



Wrocław, 15.05.2017

Dr hab. Alina Bieńko

Recenzja rozprawy pt: „**Kompleksy metali przejściowych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz magnetycznych**”, przedstawionej przez Panią Joannę Palion-Gazdę w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Tematyka pracy doktorskiej Pani Joanny Palion dotyczy w głównej mierze chemii koordynacyjnej jonów metali d-elektronowych mieszczących się w nurcie zaawansowanych badań w tej dziedzinie prowadzonych w Zakładzie Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zespół ten kierowany jest przez prof. dr hab. Barbarę Machurę – która jest promotorem Doktorantki.

Praca doktorska Pani Palion poświęcona jest konstruowaniu nowych jedno- i wielordzeniowych związków koordynacyjnych w oparciu o ligand 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynowy (tppz) oraz jony halogenowe i pseudohalogenowe (N_3^- , NCS^- , NCO^- , dca, tcm), które dobrze nadają się do modelowania sfery koordynacyjnej dwuwartościowych jonów metali bloku d. Doniesienia literaturowe pokazują, że związki kompleksowe metali przejściowych zawierające ligand tppz mogą wykazywać właściwości fotoluminescyjne, katalityczne czy też cechy magnesów molekularnych. Mogą więc stanowić potencjalną grupę materiałów nowej generacji, które łącząc kilka zastosowań, prowadzą do materiałów wielofunkcyjnych o określonych możliwościach aplikacyjnych. Konstruowanie natomiast wielofunkcyjnych układów koordynacyjnych, których właściwości modyfikowane są na poziomie molekularnym są ciągle rozwijaną i ważną dziedziną nauki. Zgłębienie właśnie tej wiedzy zainspirowało doktorantkę do podjęcia badań, których **podstawowym celem było otrzymanie nowych związków koordynacyjnych Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cd(II) z ligandem tppz oraz jonami halogenowymi i pseudohalogenowymi** oraz przedstawienie ich pełnej charakterystyki strukturalnej i fizykochemicznej. Dodatkowo do syntez Doktorantka zastosowała również jony metalu 5d elektronowego: Re(IV) i Re(III), które są szczególnie predysponowane do uzyskania

dużej wartości spinu i znacznej anizotropii magnetycznej, warunków koniecznych do obserwacji zachowań typu magnesów molekularnych (SMM) czy nanodrutów molekularnych (SCM).

Wśród szczegółowych celów pozwalających doktorantce rozwijać nadrzędny problem naukowy wymienić należy: i) przeprowadzenie reakcji kompleksowania multidentnego liganda N-heterocyklicznego *tppz* oraz jonów halogenowych i pseudohalogenowych (N_3^- , NCS^- , NCO^- , dca, tcm) z wybranymi jonami metali bloku 3d i 5d, ii) określenie składu sfery koordynacyjnej i sposobu wiązania ligandów, iii) dokonanie pełnej charakterystyki spektroskopowej otrzymanych związków koordynacyjnych, iv) zbadanie właściwości magnetycznych (związki Mn(II), Co(II), Ni(II) oraz Re(IV), Re(III)), katalitycznych (kompleksy Mn(II)) czy fotoluminescencyjnych (związki Cd(II)), v) ustalenie czynników determinujących strukturę otrzymanych połączeń i ich właściwości fizykochemicznych.

Realizację powyższych celów badawczych mgr J. Palion dokonała prowadząc badania eksperymentalne z wykorzystaniem: ^1H , ^{13}C NMR, IR, UV-Vis, analizy rentgenostrukturalnej badań magnetycznych przy użyciu magnetometru SQUID przeprowadzonych w ramach współpracy z zespołem badawczym Prof. Mrozińskiego (Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego) oraz Prof. Julve (Uniwersytet w Walencji), badań aktywności katalitycznej przeprowadzonych w ramach współpracy z Prof. Najafpour (Uniwersytet w Iranie) oraz, dla związków kadmu, badań luminescencyjnych i analizy termogravimetrycznej

