



Warszawa, 23.01.2024 r.

Recenzja osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora
habilitowanego w dziedzinie Nauki Ścisłe i Przyrodnicze, w dyscyplinie Nauki Chemiczne

dr. Macieja Hodorowicza

pt. „ Studium o metodach otrzymywania i budowie nowych cyjanowych kompleksów
heteroleptycznych W(IV) i W(V) z wybranymi kationami”

Informacje ogólne oraz ocena dorobku naukowego

Dr Maciej Hodorowicz jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, gdzie w 2001 roku obronił pracę magisterską pt. „Badania struktury kryształów wybranych czwartorzędowych soli amoniowych o specyficznych własnościach sorpcyjnych”. Następnie w tej samej jednostce w 2005 roku uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na podstawie rozprawy pt. „Badania strukturalne wybranych krystalicznych soli amoniowych w aspekcie ich potencjalnych zastosowań w dziedzinie biomateriałów” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Katarzyny Stadnickiej. W roku 2005 ukończył również studia podyplomowe Biomateriały-materiały dla medycyny na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W tym samym roku został zatrudniony na Wydziale Chemii UJ na stanowisku asystenta, a w roku 2008 na stanowisku adiunkta. Od roku 2017 do chwili obecnej jest zatrudniony na stanowisku naukowo-technicznym. Równocześnie Kandydat od 2008 r. zatrudniony jest w Podhalańskiej Państwowej Uczelni Zawodowej (PPUZ) w Nowym Targu jako wykładowca i starszy wykładowca (2008-2022). Kandydat odbył w 2022 roku dwumiesięczny staż naukowy w zespole dr hab. Barbary Gawdzik, profesor UJK, w Instytucie Chemii Wydziału nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Początkowo zainteresowania naukowe Habilitanta koncentrowały się na badaniu krystalicznych soli amoniowych, a następnie zostały rozszerzone na chemię koordynacyjną kompleksów metali przejściowych na poziomie molekularnym jak i w układach sieci supramolekularnych sterowanych oddziaływaniami niekowalencyjnymi i donorowo-

akceptorowymi, tj. aktualną i dynamicznie rozwijającą się tematyką na styku chemii i materiałów funkcjonalnych. Na dotychczasowy podstawowy dorobek naukowy składa się 61 współautorskich publikacji w czasopismach z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej, których sumaryczny współczynnik wpływu IF wynosi ok. 213.5, oraz 5 publikacji spoza bazy Journal Citation Reports, jednej monografii oraz trzech międzynarodowych patentów. Po doktoracie Habilitant opublikował w sumie 63 prace, z czego 13 publikacji o sumarycznym IF ok. 47.3 zostało przedstawione jako dorobek habilitacyjny. Całkowity dorobek naukowy uzupełniają liczne wystąpienia na konferencjach krajowych i międzynarodowych (2 wykłady na zaproszenie, 5 komunikatów ustnych i 18 posterów). Ogólna liczba cytowań bez autocytowań według bazy Scopus wynosi ok. 538, a indeks Hirscha 14.

Dotychczas Habilitant był kierownikiem jednego projektu badawczego w 2006 r. pt. „*Synthesis and structure analysis of self-assembled bioactive silica layered materials*” - WRBW UJ oraz uczestniczył jako wykonawca w realizacji dwóch projektów: w latach 2020/2021 w projekcie pt. „Molekularny materiał ferromagnetyczny” Grant MEiN „Inkubator Innowacyjności 2.0” oraz w latach 2021/2022 w projekcie pt. „Synteza wysokotemperaturowych ferromagnetyków molekularnych” Grant MEiN „Inkubator Innowacyjności 4.0”. W trakcie swojej działalności naukowej wykonał ponad 20 recenzji artykułów naukowych dla renomowanych czasopism specjalistycznych.

