



Prof. dr hab. Jerzy Mroziński

Wrocław, 29.08.2014

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Olafa Stefańczyka
pt. „Magnetic and photomagnetic molecular switches based on copper(II)
complexes and octacyanidometallates ”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska magistra Olafa Stefańczyka została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Siekluckiej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych, w ramach programu Międzynarodowe Projekty Doktorskie.

Dysertacja ta liczy 162 strony, jest napisana w języku angielskim a jej zasadnicze części to: teoretyczny wstęp i przegląd literatury (18-28 str.), cele i zakres pracy doktorskiej (29 str.), część doświadczalna (30-46 str.), osiągnięte rezultaty i dyskusja wyników (47-127 str.) oraz wnioski i perspektywy ich zastosowania (128-151 str.). Obszerny wykaz literatury obejmuje 149 pozycji.

Osiągnięte rezultaty dotyczą zarówno syntezy, struktury jak i fizykochemicznych badań nowych magnetycznych i fotomagnetycznych przełączników molekularnych i zostały one przedstawione w formie pięciu zasadniczych tematów badawczych:

1. Funkcjonalizacja połączeń $\text{Cu(II)-[M(V)(CN)}_8\text{]}^{3-}$ o strukturze warstwy podwójnej przez włączenie do struktury ligandów chiralnych a następnie zbadania aktywności magnetoptycznej otrzymanych związków.
2. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne Cu(II) - W(V) przełączalne polem magnetycznym oraz charakterystyki ich zachowania magnetycznego.
3. Kontrolowanie właściwości magnetycznych hybrydowych sieci nieorganiczno-organicznnych przez zastąpienie długich mostkujących ligandów organicznych, krótkimi łącznikami.

4. Efekt fotomagnetyczny w połączeniach Cu(II) – Mo(IV) oraz analiza potencjalnych mechanizmów tego efektu.
5. Wprowadzenie chiralności do potencjalnych układów fotomagnetycznych Cu(II) – [M(IV)(CN)₈]⁴⁻.

Ad. 1

Wykorzystując kation guanidynowy uzyskano dwa izostrukuralne połączenia (Hgua)₂{Cu(II)₂[M(V)(CN)₈]₂} gdzie M = W, 1 Mo, 2 o strukturze warstwy podwójnej oraz cztery izostrukuralne związki: L{Cu(II)₂[W(V)(CN)₈]₂} gdzie L = (1R, 2R)-H₂chxn,3; (1S, 2S) H₂chxn,4; *trans* – H₂chxn,5; *cis*– H₂chxn,6 o budowie warstwy podwójnej z H₂chxn między warstwami.

Połączenia 3 i 4 krystalizują w grupach niecentrosymetrycznych, co pozwala na obserwacje ich aktywności optycznej. Badania magnetyczne w/w związków wykazały obecność uporządkowania ferromagnetycznego z temperaturami krytycznymi w zakresie 32.6 – 34.3 K dla kompleksów wolframowych oraz 27.5 K dla związku z molibdenem.

Zaobserwowano również pętle histerezy z polami koercji do 300 Oe. Istotnym osiągnięciem tej części badań było wykazanie funkcjonalizacji fragmentów Cu(II)-[M(V)(CN)₈]³⁻ o strukturze warstwy podwójnej, łączącej w sobie silne sprzężenie magnetyczne z aktywnością optyczną generowaną przez chiralny kation.

Ad.2.

Zsyntezowano cztery polimery koordynacyjne o wzorach: [Cu(II)(bpy)(H₂O)_{0.5}(HCOO)_{0.5}]₂[W(V)(CN)₈] i [Cu(II)(5,5'-dmbpy)][Cu(II)(5,5'-dmbpy)(X)][W(V)(CN)₈]-H₂O, gdzie X = Br, Cl i NO₃.