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa doktorska zawarta jest na 225 stronach maszynopisu i ma postać książki. Opracowanie obejmuje 6 podstawowych części, typowych dla rozpraw doktorskich. Rozpoczyna się od podziękowań, spisu treści oraz od wyczerpującego spisu użytych skrótów. Następnie czytelnik ma okazję zapoznać się z zawartym na dwu kolejnych stronach wprowadzeniem, ukazującym znaczenie liganda 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny w chemii koordynacyjnej. W kolejnej części pracy przechodzimy do bardzo przystępnie napisanego omówienia charakterystyki strukturalnej *tppz* i jego różnorodnej zdolności do tworzenia związków kompleksowych. W tej części Doktorantka bardzo dobrze oddała bogactwo możliwości modyfikacji strukturalnych kompleksów z ligandem *tppz*, i opisała ich możliwe zastosowania w katalizie. Dobór i sposób przedstawienia literatury uważam za doskonały. Część ta jest obszerna i ma wybitne walory edukacyjne, a czyta się ją łatwo, w głównej mierze dzięki jasnemu stylowi Autorki i czytelnym, dobrze opisanym rysunkom. Przegląd literaturowy zakończony jest zwięźle zdefiniowanym celem pracy. Następnie Doktorantka przechodzi do opisanie wyników własnych, na które poświęca następne 100 stron. Część ta składa się z opisu stosowanych metod analizy otrzymanych układów

oraz 5 podrozdziałów zawierających prezentacje i dyskusję wyników dla: związków koordynacyjnych manganu(II), związków koordynacyjnych kobaltu(II), polimerów koordynacyjnych kobaltu(II) i niklu(II), związków koordynacyjnych renu(IV) i renu(III) oraz związków koordynacyjnych kadmu(II). Każda z tych części zaczyna się od krótkiego wstępu i kończy się zwięzłym podsumowaniem. Badania opisane w każdej z tych części odpowiadają jednej z opublikowanych przez Doktorantkę publikacji. Pracę kończy krótkie podsumowanie oraz spis cytowanej literatury. Również te części Rozprawy napisane są w sposób jasny i klarowny. Oprócz części opisowych praca zawiera zwięzły życiorys Autorki oraz jej dorobek naukowy. Dodatkowo zamieszczono pełne teksty publikacji powiązanych z doktoratem. Praca doktorska jest napisana bardzo poprawnie, jasno i niemal bezbłędnie. Badania spektroskopowe zostały wszechstronnie zinterpretowane. Tabele, rysunki i ilustracje struktur molekularnych i sieci krystalicznych zamieszczone w pracy są przygotowane bardzo starannie i przez to wyjątkowo czytelne. Układ pracy jest logiczny i uporządkowany.

Należy zauważyć, że mgr Palion wykonała ogromną pracę eksperymentalną otrzymując monokryształy 19 nowych związków kompleksowych metali 3d i 5d elektronowych z ligandem *tppz* o różnej geometrii i topologii. Przedstawiony w rozprawie opis struktury krystalicznej i molekularnej otrzymanych układów jest bardzo szczegółowy i wyczerpujący. Szczególnie dotyczy to różnorodnych upakowań w kryształach, stabilizowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi za pośrednictwem wiązań wodorowych, z udziałem wody koordynacyjnej, wody hydratacyjnej oraz donorów ligandów, a także oddziaływań typu $\pi \cdots \pi$ stackingowych między pierścieniami aromatycznymi. Taka szczegółowa analiza wyników rentgenowskiej analizy strukturalnej, poparta obliczeniami teoretycznymi pozwoliła Autorce na określenie wpływu zastosowanego prekursora, rozpuszczalnika lub temperatury reakcji syntezy na finalną strukturę otrzymanych kompleksów. Umożliwiła również wyciągnięcie logicznych wniosków dotyczących preferowanego sposobu koordynacji liganda *tppz* w badanych układach. Na uwagę zasługuje tutaj polimeryczny kompleks Cd(II) $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ z dwoma typami koordynacji mostkującego liganda *tppz* (w tym rzadko spotykany α -bis(bidentny)).

