jest cokolwiek zbyt odważne i może być zaakceptowane wyłącznie zważywszy na olbrzymie podobieństwo struktury krystalicznej (których niuansy tak silnie mogą wpływać na właściwości magnetyczne, że potrafią zniweczyć narzucające się z początku podobieństwo).

h) W dyskusji oddziaływań nadwymiarowych w wielu badanych układach zabrakło mi prostej analizy opartej o reguły Goodenough-Kanamori. Zważywszy, że jedno z centrów metalicznych to Ni (a zatem w stanie wysokospinowym kluczowe orbitale są rodzaju σ^*), a drugie to wczesny metal przejściowy (a zatem obsadzone orbitale d są typu π^*), przy idealnie liniowej geometrii cyankowego liganda mostkującego oczekujemy wyzerowania antyferromagnetycznych oddziaływań nadwymiarowych i zdominowania oddziaływań międzyspinowych przez słabe ferromagnetyczne oddziaływanie przez przestrzeń oraz

ferromagnetyczną wymianę Hunda. Istotnie, większość obserwowanych tu oddziaływań jest słabych i ferromagnetycznych.

i) Wielka szkoda, że autorowi nie udało się scharakteryzować produktów częściowego rozkładu związków **3** i **4** wygrzanych do ok. 100 °C a następnie ochłodzonych do temperatury pokojowej; myślę, że z zachowaniem procedur bezpieczeństwa udałoby się to uczynić, a obecność protonu w strukturze mogłaby zaowocować ciekawymi właściwościami badanych faz (o ile proton nie zlokalizowałby się całkiem na którymś ligandzie cyjankowym). Czy przeprowadzając badania magnetyczne i spektroskopowe próbek, z których usuwano wodę pod próżnią w temperaturze pokojowej, a nie przez wygrzewanie, sugerowano się właśnie niestabilnością termiczną próbek otrzymanych po drugim etapie rozkładu termicznego?

j) W przypadku próbek zawierających złożoną mieszaninę kationów aktywnych- i nieaktywnych EPR-owsko, takich jak **3d** i **4d**, zastosowanie spektroskopii EPR w zakresie X-band jest oczywiście mało przydatne; jednak chciałbym zasugerować autorowi użycie w przyszłości wysokorozdzielczej spektroskopii w wysokim polu magnetycznym rzędu 10–20 T, co pozwala na bardzo dobre odseparowanie składowych tensora **g** pochodzących od różnych obecnych w próbce jonów o spinie ½.

k) Z początku liczba pasm użytych do dekonwolucji widm na Rys.4.6 wzbudziła mój sprzeciw, lecz po lekturze Tabeli 4.4 wycofuję wątpliwości.

i) Pewien niedosyt czuje po lekturze rozdziału *Summary and Perspectives*, gdyż co prawda związane podsumowanie w nim znajduję, ale żadnych konkretnych pomysłów na ciekawe badania, które można byłoby przeprowadzić w bliskiej przyszłości.

Ostatnia ogólna uwaga związana jest z filozofią postępowania badacza. Autor rozprawy podkreśla kilkakrotnie element *planowania syntezy* („*design*”) ale w rozprawie niezwykle rzadko spotyka się bardzo konkretne przekonujące uzasadnienie dlaczego dany układ został wybrany do badań. O ile takie w miarę proste ekstrapolacje z układów już znanych są

oczywiście możliwe i pożyteczne o tyle strategię badacza często psuje sama Natura, dostarczając mu niespodzianek już na etapie syntezy (a cóż dopiero właściwości materiału!). Zatem, w kwestii „*design vs. serendipity*” – czy np. wykrystalizowanie związku **1** w postaci czystych enancjomerycznych form (co jest bodaj najciekawszym rezultatem otrzymanym dla tego związku) było w istocie *planowane*? Czy planowano stechiometrię badanych układów, w tym liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej? Myślę, że uczciwa odpowiedź na to pytania wymaga stwierdzenia, że o faktycznej stechiometrii wykrystalizowanego w kolbce związku badacz przekonał się dzięki serii żmudnych studiów, a dopiero potem w oparciu o znajomość składu i struktury starał się zrozumieć pewne bardziej subtelne cechy układu.

Wszystko, co napisałem wyżej, to w istocie punkty zaczepienia do dalszej dyskusji lub potknięcia ale mało znaczące. Po tekście widoczna jest znaczna dojrzałość Autora i jego doskonała znajomość współczesnej chemii koordynacyjnej; imponujący jest również szeroki warsztat metod instrumentalnych użytych do analiz próbek. Analizy są rzetelne i pozbawione spekulatywności: najważniejsze wyciągnięte wnioski mogą zostać za pełni potwierdzone i mają znaczny ciężar gatunkowy, w szczególności na polu optomagnetochemii. Badania własne są uczciwie osadzone w literaturze przedmiotu; bibliografia jest bogata.

W podsumowaniu, rozprawę doktorską mgr. Reczyńskiego oceniam na celujący. Uważam, że spełnia ona z naddatkiem wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw Nr 65/2003 pozycja 595). Przeto wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Chemii UJ o dopuszczenie mgr. Mateusza Reczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na wagę osiągnięć jak i ponadprzeciętny dorobek publikacyjny wnioskuję niniejszym o zgłoszenie rozprawy do wyróżnienia.