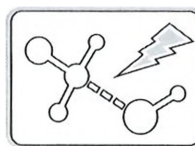




UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Grupa Badawcza
Dynamiki Strukturalnej
www.photocrystallography.eu

dr hab. Katarzyna N. Jarzemska, prof. ucz.

(e-mail: katarzyna.jarzemska@uw.edu.pl, tel.: +48 886 617 751)

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska

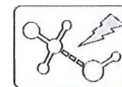
Warszawa, 11 września 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Gabrieli Handzlik „Heliceny w konstrukcji molekularnych materiałów magneto-optycznych”

Pani mgr Gabriela Handzlik przedstawiła do recenzji rozprawę doktorską wykonaną w zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych pod kierunkiem dra hab. Dawida Pinkowicza, prof. ucz., na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Celem pracy było zaprojektowanie, otrzymanie i dogłębne zbadanie nowych układów o potencjalnych zastosowaniach do przetwarzania i zapisu informacji. Doktorantka wzięła na warsztat dwa elementy budulcowe, mające zapewnić pożądane właściwości uzyskanych materiałów, tj. magnetyczne jony lantanowców oraz bidentne ligandy helicenowe wykazujące chiralność osiową. Połączenie właściwości magnetycznych z aktywnością optyczną pozwala zbadać efekty krzyżowe, w tym przypadku dichroizm magnetyczno-chiralny (*ang.* magneto-chiral dichroism, MChD). Podjęta tematyka jest niewątpliwie aktualna i ważna, biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie materiałów wykazujących MChD w technologii optycznego odczytu informacji zapisanej w formie magnetycznej, jak również obecną potrzebę miniaturyzacji urządzeń. Jest także wymagająca, ze względu na fakt, że takie układy często wykazują pożądane właściwości jedynie w niskich temperaturach, żeby zaobserwować MChD należy uzyskać układy czyste optycznie, ale także dlatego, że pełne zbadanie ich właściwości wymaga dużej wiedzy i zaawansowanych technik badawczych.

Opis rozprawy

Rozprawa Pani Gabrieli Handzlik została przygotowana, jako cykl trzech artykułów naukowych opatrzonych wprowadzeniem teoretycznym, sformułowanym w osobnym rozdziale celem pracy, zwięzłym opisem najważniejszych wyników przedstawionych prac, oraz komentarzem podsumowującym opisane badania, zawierającym także informacje o dodatkowych, jeszcze nieopublikowanych, rezultatach i perspektywach badawczych. Łącznie

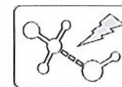


z referencjami część merytoryczna rozprawy stanowi ok. 58 stron. Ponadto, autoreferat zawiera dwa streszczenia (w języku polskim i angielskim), oryginały artykułów naukowych z cyklu oraz informacje dotyczące wielkości wkładu poszczególnych współautorów, dane dotyczące całości dorobku naukowego Doktorantki, zdobytego doświadczenia, oraz uzyskanych nagród. Cały dokument liczy 117 stron i napisany jest w języku polskim z wyłączeniem załączonych oryginałów artykułów naukowych, będących podstawą rozprawy. Do dysertacji nie dołączono innych materiałów (np. elektronicznych nośników pamięci). Rozprawa napisana jest bardzo dobrze pod względem językowym i stylistycznym, więc czyta się ją przyjemnie. Zdarzają się drobne literówki czy niejasne sformułowania, ale nie zakłóca to ogólnego dobrego wrażenia. Ponadto, całość dokumentu jest przygotowana wysoce starannie, biorąc pod uwagę formatowanie i estetykę pracy. Warto też zaznaczyć, że projekt doktorski Pani Handzlik został dofinansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu Diamentowy Grant nr 0191/DIA/2017/46 pt. „*Funkcjonalizowane heliceny w konstrukcji molekularnych materiałów magneto-optycznych*”.

Praca doktorska ma logiczną i przejrzystą strukturę. Wstęp literaturowy jest zwięzły i dość ogólny, niemniej zawiera podstawowy opis zagadnień niezbędnych do zapoznania się z tematyką pracy doktorskiej. Poświęcony jest on głównie magnetyzmowi molekularnemu, w tym dynamicznym właściwościom magnetycznym i tematyce nanomagnesów kwantowych. Znajdziemy tu informacje dotyczące pożądaných technologicznie właściwości takich materiałów i strategii ich projektowania. Ponadto, mamy tu osobne podrozdziały dotyczące kubitów i chiralnych materiałów molekularnych, co również jest ściśle związane z tematem badań Doktorantki.