Atrakcyjność otrzymanych nieorganicznych materiałów została potwierdzona kolejnymi badaniami fizykochemicznymi. Dwa zsyntezowane kompleksy Mn(II) $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ okazały się efektywnymi katalizatorami w reakcjach utleniania alkoholi do aldehydów oraz siarczków do sulfotlenków, zapewniając wysokie wydajności reakcji oraz stuprocentową selektywność. Wszystkie otrzymane związki koordynacyjne Cd(II) z ligandem *tppz* wykazywały emisję w stanie stałym w zakresie

widzialnym (światła niebieskiego). Ponadto interpretacja wyników badań termograwimetrycznych przeprowadzona dla tych związków, pozwoliła ocenić Doktorantce ich stabilność.

Do najbardziej znaczących osiągnięć Doktorantki zaliczam jednak właściwości określone za pomocą pomiarów magnetycznych w stałym (DC) i zmiennym polu (AC).

Wykrycie niekompletnego przejścia spinowego we wszystkich rozważanych monomerach Co(II) z ligandem tppz (efekt znacznie bardziej powszechny dla jonów Fe(II)) nadaje tym materiałom charakter aplikacyjny. Analiza eksperymentalnych danych magnetycznych wykazała słaby ferromagnetyczny charakter oddziaływań wymiennych pomiędzy niesparowanymi elektronami sąsiadujących centrów magnetycznych w polimerach koordynacyjnych $[M^{II}(\mu-1,3NCS)(NCS)(tppz)]_n$ (gdzie $M^{II} = Co(II)$ oraz $Ni(II)$), w których charakter oddziaływań magnetycznych wynika z geometrii pojedynczego mostka tiocyjanianowego łączącego atomy centralne w sposób end-to-end oraz także w przypadku dwurdzeniowych związków manganu $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$ oraz $[Mn_2Cl_2(\mu-1,1-N_3)_2(tppz)_2]$. Dla pozostałych otrzymanych kompleksów Autorka stwierdza antyferromagnetyczny charakter sprzężeń. Z punktu widzenia magnetyzmu molekularnego zmierzającego do projektowania wielofunkcyjnych, molekularnych materiałów magnetycznych o możliwie najwyższych temperaturach przejścia do stanu uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu ważne było zastosowanie do syntez jonów Co(II) i Re(IV) oraz Re(III). Obecność wysokiej anizotropii charakterystycznej dla związków Co(II) czy Re(IV) jest jednym z warunków koniecznych do obserwacji zachowania typu SMM (wykazujących powolną relaksację namagnesowania w niskich temperaturach) i SCM (nanodrutów magnetycznych), w których powolna relaksacja namagnesowania jest konsekwencją nie tylko anizotropii jednoosiowej działającego na każdy indywidualny spin w łańcuchu, ale także magnetycznych korelacji pomiędzy spinami. Obecność właśnie powolnej relaksacji w zmiennoprądowych pomiarach podatności (AC), w zewnętrznym polu 1000G, zaobserwowano dla kompleksu $[Co(tppz)_2][Co(NCO)_4]$.

Na szczególne podkreślenie zasługuje również fakt, że dla wszystkich otrzymanych związków opracowano sparametryzowane algorytmy umożliwiające dopasowanie eksperymentalnych danych magnetycznych w celu wyznaczenia parametrów charakteryzujących właściwości magnetyczne: całki wymiany izotropowej, parametrów D i g, te ostatnie potwierdzone zostały i udokładnione badaniami EPR i HFEP. Zaproponowane wyrażenia mogą stanowić cenny materiał porównawczy.

UWAGI SZEGÓŁOWE

Z ciekawością przeczytałam pracę, wracając do niektórych jej fragmentów, gdyż uzyskane wyniki, dyskusja i wyciągnięte wnioski nasuwały drobne pytania i komentarze, i oto niektóre z nich:

1. Widma elektronowe w cieple stałym otrzymanych kompleksów przedstawione są w postaci wykresu zależności absorbancji od długości fali (nm) podczas gdy dyskutowane są przejścia elektronowe odpowiadające obecności pasm absorpcyjnych przy danych częstościach co uniemożliwia korelację widma z opisem.
2. W Tabeli 6.3.9 Autorka zamieszcza obliczone, podstawowe wielkości magnetyczne zarówno dla monomerycznych jak i dimerycznych kompleksów Mn(II). Moje wątpliwości budzą wartości momentów magnetycznych dla dimerycznych form. Przypuszczam, że obliczenia wykonano na jedno centrum paramagnetyczne. Brak jest jednak informacji na ten temat. W konsekwencji wartości czystospinowe momentów magnetycznych dla dimerycznych układów Mn(II) o $S = 5/2$ i $g = 2$ wynoszą $11.83\mu_B$. Szkoda również, że obliczone wartości parametrów wymiany J i zJ' opisujące charakter i siłę wewnątrz i międzycząsteczkowych oddziaływań nie zostały skorelowane ze strukturą krystaliczną kompleksów, co by umożliwiło zaproponowanie prawdopodobnych ścieżek nadwymiany magnetycznej. Przy teoretycznej analizie eksperymentalnych danych magnetycznych należy również podać wyrażenia zawierające Hamiltonian opisujący oddziaływania magnetyczne pomiędzy niesparowanymi elektronami sąsiednich centrów magnetycznych, z którego wyprowadzane jest równanie na teoretyczną podatność molową. Jest to ważne z punktu zastosowanych w obliczeniach konwencji.
3. Na stronie 110 Doktorantka błędnie stwierdza, że kompleksy $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]$, $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ są jednordzeniowe.
4. Moją uwagę zwróciła również interpretacja przebiegu krzywej $\chi_M T$ w funkcji temperatury dla dwurdzeniowych kompleksów Co(II): $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]$, $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$. Autorka przypisuje spadek wartości iloczynu $\chi_M T$ w niskich temperaturach efektowi rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym wyrażonym parametrem D podczas gdy fakt ten może być również spowodowany słabymi oddziaływaniami typu antyferromagnetycznego lub występowaniem obydwu efektów jednocześnie. Dalej Doktoranta stwierdza, że jony $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ są magnetycznie izolowane, ale bez wyjaśnienia podstawy takiego założenia. W konsekwencji, wyrażenie opisujące teoretyczną

podatność molową tych układów jest sumą podatności molowych dwóch niezależnych wkładów pochodzących od dwóch jonów Co(II) o różnej geometrii. Równanie to jednak również nie uwzględnia oddziaływań pomiędzy najbliższymi sąsiednimi centrami paramagnetycznymi w sieci krystalicznej. Co prawda odległości Co ... Co sąsiednich jednostek $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ i $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ są znaczne (ok. 7.5 Å) ale w literaturze dopuszcza się istnienie słabych, międzycząsteczkowych oddziaływań wymiennych przy odległościach do około 10 Å, zwłaszcza, że w oddziaływaniach tych mogą pośredniczyć obecne w strukturze wiązania wodorowe i $\pi \cdots \pi$ stackingowe. Prawdopodobna może być również nadwymiana magnetyczna pomiędzy jonami Co(II) dwóch sąsiednich jednostek $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$. Nie została jednak podana odległość tego kontaktu. Zastosowanie poprawki pola molekularnego w wyrażeniu opisującym teoretyczną podatność molową dwurdzeniowych kompleksów Co(II) pozwoliłoby na wyznaczenie wartości parametru magnetycznych oddziaływań w sieci krystalicznej zJ' . Wartość tego parametru zbliżona do zera mogłaby jednoznacznie potwierdzić obecność izolowanych magnetycznie centrów kobaltu(II).