Wszystkie kompleksy wykazały jednowymiarowe struktury łańcuchowe zbudowane z kwadratów połączonych naprzeciwległymi wierzchołkami. Pomiary magnetyczne w/w kompleksów wykazały metamagnetyczne oddziaływania z dalekosiężnym uporządkowaniem magnetycznym i temperaturami krytycznymi w przedziale 2.4 do 4.7 K. Były to pierwsze jednowymiarowe metamagnetyki otrzymane z metalami bloku 3d i octacyjanometalanami.

Dla tych układów obserwuje się przełączalność między różnymi stanami magnetycznymi pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego i temperatury.

Ad.3.

Stosując nowatorską metodę syntezy łączącą powolną dyfuzję rozpuszczalników o różnej polarności w niskiej temperaturze zsyntezowano trzy izostrukuralne hybrydowe

układy: $[M(II)(pyz)(DMF)_3]_2[M(II)(DMF)_4][M(V)(CN)_8]_2$ gdzie M(II)/M(V), Cu/W, Cu/Mo i Co/W.

Pomiary magnetyczne wykazały obecność silnych oddziaływań ferromagnetycznych wzdłuż łańcuchów (3,2). Zamiana mostków 4,4'-bpy na pyz spowodowała pojawienie się uporządkowania antyferromagnetycznego dalekiego zasięgu z temperaturami krytycznymi blisko 2 K. Rezultaty tej części badań sugerują możliwość kontroli magnetyzmu układu już na etapie syntezy, poprzez dobór długości mostków organicznych.

Ad.4

Kolejna interesująca grupa pięciu nowych kompleksów została utworzona z rdzeni $[Cu(II)-Mo(IV)(CN)_8]$ z ligandami organicznymi.

Pomiary magnetyczne tych kompleksów wykazały ich paramagnetyczny charakter, pochodzący od centrów miedzi (II), mostkowanych przez diamagnetyczne jony ze słabymi oddziaływaniami antyferromagnetycznymi w niskich temperaturach. Niewątpliwie sukcesem tej części badań był pomiar kinetyki efektu fotomagnetycznego dla kompleksu $[Cu(II)(bapa)]_2[Mo(IV)(CN)_8] \cdot 2.7H_2O$ (gdzie bapa = bis(3-aminopropyl)amina) przy zastosowaniu spektroskopii EPR. Obserwowany proces fotomagnetyczny jest reakcją pierwszorzędową o stałej szybkości $0.036(1) \text{ min}^{-1}$ i czasie połowicznej przemiany 19 min.

Wykazano, że wśród układów trójcentrowych, kompleks $[Cu(II)(enpnen)]_2[Mo(IV)(CN)_8] \cdot 6.75H_2O$ wykazuje jeden z intensywniejszych efektów fotomagnetycznych.

Analiza Autora dotycząca korelacji między efektami fotomagnetycznymi a strukturami różnych związków nie wykazały prostej zależności pomiędzy użytym ligandem a obecnością efektu fotomagnetycznego.

Ad.5.

Metodę samoskładania w obecności chiralnych bloków budulcowych, zastosowano w celu wprowadzenia chiralności połączeń o rdzeniach Cu(II)-Mo(IV). W połączeniach z oktacyjanometalanami(IV) bloki te tworzą dwa helikalne polimery koordynacyjne $[(bdapH)_2(bdap)_2Cu(II)_3][M(IV)(CN)_8] \cdot H_2O$, gdzie M = Mo lub W. W ten sposób otrzymano centrosymetryczną strukturę z naprzemiennie ulokowanymi prawo i lewoskrętnymi helisami.

Pomiary magnetyczne obydwu helikalnych polimerów wykazały silne oddziaływania antyferromagnetyczne ze stałymi sprzężeń $J_{1\sim} - 150 \text{ cm}^{-1}$ i $J_{2\sim} - 125 \text{ cm}^{-1}$ w obrębie trójcentrowych molekuł.