W dalszej części pracy dowiadujemy się o szczegółowym celu przeprowadzonych badań. Jak już zostało wspomniane, Doktorantka wzięła na warsztat sprawdzenie helicenów w charakterze bloków budulcowych materiałów funkcjonalnych o właściwościach magneto-optycznych. Motywuje to wysokimi wartościami skręcalności właściwej helicenów, co może skutkować silnymi efektami chiralnymi w syntezowanych kompleksach. Dodatkowo, wykorzystanie tych cząsteczek w syntezie materiałów molekularnych jest bardzo rzadkie. Poprzez powiązanie helicenów z jonami lantanowców, wykazującymi często silną anizotropię magnetyczną, Doktorantka spodziewała się uzyskania ciekawej dynamiki magnetyzacji otrzymanych związków kompleksowych, która jest obserwowana przy odpowiednio dobranym polu ligandów, i obiecujących właściwości, w tym efektów krzyżowych magnetyzmu i chiralności.

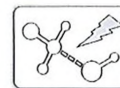
Pani Gabriela Handzlik rozpoczęła prace od użycia najmniejszego helicenu wprowadzającego element chiralności osiowej – N,N' -ditlenku 1,10-fenantroliny (phendo). Korzystając z procedury syntetycznej opisanej w literaturze, w jednoetapowej syntezie otrzymała ligand, a następnie serię



trzech kompleksów lantanowców o wzorze ogólnym jonu $[\text{Ln}(\text{phendo})_4]^{3+}$, z gadolinem(III), iterbem(III) i erbem(III). Pierwszy z nich, z izotropowym magnetycznie jonem Gd^{III} , okazał się najciekawszym z serii, ze względu na nietypowo powolną relaksację magnetyczną dla tego jonu, a jego właściwości strukturalne i magnetyczne zostały opublikowane jako komunikat na łamach prestiżowego czasopisma *J. Phys. Chem. Lett.* w artykule P1. Doktorantka jest tu jednym z dwójki wiodących autorów. Wykonała syntezy użytych związków (kompleks z Gd^{III} i jego odpowiednik z diamagnetycznym Y^{III}) i odpowiednich kryształów, wykonała pomiary strukturalne (monokrystaliczne i proszkowe), rozwiązała i udokładniła struktury krystaliczne, jak również je przeanalizowała, scharakteryzowała próbki, będące rozcieńczeniami diamagnetycznymi i zamrożonym roztworem metanolem badanego kompleksu Gd^{III} . Ponadto zebrała widma w podczerwieni dla próbek i wykonała część pomiarów magnetycznych. Doktorantka uczestniczyła w analizie wyników i przygotowaniu manuskryptu. Niniejsza praca wydaje się niezwykle ciekawa, a analiza eksperymentalna bardzo złożona, w szczególności badania dynamiki magnetyzacji próbki. Warto zaznaczyć, że ostateczne wnioski formułowane były na podstawie wyników eksperymentalnych i zaawansowanego modelowania teoretycznego, co dodatkowo podnosi wartość pracy.

Praca P2 jest kontynuacją i rozszerzeniem badań przedstawionych w artykule P1 o dwa nowe kompleksy lantanowców z phendo, tj. z jonami Yb^{III} i Er^{III} . Doktorantka jest wiodącym autorem przedstawionej pracy. Schemat analiz jest podobny do tych przeprowadzonych dla pierwszego układu, tak samo, jak charakter wkładu mgr Gabriela Handzlik. Artykuł został opublikowany w dobrym czasopiśmie międzynarodowym – *Dalton Transactions*. Jest to niejako analiza porównawcza szeroko rozumianych właściwości analizowanych kompleksów w odniesieniu do analogu gadolinowego. Ważnym wynikiem tej pracy jest przedstawienie strategii rzetelnego wyznaczania parametrów relaksacji magnetycznej w wyniku mechanizmu Ramana z danych eksperymentalnych.

