

*Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński*  
*Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej*

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Olafa Stefańczyka

pt. „*Magnetic and photomagnetic molecular switches based on cooper(II) complexes and octacyanidometalates*”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Olafa Stefańczyka została wykonana w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Siekluckiej. Prowadzone badania w ramach rozprawy były finansowane w ramach programu MPD koordynowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej. Praca ta jest interesującym rozszerzeniem intensywnie rozwijanej w Zespole macierzystym tematyki badawczej koncentrującej się na otrzymywaniu i charakteryzacji wielofunkcyjnych materiałów molekularnych. Doktorant podjął się bardzo interesujących interdyscyplinarnych badań nad otrzymywaniem, budową oraz charakterystyką spektralną i magnetyczną układów opartych na kompleksach miedzi(II) i oktoocjanometalanach(IV/V) jako potencjalnych nowych magnetycznych i fotomagnetycznych przełącznikach molekularnych. Bazując na ogromnym doświadczeniu Zespołu macierzystego zaprojektowano połączenia mogące wykazywać przełączalność właściwości magnetycznych pod wpływem zewnętrznych bodźców w formie pola magnetycznego i/lub temperatury oraz światła. Wprowadzenie do struktury wybranych układów ligandów chiralnych znacznie podniosło złożoność i atrakcyjność badanych materiałów.

Badania nad projektowaniem i syntezą nowych materiałów funkcjonalnych o zadanych i unikatowych właściwościach fizykochemicznych są jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin nauki. Obecne główne trendy na polu rozwoju badań nad molekularnym magnetyzmem wyznaczają trzy klasy materiałów magnetycznych: molekularne magnesy nanostrukturalne, materiały magnetyczne i wielofunkcyjne materiały magnetyczne. W tym kontekście wybór problematyki badawczej oraz obiektów badań należy uznać za bardzo aktualny i wartościowy z punktu widzenia badań podstawowych oraz potencjalnych aplikacji.

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim i ma klasyczny układ: wstęp poprzedzony dwujęzycznym streszczeniem i wykazem stosowanych skrótów, część literaturowa, cel pracy, część eksperymentalna, dyskusja wyników oraz podsumowanie. Część literaturowa liczy niespełna 11 stron włącznie z 3-stronicową tabelą z zebranymi właściwościami fotomagnetycznymi dla 22 układów typu  $\text{Cu(II)-[Mo(CN)}_8\text{]}^{4-}$ . Podrozdział 1.1 Molecular magnetic materials, stanowiący omówienie problematyki molekularnych materiałów magnetycznych liczy niespełna półtorej strony. W pierwszym momencie nawet sądziłem, że jest to krótkie wprowadzenie do bardzo bogatej tematyki przedmiotowego problemu, po którym nastąpi szersze omówienie specyficznych zagadnień związanych z poszczególnymi klasami materiałów magnetycznych. Niestety, tego niewątpliwie bardzo pożądanego omówienia nie znalazłem zarówno w części literaturowej jak i przy omawianiu wyników własnych. W dalszej części literaturowej Doktorant skupia się już na zagadnieniach bezpośrednio związanych z tematem rozprawy: oktacyjanometalanach jako molekularnych jednostkach budulcowych, ich właściwościach fizykochemicznych i magnetycznych oraz fotomagnetycznych przełączników molekularnych bazujących na kompleksach miedzi(II) i oktacyjanometalanach(IV/V).

Ocena merytoryczna pozostałych rozdziałów pracy, tj. części eksperymentalnej oraz części poświęconej wynikom własnym i ich dyskusji, jest znacznie ułatwiona, ponieważ znaczna część prezentowanych danych została już wcześniej zweryfikowana przez recenzentów w najbardziej renomowanych czasopismach w dziedzinie chemii nieorganicznej. Część eksperymentalna liczy 17 stron i zawiera wyczerpujący opis syntezy 30 nowych związków wraz z danymi analizy elementarnej oraz charakterystyką spektralną. Budowę 17 związków określono metodą rentgenografii strukturalnej. Imponująca jest różnorodność technik zastosowanych do badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, które realizowane były we współpracy z licznymi zespołami naukowymi krajowymi i zagranicznymi. Doktorant wykazał się więc nie tylko doskonałą znajomością warsztatu badawczego z zakresu syntezy nieorganicznej, ale również umiejętnością prowadzenia szeroko zakrojonych badań fizykochemicznych.

