

Prof. dr hab. Jerzy Lisowski

Wrocław 16. 09.2023

jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Gabrieli Handzlik pt.

Heliceny w konstrukcji molekularnych materiałów magneto- optycznych

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa została wykonana w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką promotora dra hab. Dawida Pinkowicza, prof. UJ. Wyniki zaprezentowane w tej rozprawie doktorskiej dotyczą dobrze określonego celu badawczego, jakim było otrzymanie i określenie struktury nowych kompleksów lantanowców z ligandami helicenowymi oraz charakterystyka ich właściwości magnetycznych i spektroskopowych. Ten bardzo ciekawy projekt badawczy związany z chiralnością i magnetyzmem wpisuje się w szerszy nurt badawczy dotyczący multifunkcyjnych magnesów molekularnych z powodzeniem rozwijanym w krakowskiej grupie badawczej związanej z nazwiskiem prof. Barbary Siekluckiej i jej uczniów, w tym promotora tego doktoratu, który obecnie jest kierownikiem zespołu. Warto wspomnieć, że liczne osiągnięcia tej grupy w dziedzinie magnetyków molekularnych cieszą się zasłużoną renomą na arenie międzynarodowej.

Licząca 117 stron rozprawa doktorska mgr Gabrieli Handzlik posiada zróżnicowany układ, którego najważniejsze części to rozdział 3 „Wstęp literaturowy”, rozdział 6 „Część eksperymentalna”, rozdział 7 „Wnioski i perspektywy” oraz część rozdziału 9 czyli załączony tekst trzech publikacji stanowiących podstawę tego doktoratu. Publikacje te to dwie oryginalne prace badawcze:

P1) G. Handzlik, M. Magott, A. Arczyński, A. M. Sheveleva, F. Tuna, M. Sarewicz, A. Osyczka, M. Rams, V. Vieru, L. F. Chibotaru, D. Pinkowicz *Magnetization dynamics and coherent spin manipulation of a propeller Gd(III) complex with the smallest helicene ligand*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2020**, *11*, 1508-1515

P2) G. Handzlik, M. Magott, M. Arczyński, A. M. Sheveleva, F. Tuna, S. Baran, D. Pinkowicz *Identical anomalous Raman relaxation exponent in a family of single ion magnets: towards reliable Raman relaxation determination?* *Dalton Transactions*, **2020**, *49*, 11942-11949

oraz praca przeglądowa P3) G. Handzlik, K. Rzepka, D. Pinkowicz
The underexplored field of lanthanide complexes with helicene ligands: towards chiral lanthanide Single Molecule Magnets Magnetochemistry, **2021**, 7, 138

Praca napisana jest z nielicznymi wyjątkami poprawnym językiem, a drobne błędy edytorskie są nieliczne. Z obowiązku recenzenta wymienię tylko cztery z nich: a) brak zaznaczenia, że wzór na stronie 28 opisujący U_{eff} dotyczy tylko centrów paramagnetycznych, dla których wartość S jest liczbą całkowitą, b) pewne wątpliwości mogą budzić kierunki strzałek i brak pełnego opisu dotyczącego rysunku 3, c) strona 41, przedostatni akapit - zamiast Er powinno być Gd, d) na stronie 42 chodziło chyba o odnośnik 122 a nie 22.

Wstęp literaturowy jest dobrze dobrany i omawia kluczowe zagadnienia związane z prowadzonymi badaniami, takie jak mechanizmy relaksacji magnetycznej, magnesy molekularne SMM, kubity i magnetyki chiralne. Zagadnienia te zostały omówione w sposób bardzo skondensowany i moim zdaniem niekiedy zbyt skrótowy. Wstęp literaturowy pracy doktorskiej dokumentuje nie tylko ogólną wiedzę kandydata/kandydatki do stopnia naukowego, ale może stanowić także dobry materiał źródłowy np. dla magistrantów włączających się w prace badawcze danego zespołu. W takim przypadku musi być jednak napisany w sposób prosty, przystępny i łatwy do przyswojenia dla niespecjalisty, oraz zaczynać się od najbardziej podstawowych wiadomości. Moim zdaniem wstęp literaturowy przedstawiony w tej pracy nie do końca posiada tego typu walor i jest on raczej przypomnieniem zagadnień związanych z relaksacją magnetyczną dla osoby, która jest już w pewnym stopniu zaznajomiona z tego typu tematyką. Przy omawianiu mechanizmów relaksacji w tym rozdziale brakuje mi wyraźnego podkreślenia czy mowa jest o opisie na poziomie pojedynczych spinów/jonów/cząsteczek czy na poziomie makroskopowym dotyczącym magnetyzacji całej próbki, czyli zbioru spinów. Myślę, że lepszy byłby układ wstępu, w którym po zdefiniowaniu relaksacji w oparciu o magnetyzację, autorka przeszłaby od razu do opisu techniki pomiarów podatności w zmiennym polu magnetycznym i techniki pulsowej EPR i wyjaśniła, w jaki sposób magnetyzacja ulega tutaj zaburzeniu a następnie powraca do stanu równowagi. Dopiero potem opis ten można by powiązać ze zjawiskami na poziomie mikroskopowym. Autorka starała się opisać omawiane zagadnienia możliwie zwięźle, ale zbyt skrótowy opis prowadzi niekiedy do niejasności i nieściśłości. Na przykład na stronie 28 pojawia się zdanie „Stosowne rozłożenie ładunków elektrostatycznych dopasowane do anizotropii danego jonu (spłaszczonej lub wydłużonej – *oblate/prolate*) pozwala ją wzmocnić.” Ponieważ na tej samej stronie dyskutowana jest anizotropia magnetyczna, dla osoby, która styka się z tym zagadnieniem po raz pierwszy niekoniecznie musi być jasne, że tym razem chodzi o anizotropię gęstości elektronowej orbitali f . Nie jest