5. Dla dwurdzeniowych kompleksów kobaltu(II) wykonano także specjalistyczne pomiary zmiennoprądowej podatności magnetycznej (AC) w zewnętrznym polu magnetycznym 1000 Gs przy trzech częstościach pola. W opisie tych danych pojawiają się jednak pewne nieścisłości. Dynamiczna podatność (AC) jest bowiem wypadkową dwóch niezależnych wkładów: składowej rzeczywistej podatności (χ_M') oraz urojonej (χ_M''), a nie jak sugeruje Autorka tylko części w tzw. poza- fazą (χ_M''). Brak jest tu również informacji dotyczącej przebiegu podatności „w – fazie” (χ_M'), która pozwala na dokładne poznanie zachowania próbki w indukowanym polu magnetycznym. Przy braku charakterystycznych maksimów na krzywej urojonej podatności wzajemna relacja obydwóch składowych (tzw. diagramy cole-cole) umożliwia wyznaczenie parametrów charakteryzujących układy typu pojedynczych magnesów jonowych (SIMs), takich jak czas relaksacji czy bariera energetyczna. Dopiero te dane stanowią podstawę do stwierdzenia, że jak pisze Doktorantka „jon $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ posiada cechy charakterystyczne dla (SIMs)”.
6. W kilku również przypadkach (np. Rys. 6.3.40, 6.3.41) na wykresach zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) brak jest informacji co oznacza krzywa zaznaczona linią ciągłą. Zazwyczaj jest to krzywa teoretyczna wyznaczona za pomocą odpowiedniego modelu przy danych wartościach tensora g.
7. Właściwości magnetyczne kompleksu Re(IV) $[\text{H}_2\text{tppz}][\text{ReCl}_6]$ zostały opisane za pomocą Hamiltonianu uwzględniającego efekt sprzężenia spinowo-orbitalnego mierzonego

parametrem D, podczas gdy w wyjaśnieniach symboli stosowanych w równaniach pojawia się symbol 2D.

8. Jak pisałam wcześniej, poprawności językowej pracy nie mogę wiele zarzucić. Jeśli musiałabym wymienić kilka niezbyt zręcznych sformułowań, wspomniałabym o
- „poprawce na uchwyt” – wydaje mi się, że Autorka ma na myśli tzw. poprawkę na puste naczynie pomiarowe stosowane w magnetometrze SQUID;
 - poprawna nazwa parametru g to parametr rozszczepienia spektroskopowego w polu magnetycznym;
 - „przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej metodą SQUID” - podczas gdy magnetometr SQUID mierzy spadek napięcia na interferometrze wyrażony namagnesowaniem w umownej jednostce EMU;
 - używanie terminu „magnetyzacja” [tłumaczenie z języka angielskiego] zamiast namagnesowanie.

PODSUMOWANIE

Rozprawa Pani mgr Joanny Palion to wartościowe opracowanie, które nie tylko spełnia wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim, ale zdecydowanie zasługuje na wyróżnienie. Podejście metodyczne jest poprawne, łączy metody eksperymentalne i teoretyczne, oparte jest na najnowszej literaturze i wiedzy. Bardzo starannie przeprowadzona została analiza wyników i ich dyskusja.

Imponujący jest dorobek publikacyjny Doktorantki, zarówno pod względem liczebnym jak i wysokiej jakości prac wyrażonej poprzez tzw. impact factor (z j ang.). Prace tematycznie związane z rozprawą doktorską to 5 publikacji, w których Pani mgr Palion jest w większości przypadków pierwszym autorem. Ponadto, Doktorantka była zaangażowana w inne projekty naukowe, które zaowocowały 17 dalszymi publikacjami. Sumaryczny dorobek Doktorantki (22 publikacji) o średnim IF na publikację ok. 3 świadczy o ponadprzeciętnym zaangażowaniu, pracowitości i efektywności, ale też o bardzo wysokiej randze prowadzonych badań i ich umiędzynarodowieniu.

Osiągnięcia naukowe Autorki rozprawy były wielokrotnie wyróżniane licznymi stypendiami naukowymi, w tym przez stypendium dla najlepszych doktorantów) czy stypendium programu Uniwersytet partnerem gospodarki opartej na wiedzy UPGOW). Była również wykonawcą projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Na uznanie zasługuje

również aktywność mgr Joanny Palion na różnego rodzaju konferencjach, szkołach i zjazdach, na których prezentowała referaty obejmujące szeroki zakres zagadnień chemicznych.

Podsumowując, złożona rozprawa spełnia w pełni wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, wnoszę o dopuszczenie Pani Joanny Palion Gazdy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, ze względu na doskonałą jakość pracy, znakomity warsztat Doktorantki, oraz nowatorstwo i wagę naukową uzyskanych wyników, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Alina Bienko