Opinia o przedstawionych do habilitacji publikacjach naukowych

Przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna jest spójnym tematycznie cyklem 13 oryginalnych publikacji wieloautorskich składających się na osiągnięcie naukowe zatytułowane „Studium o metodach otrzymywania i budowie nowych cyjanowych kompleksów heteroleptycznych W(IV) i W(V) z wybranymi kationami”. Ten tematyczny cykl prac został omówiony w polskojęzycznym autoreferacie będącym częścią dokumentacji postępowania habilitacyjnego. Prace te ukazały się w renomowanych czasopismach specjalistycznych, w tym *CrystEngComm* (3 prace), *Crystal Growth and Design* (2), *Dalton Transactions* (1), *Polyhedron* (1), *Inorganica Chimica Acta* (1), *Journal of Molecular Structure* (2), *Journal of Structural Chemistry* (1), *Materials* (1) i *Molecules* (1) (IF czasopism w zakresie od 1 do 5, o sumarycznym współczynniku wpływu IF ok 47.3) w latach 2020-2023. Wszystkie publikacje stanowiące podstawę rozprawy habilitacyjnej mają charakter wieloautorski, w tym dr Maciej Hodorowicz jest pierwszym autorem i zarazem autorem korespondencyjnym w 9 pracach. Dołączone do rozprawy kompletne oświadczenia współautorów tych prac wskazują na wiodącą lub współwiodącą rolę Habilitanta w formułowaniu celów badawczych, znaczącym udziale

w badaniach eksperymentalnych i interpretacji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu publikacji.

Jak Habilitant zaznacza w Autoreferacie, chemia cyjanoków metali przejściowych ma bardzo bogatą historię i jej początki sięgają do wczesnych lat XVII wieku, kiedy odkryto błękit pruski. Bogactwo połączeń metal-ligand występujących w kompleksach cyjanowych, i właściwości fizykochemiczne tych kompleksów oraz ich potencjał aplikacyjny powodują, że są wciąż przedmiotem nieustannych badań w licznych ośrodkach naukowych. Na przykład bardzo często stosuje się koordynacyjne ligandy cyjanowe w kompleksach metali wykazujących magnetyzm molekularny. O bogactwie chemii kompleksów cyjanowych metali przejściowych może świadczyć m. in. liczba znanych struktur zdeponowanych w bazie CCDC. Z przeglądu zawartego w Autoreferacie wynika, że największą grupę stanowią homoleptyczne tetrakoordynacyjne kompleksy cyjanowe metali przejściowych, blisko 1400 kompleksów z anionami $[M(CN)_4]^{n-}$, rodzina połączeń heksacyjanowych ok. 1670 kompleksów typu $[M(CN)_6]^{n-}$ oraz oktacyjanowe kompleksy $[M(CN)_8]^{n-}$, (ok. 870). Te przykłady dopełniają połączenia penta- i heptacyjanowe (odpowiednio ok. 16 i 73 struktur). Nie przypadkowo zwracam uwagę na wyjątkowe bogactwo znanych kompleksów, ponieważ Habilitant postanowił budować swoją samodzielność naukową na tym od dawna uprawianym żyznym polu naukowym, jednocześnie mając do wyboru ogrom nowych obszarów badawczych na styku chemii koordynacyjnej i chemii materiałów, które z ogromną dynamiką rozwijają się w ostatnich dwóch dekadach. Jak stwierdza Habilitant, inspiracją do wyboru własnej ścieżki badawczej był fakt, że jedną z najmniej licznych populacji układów wielocyjanowych metali przejściowych stanowią heteroleptyczne ośmiokoordynacyjne układy heksacyjanowe, w szczególności bipyrydylo-cyjanowe. Spowodowane jest to m. in. faktem, że podmiana silnie wiążącego liganda cyjanowego jest niezwykle trudna i wymaga stosowania niekonwencjonalnych metod. Tu punktem wyjścia była publikacja J. Szklarzewicz, A. Samotus, „A novel cyano complex of tungsten(IV) with 2, 2'-bipyridyl”, *Transition. Met. Chem.* 1988, 13, 69–71, w której autorzy otrzymali wcześniej nieopisany ośmiokoordynacyjny kompleks wolframu(IV) o mieszanych ligandach bipyrydylo-cyjanowych, $[W^{IV/V}(CN)_6(L)]^{2-/-}$, stosując termiczny rozkład kompleksu $(bpyH)_3(H_3O)[W(CN)_8] \cdot H_2O$ ($bpy = 2,2'$ -bipyrydyl). Ten wybór może nieco dziwić ze względu nie tylko na długą historię i bogactwo chemii kompleksów cyjanowych metali przejściowych, ale też fakt, że wspomniana praca z 1988 r. nie wzbudziła dotychczas większego zainteresowania w społeczności naukowej – publikacja ta ma ok. 30 cytowań i w zasadzie wszystkie mają charakter autocytowań lub pochodzą z macierzystej jednostki. Z drugiej strony aniony $[W^{IV/V}(CN)_6(L)]^{2-/-}$ są potencjalnie interesującą jednostką mostkującą do konstruowania szerokiej gamy form strukturalnych od rozbudowanych klastrów molekularnych do trójwymiarowych

sieci. Analizując przedstawiony dorobek habilitacyjny, stwierdzam, że dr Maciej Hodorowicz podolał ambitnemu zadaniu i w relatywnie krótkim okresie 4 lat w sposób zauważalny wpisał się w przedmiotową tematykę. Niewątpliwe o tym zaświadcza 8 publikacji w renomowanych czasopismach specjalistycznych, jak *Crystal Growth and Design*, *CrystEngComm* (w mojej ocenie te dwa renomowane czasopisma są mocno niedoszacowane na liście MEiN), *Dalton Transactions*, *Polyhedron* i *Inorganica Chimica Acta*, obok 5 prac dopełniających o mniejszej renomie.