Rozdział wyników własnych i ich dyskusji jest najobszerniejszą częścią rozprawy i liczy ponad 100 stron. Wyniki własne obejmują pięć głównych zagadnień: (1) Funkcjonalizację połączeń  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-[M}^{\text{V}}(\text{CN})_8\text{]}^{3-}$  poprzez włączenie do ich warstwowej

struktury podwójnej ligandów chiralnych oraz badanie aktywności magneto-ptycznej otrzymanych związków; (2) Projektowanie i syntezę jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych Cu(II)-W(V) podatnych na przełączanie polem magnetycznym oraz charakterystyka ich zachowania metamagnetycznego; (3) Kontrolowanie właściwości magnetycznych hybrydowych sieci nieorganiczno-organicznych poprzez modyfikację długości mostkujących ligandów organicznych; (4) Badanie efektu fotomagnetycznego w połączeniach Cu<sup>II</sup>-Mo<sup>IV</sup> i analiza potencjalnych mechanizmów tego efektu; oraz (5) Wprowadzenie ligandów chiralnych do potencjalnych układów fotomagnetycznych typu Cu<sup>II</sup>-[Mo<sup>IV</sup>(CN)]<sup>4-</sup>. W ramach realizacji tych jednostkowych celów badawczych otrzymano szereg bardzo oryginalnych i znaczących osiągnięć naukowych. Opracowano efektywną metodę wprowadzania do połączeń Cu<sup>II</sup>-[M<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> o strukturze warstwy podwójnie sprotonowanych ligandów azotowych o zróżnicowanym szkielecie w porównaniu do liniowych poliamin alifatycznymi, co umożliwiło m. in. wprowadzenie do struktury chiralnego kationu 1,2-diaminocyklo-heksanowego. W efekcie otrzymano oryginalne połączenia typu L{Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>[W<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>} wykazujące naturalną i magnetyczną aktywność optyczną w kompleksach miedzi(II) z oktacyjanometalanami pochodząca, odpowiednio, od wprowadzonego chiralnego kationu 1,2-diaminocykloheksanowego oraz warstw podwójnych. Opracowano również efektywną metodę wymiany N,N-dwufunkcyjnych łączników o zróżnicowanej odległości pomiędzy donorowymi centrami azotowymi, tj. 4,4'-bipirydyłu na pirazyne, w wybranych hybrydowych sieciach nieorganiczno-organicznych o strukturze warstwy podwójnej zawierających połączenia Cu<sup>II</sup>-[M<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> oraz określono wpływ charakteru łączników na właściwości magnetyczne badanych materiałów. Otrzymano pierwsze jednowymiarowe połączenia metamagnetyczne wśród kompleksów metali bloku 3d z oktacyjanometalanami, wykazujące przełączalność między różnymi stanami magnetycznymi zarówno pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego jak i temperatury. Uzyskano pięć nowych połączeń Cu<sup>II</sup>-[Mo<sup>IV</sup>(CN)]<sup>4-</sup> z ligandami organicznymi, spośród których trzy wykazywały znaczący efekt fotomagnetyczny. W tym przypadku równie wartościowym elementem było określenie, w oparciu o uzyskane wyniki, mechanizmu odpowiedzialnego za obserwowany efekt. Znaczącym sukcesem zakończyło się też opracowanie oryginalnej metody otrzymywania chiralnych układów fotomagnetycznych typu Cu<sup>II</sup>-[Mo<sup>IV</sup>(CN)]<sup>4-</sup> w oparciu o chiralne bloki budulcowe Cu<sup>II</sup><sub>n</sub>L<sub>4</sub> (gdzie L = aminoalkohol).

Niewątpliwie uzyskane wyniki otwierają nowe możliwości racjonalnego projektowania i otrzymywania nowych magnetycznych i fotomagnetycznych przełączników molekularnych o pożądanym właściwościach.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska mgr Olafa Stefańczyka zawiera niezmiernie bogaty materiał doświadczalny charakteryzujący się dużą nowością naukową. Niewątpliwie jest to wynik umiejętnego stawiania sobie problemów badawczych, doskonałej ich realizacji oraz analizy otrzymanych wyników. Te elementy w połączeniu z wyjątkową umiejętnością współpracy z różnymi zespołami naukowymi dowodzą Jego dużej dojrzałości badawczej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wyniki badań stanowiące podstawę rozprawy zostały opublikowane w 3 artykułach (*Inorganic Chemistry* - 2 i *Dalton Transactions* - 1, sumaryczny IF ok. 13) z łącznej liczby 7 prac opublikowanych w renomowanych czasopismach specjalistycznych będących w dorobku doktoranta.

Lektura pracy doktorskiej mgr Olafa Stefańczyka utwierdziła mnie w przekonaniu, że doktorant jest w pełni ukształtowanym badaczem, zdolnym do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Przedstawiona praca spełnia z dużym naddatkiem wymagania tak zwyczajowe jak i ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autora mgr Olafa Stefańczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy potwierdzony opublikowaniem części wyników w renomowanych czasopismach naukowych wnoszę o wyróżnienie rozprawy.



Warszawa, 1 września 2014 r.