Zsyntezowano również sześć nowych interesujących, niecentrosymetrycznych kompleksów o ogólnym wzorze $[Cu(II)(L)]_4[W(IV)(CN)_8] \cdot 4H_2O$, (L=*rac*-prolam, *rac*-25; R-prolam,

R-26; S-prolam, S-27) i $[\text{Cu(II)(L)}]_4[\text{Mo(IV)(CN)}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (L= *rac*-prolam, *rac*-28; R-prolam, R-29; S-prolam, S-30).

Do liczących się osiągnięć pracy doktorskiej mgr Olafa Stefańczyka należy uwzględnić rezultaty badań magnetycznych kompleksów z ligandami chiralnymi, z których cztery (R-26, S-27, R-29 i S-30) wykazały antyferromagnetyczne oddziaływania poniżej 100 K, oraz *rac*-25 słaby antyferromagnetyzm i *rac*-28 ferromagnetyzm.

Pomiary fotomagnetyczne dla trzech kompleksów *rac*-28, R-29 i S-30 wykazały obecność silnego efektu fotomagnetycznego, nie obserwowanego dla pozostałych.

Podsumowując dyskusję wyników można stwierdzić, że zastosowanie przez Autora chiralnych bloków budulcowych $\text{Cu(II)}_n\text{L}_4$ ($n = 3$ lub 4 , L = aminoalkohol) do syntezy fotomagnetycznych kompleksów z oktacyjanomolibdenianem(IV) było dobrym wyborem i może wyznaczać nowe kierunki badań.

Rezultaty badań mgr Olafa Stefańczyka były prezentowane na najpoważniejszych konferencjach Molekularnego Magnetyzmu w Krakowie (2010 r.), Paryżu (2011 r.), Barcelonie (2012 r.) oraz Karlsruhe (2013 r.).

Mgr Olaf Stefańczyk w czasie realizacji swojej pracy doktorskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. Barbary Siekluckiej intensywnie współpracował również z profesorami z Uniwersytetu Jagiellońskiego: Wiesławem Lasochą, Zbigniewem Sojką, Jackiem Młynarskim, Zbigniewem Tomkowiczem oraz dr hab. Michałem Ramsem, dr Anną Majcher i dr Wojciechem Nitkiem.

Istotną rolę w Jego osiągnięciach badawczych odegrał pobyt we Francji w Zespole Prof. Corine Mathoniere z Uniwersytetu Bordeaux i kontakty z innymi naukowcami francuskimi.

Wyniki badań zamieszczone w pracy doktorskiej mgr Olafa Stefańczyka zostały opublikowane w liczących się czasopismach tj. Inorganic Chemistry (2012 i 2013 r.) oraz Dalton Transaction (2013 r.) o sumarycznym Impact Factorze 12.99. Pozostałe cztery oryginalne, nie wchodzące w zakres pracy doktorskiej publikacje, prezentują również wysoki sumaryczny IF = 15.61. Recenzowana rozprawa doktorska jest przykładem tego jak współpraca z krajowymi i zagranicznymi zespołami badawczymi prowadzi do uzyskania liczących się rezultatów naukowych.

Z obowiązku recenzenta proponuję wzór zamieszczony na str.11 wiersz 2, Temat 5, zamianę: z $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})]^{4-}$ na $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$.

Niniejszym stwierdzam, że praca doktorska mgr Olafa Stefańczyka jest kolejną bardzo dobrą dysertacją zrealizowaną w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych, Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierowanym przez prof. dr hab. Barbarę Sieklucką.

Mając na uwadze powyższe wnioski oraz bardzo pozytywną ocenę merytoryczną rozprawy doktorskiej magistra Olafa Stefańczyka uznaję ją jako spełniającą wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim przez art.13 ustawy o tytule i stopniach naukowych z 14.03.2003r. oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr 65 poz.595 z późniejszymi zmianami).

Wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie magistra Olafa Stefańczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.