Prezentowane badania obejmują rozwijanie ścieżek syntezy heteroleptycznych związków $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$, charakterystykę spektralną oraz analizę wpływu geometrii otoczenia koordynacyjnego atomów W(IV)/W(V) i rodzaju kationu na strukturę otrzymywanych produktów zawierających aniony $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej. W pracy [H1] otrzymano szereg soli z anionem $[W(CN)_8]^{4-}$ i kationowymi formami pochodnych 2,2'-bipirydyny i 1,10-fenantroliny oraz scharakteryzowano je w roztworze jak i ciele stałym. W publikacji [H2] został określony wpływ metody syntezy na charakter układów zawierających aniony $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$ i kation z PPh₄. Stwierdzono, że optymalnym sposobem otrzymania układów z $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^-$ jest utlenianie z użyciem H₂O₂ i HNO₃. W wyniku wyodrębniono i scharakteryzowano strukturalnie grupę soli o różnej stechiometrii i stopniu solwatacji w zależności od warunków syntezy. W obu pracach większość opisywanych soli występuje w formie hydratów i wiele miejsca poświęcono analizie oddziaływania cząsteczek wody z ligandami oraz wpływu tych oddziaływań na organizację supramolekularną podstawowych jonów.

Duża część publikacji, prace [H3-H9], poświęcona jest syntezie soli $M_2[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ w układzie z kationami metali alkalicznymi, M = Li, Na, K, Rb i Cs, oraz solami organicznymi. Obok homologicznej serii z monometalicznymi kationami otrzymano szereg oryginalnych układów o mieszanym składzie kationów alkalicznych. Na podstawie rentgenowskiej krystalografii strukturalnej stwierdzono, że tego typu układy cechuje budowa warstwowa oparta na naprzemiennych warstwach nieorganicznych i organicznych. W tym przypadku większość soli występuje w formie hydratów/solwatów i wiele miejsca poświęcono analizie wpływu cząsteczek wody i cząsteczek rozpuszczalnika na procesy samoorganizacji badanych kompleksów. W pracy [H5] przeprowadzono szeroką dyskusję odnośnie wpływu metali alkalicznych na strukturę molekularną i supramolekularną kompleksów wolframu typu $M_2[W(CN)_6(bpy)]$. Badania te rozszerzono na sole anionów $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z kationami talu z wybranymi kationami amoniowymi i polipirydynowymi, prace [H7, H8 i H9]. Wykazano m. in., że w przypadku kationów organicznych oddziaływania hydrofobowe modyfikują architekturę sieci i powstają struktury 3D. Podobnie wprowadzenie podstawników metylowych

do liganda bipyrydylowego zwiększa właściwości hydrofobowe kationu i prowadzi do przejścia od struktury 2D do 3D. Dopełnieniem badań z kationami metali alkalicznych jest praca [H10] poświęcona związkom z monoanionem $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$, gdzie $M = Na, K$ i Rb .

Interesującym rozszerzeniem badań z udziałem jonów $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ było zastosowanie dwudodatnich jonów Zn^{2+} , prace [H11, H12 i H13]). Szczególnie wartościowy wynik otrzymano w wyniku zastosowania fotochemicznej redukcji $PPh_4[W(CN)_6(bpy)]$ w obecności $Zn(NO_3)_2$ co pozwoliło na uzyskanie dobrze wykształconych kryształów soli cynkowej $W(IV)$, $\{[Zn]_{1.5}[Zn(H_2O)][W(CN)_5(OH)_2][W(CN)_5(OH)(H_2O)]\}$. W efekcie otrzymano oryginalny mikroporowaty układ supramolekularny o wyjątkowej złożoności połączeń. Podstawowymi jednostkami budulcowymi są aniony $[W(CN)_5(OH)_2]^{3-}$ i $[W(CN)_5(OH)(H_2O)]^{2-}$ połączone przez mostkujące ligandy CN z centrami cynkowymi o trzech zróżnicowanych geometriach sfery koordynacyjnej. Z kolei w pracy [H12] wychodząc z układu anionów $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/}$ i diamagnetycznych kationów Zn^{2+} i Cd^{2+} opracowano metodę syntezy materiałów ferromagnetycznych, która jest przedmiotem patentu międzynarodowego.