Ostatni artykuł włączony do cyklu, P3, jest pracą przeglądową, której Pani Handzlik jest autorem pierwszym i korespondencyjnym. W pracy tej nie ma załączonych dodatkowych wyników oryginalnych, a jedynie opisane są te, które zostały opublikowane w pracach P1 i P2, oraz inne literaturowe doniesienia nt. kompleksów lantanowców z helicenami. Jest to opis obecnej wiedzy dot. takich układów z wyszczególnionymi wszystkimi związkami tego typu otrzymanymi do 2021 r. wraz z podsumowaniem ich właściwości. Zazwyczaj doktorat zaczyna się od przeglądu prac w danej tematyce, tu zaś ta praca przeglądowa jest niejako podsumowaniem stanu wiedzy, włączając w to osiągnięcia projektu doktorskiego. Praca ta ukazuje możliwości, jakie daje połączenie helicenów i lantanowców w jednym materiale. W porównaniu do artykułów



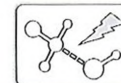
P1 i P2, artykuł P3 jest opublikowany w mniej znaczącym czasopiśmie (*Magnetochemistry*, wydawnictwo MDPI).

W ostatnim rozdziale części merytorycznej rozprawy, oprócz podsumowania rezultatów badań zebranych w pracach P1–P3, krótko przedstawione są nieopublikowane wyniki uzyskane w ramach projektu doktorskiego. Wartą uwagi jest z pewnością metoda otrzymywania czystych optycznie układów z phendo poprzez zastosowanie chiralnego przeciwjonu Δ -[As(cat)₃]- (cat = katecholan,) lub jego Λ -odpowiednika, co nie udało się we wcześniejszej fazie badań (w pracach P1 i P2 analizowane są racematy). Ciekawym aspektem opisanym w końcówce części merytorycznej rozprawy jest także wykorzystanie większych cząsteczek o rdzeniu helicenowym (1,2-dion [6]karbohelicenu oraz azahelicen – benzo[4,5]imidazo[1,2-a]benzo[4,5]imidazo[2,1-k][1,10]fenantrolinę) jako ligandów koordynujących jony lantanowców. Obie syntezy ligandów były w tym wypadku wieloetapowe, a więc znacznie bardziej wymagające.

Ocena rozprawy

Tematyka pracy doktorskiej jest ambitna i aktualna, a wyniki bardzo wartościowe, co potwierdza prestiż czasopism międzynarodowych P1 i P2, w których zostały one opublikowane. Analizy są wykonane i przedstawione rzetelnie, a wyciągnięte wnioski są dobrze uargumentowane. Artykuły będące podstawą dysertacji są wieloautorskie, ze względu na swój interdyscyplinarny charakter, jak również złożoność prowadzonych analiz i używane zaawansowane techniki badawcze. Dogłębna analiza tak skomplikowanych danych wymaga rozległej wiedzy i doświadczenia, które Doktorantka niewątpliwie w dużej mierze zdobyła w ciągu ostatnich lat, uczestnicząc w wielu projektach, stażach naukowych, i będąc aktywna publikacyjnie. Widać wiodący wkład Pani Gabrieli Handzlik w powstanie prac, natomiast uszczegółowiłabym kwestię pomiarów magnetycznych i analizy danych, gdyż trudno to ocenić na podstawie dostępnych dokumentów. Niemniej, jeszcze raz warto podkreślić fakt, że część wyników powstała dzięki kierowanemu przez Dyplomantkę Diamentowemu Grantowi, a aktywność naukowa i dorobek Doktorantki zostały docenione chociażby stypendium Ministerstwa Edukacji i Nauki dla Wybitnych Młodych Naukowców czy finałem w konkursie Złoty Medal Chemii organizowanym przez Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