Pragnę podkreślić, że wszystkie omawiane prace charakteryzują się wysokim poziomem warsztatu syntetycznego jaki i krystalograficznego oraz wnikliwą analizą struktury otrzymanych połączeń popartą licznymi odniesieniami do danych literaturowych.

Ocena dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Dobrze należy ocenić działalność dydaktyczną dr. Macieja Hodorowicza, który aktywnie uczestniczy w kształceniu studentów i młodej kadry naukowej. Od 2005 roku, kiedy to rozpoczął pracę jako asystent na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, do 2017 roku regularnie prowadził zajęcia w formie wykładów, seminariów, ćwiczeń i zajęć laboratoryjnych. Również w drugim miejscu zatrudnienia Podhalańskiej Państwowej Uczelni Zawodowej (PPUZ) w Nowym Targu prowadził autorskie wykłady z biofizyki, z podstaw chemii, metodologii badań naukowych oraz liczne seminaria, ćwiczenia i laboratorium z chemii. Habilitant jest promotorem 1 pracy licencjackiej na UJ oraz 32 prac licencjackich na PPUZ. Był opiekunem naukowym 3 prac magisterskich i jednej licencjackiej na UJ.

Dr Maciej Hodorowicz aktywnie włączał się w różne formy działalności organizacyjnej jednostki macierzystej (UJ). Był członkiem Rady Wydziału Chemii UJ na kadencję 2016-2020, a w latach 2017/2018, 2018/2019 autorem wniosków o przyznanie Wydziałowi Chemii UJ dofinansowania w ramach projektu MNiSW „Doktorat wdrożeniowy”. Ponadto bardzo aktywnie uczestniczył w życiu organizacyjnym Podhalańskiej Państwowej Uczelni Zawodowej (PPUZ) w Nowym Targu, pełniąc m.in. stanowiska prorektora PPUZ ds. Nauki (2012-2016), prorektora PPUZ ds. Nauki i Rozwoju (2016-2017) i pełnomocnika Rektora ds. Kontaktów z Otoczeniem

Akademickim i Społecznym (2020-2022). Był członkiem Senatu PPUZ w Nowym Targu w latach 2012-2016, 2020-2022, członkiem komisji przygotowującej program studiów II stopnia na kierunku Kosmetologia w Instytucie Nauk o Zdrowiu w PPUZ, kierownikiem zespołu do wypracowania wspólnej umowy edukacyjnej pomiędzy PPWSZ a Uniwersytetem Ekonomicznym w Krakowie, przewodniczącym senackiej komisji ds. nowelizacji Statutu PPUZ w Nowym Targu. Był głównym organizatorem 21 konferencji, w tym Konferencji Rektorów Publicznych Uczelni Zawodowych. Zwraca również uwagę aktywny udział Habilitanta w imprezach popularyzujących naukę.

Wnioski końcowe

Badania kompleksów cyjanowych metali przejściowych mają długą i bardzo bogatą historię. Tematyka publikacji przedstawionych w cyklu habilitacyjnym wpisuje się w ten obszar badań. Przedstawione osiągnięcia naukowo-badawcze dr. Macieja Hodorowicza w postaci jednotematycznego cyklu publikacji pt. „Studium o metodach otrzymywania i budowie nowych cyjanowych kompleksów heteroleptycznych W(IV) i W(V) z wybranymi kationami” dowodzą, że Habilitant wypracował w swojej działalności naukowej wyodrębnioną i spójną tematykę badawczą. Oceniając dobrze samą rozprawę habilitacyjną oraz całokształt dokonań naukowych jestem głęboko przekonany, że Habilitant jest w pełni przygotowany do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione aspekty recenzowanej rozprawy habilitacyjnej stwierdzam, że przedstawione badania spełniają warunku istotnego osiągnięcia naukowego oraz znacznego wkładu Habilitanta w rozwój dyscypliny. Zatem w mojej ocenie spełnione zostały wymogi ustawowe określone w art. 219 [Warunki nadania stopnia doktora habilitowanego] ust. 1 pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023, poz. 742) i na tej podstawie rekomenduję Radzie Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego Panu dr. Maciejowi Hodorowiczowi w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