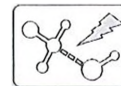
Słabszą stroną rozprawy jest przede wszystkim niewielka liczba badanych układów, które zostały w pełni scharakteryzowane i opublikowane w pracach z cyklu P1–P3. Publikacje te zawierają wyniki otrzymane do 2021 r. Szkoda, że rezultaty uzyskane później zostały opisane tak zdawkowo w rozdziale „Wnioski i perspektywy”. Szczególnie ciekawym byłoby zbadanie efektów MChD dla kompleksów lantanowców z phendo, co umożliwiła opisana przez Doktorantkę metoda otrzymywania czystych optycznie układów tego typu. Pytanie też, dlaczego tu przykładem jest



kompleks dysprozu(III), który to wcześniej nie był badany, i na jakiej podstawie zostały wybrane centra metaliczne układów opisanych w pracach P1–P2. Podobnie sprawa się ma z wymienionymi w tym rozdziale układami lantanowców z większymi ligandami na bazie helicenu – nie ma załączonych plików CIF do struktur z Rysunku nr 14 ani głębszego opisu ich właściwości. Wskazuje to oczywiście zdecydowanie plany na najbliższą przyszłość, jednak równocześnie pozostawia czytelnikowi niedosyt. Te badania wymagały na pewno sporych nakładów pracy, ale z pewnością dopełniłyby przedstawioną w rozprawie analizę.

Dodatkowym mankamentem dysertacji jest skłonność Autorki do używania dość ogólnych, czy też nieprecyzyjnych, sformułowań bez podawania konkretów / przykładów ilustrujących dane stwierdzenie. Przykładowo, w moim odczuciu, zbyt pobieżnie został potraktowany m.in. związek struktury (również tej elektronowej) z właściwościami magnetycznymi dyskutowanych układów. Brakuje dokładniejszego omówienia wpływu ligandów oraz oddziaływań w strukturze krystalicznej/ciele stałym na właściwości magnetyczne kompleksu lantanowca wraz z przykładami, co wydaje się istotne z punktu widzenia projektowania materiałów funkcjonalnych, będących przedmiotem rozprawy. Z tej przyczyny nie wiemy, co oznacza „odpowiednio dobrane pole ligandów” i na ile helicen (o tej czy innej strukturze) spełnia to kryterium. Podobnie, nie wiemy, co dokładnie jest rozumiane przez „małą barierę energetyczną”, „ciekawą dynamikę magnetyzacji”, „silną anizotropię”, itp.

Jako krystalograf, na koniec krótko skomentuję analizę strukturalną przeprowadzoną przez Doktorantkę. Struktury krystaliczne są poprawnie wyznaczone i udokładnione, a tzw. alerty typu A są dobrze wyjaśnione w plikach CIF (które jednakże nie były załączone do rozprawy). Warto natomiast byłoby szerzej wyjaśnić użycie procedury SQUEEZE, m.in. wspomniany w artykule P1 związek możliwości wyznaczenia położenia atomów cząsteczek rozpuszczalnika z symetrią kryształu. Dane strukturalne zostały złożone przez Doktorantkę w bazie Cambridge Structural Database (tj. CSD), a nie w „bazie CCDC”, jak zostało to napisane w oświadczeniu o wkładzie do pracy. Jeśli chodzi o symetrię sfery koordynacyjnej jonu lantanowca, to, zgodnie z tym, co zostało napisane w pracy P1, można ją zapisać, jako C_4 , mimo że geometria bardzo przypomina antypryzmat kwadratowy (D_{4d}). Wynika to z wielkości odpowiednich kątów i różnej długości wiązań między atomami tlenu a centrum metalicznym. Nie zostało to natomiast wyartykułowane w samej rozprawie (tam widzimy jedynie komentarz o obniżeniu symetrii sfery koordynacyjnej z D_{4d} do D_4 , ze względu na jej niewielkie odkształcenie od idealnej geometrii antypryzmatu kwadratowego). W kwestii danych proszkowych, nie znalazłam informacji odnośnie metod użytych do symulacji dyfraktogramu proszkowego na podstawie struktury monokryształu czy też udokładnienia danych eksperymentalnych. Czy poza jakościowym porównaniem teoretycznego dyfraktogramu proszkowego z danymi eksperymentalnymi przeprowadzono również



udokładnienie metodą Le Baila lub Pawley'a? Niniejsze niedostatki nie obniżają jednakże wartości naukowej otrzymanych wyników i umiejętności Pani Gabrieli Handzlik.

W świetle powyższego, stwierdzam, że oceniana praca doktorska spełnia warunki stawiane przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1668, z późn. zm.) i kieruję wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Gabrieli Handzlik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna N. Jarzemska