ZESPOŁY NAUKOWE WCH
ZESPÓŁ NIEORGANICZNEJ CHEMII SUPRAMOLEKULARNEJ
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 52
www.uni.wroc.pl

także jasne czy chodzi o wzmocnienie anizotropii tensora podatności magnetycznej (która jest oczywiście związana z rozmieszczeniem elektronów) czy też o stabilizację stanu z danym anizotropowym rozkładem elektronów f.

Tytuł rozdziału 6 „Część eksperymentalna” jest dość niefortunnie sformułowany, ponieważ przedstawiona jest w nim raczej dyskusja wyników. Świadczy zresztą o tym tytuł jedyne podrozdziału z tej części – podrozdziału 6.1. „Streszczenie wyników otrzymanych w ramach publikacji wchodzących w skład rozprawy”. W tym rozdziale mgr Gabriela Handzlik opisuje główne osiągnięcia doktoratu. Przedstawione tutaj wyniki i dyskusja odpowiadają dość dokładnie treści publikacji P1 i P2, (co nie znaczy, że są tylko ich mechanicznym przetłumaczeniem na język polski), oraz bardzo syntetycznie wskazują na materiał zawarty w pracy przeglądowej P3. Przy okazji warto wspomnieć, że Pani mgr Gabriela Handzlik jest również współautorką 7 innych liczących się publikacji dotyczących manganów molekularnych. Wyniki opisane w rozdziale 6 dotyczące badania racemicznych kompleksów Gd(III), Y(III), Yb(III) i Er(III) z chiralnym ligandem typu helicenowego – *N,N'*-ditlenkiem 1,10-fenentroliny (phendo) zostały już pozytywnie ocenione przez recenzentów prac opublikowanych w renomowanych czasopismach i ja również nie mam zastrzeżeń, co do przedstawianych wniosków. Do szczególnych osiągnięć związanych z syntezą oraz charakterystyką metodami magnetometrii i elektronowego rezonansu paramagnetycznego tych kompleksów należą m. in.:

a) Wykazanie poprzez zmiennopądowe pomiary podatności magnetycznej stosunkowo rzadkiego przypadku właściwości SIM dla kompleksu gadolinu(III) tj. związku zawierającego jon kompleksowy $[Gd(phendo)_4]^{3+}$

b) Wykazanie metodami pulsowej techniki EPR (w szczególności zarejestrowanie oscylacji Rabięgo), że jon ten wykazuje charakterystykę kubitów spinowych.

c) Szczegółowa charakterystyka procesów relaksacji magnetyzacji i wykazanie dominującego mechanizmu Ramana dla tego kompleksu gadolinu(III) z wykorzystaniem próbek, w których kompleks ten rozcieńczony był w analogicznym kompleksie diamagnetycznym $[Y(phendo)_4](NO_3)_3$

d) Charakterystyka relaksacji magnetycznej kompleksów Er^{III} i Yb^{III} metodami magnetometrii i spektroskopii EPR, oraz wykazanie mechanizmu relaksacji Ramana z analogiczną zależnością temperaturową dla całej badanej serii izostrukuralnych kompleksów.



To co wyróżnia te prace, to komplementarne zastosowanie metod zmiennoprądowych pomiarów podatności magnetycznej i techniki EPR do wyznaczenia czasów relaksacji i wykazanie, że można w ten sposób otrzymać spójne rezultaty. Drugim wyróżnikiem jest wykazanie, że procesy relaksacji Ramanowskiej są analogiczne dla serii izostrukuralnych kompleksów z różnymi jonami lantanowców(III).

Warto tutaj zwrócić uwagę, że jeszcze do niedawna prace nad ulepszeniem właściwości magnesów molekularnych typu SMM i SIM były ukierunkowane na uzyskanie kompleksów (zwłaszcza kompleksów Dy(III)) z możliwie wysoką wartością parametru, jakim jest wielkość bariery energetycznej U_{eff} związana z mechanizmem relaksacji Orbacha. Dzięki postępowi w tej dziedzinie scharakteryzowano już kompleksy z wartością U_{eff} przekraczającą 1000K, np. makrocycliczne kompleksy Dy(III). Obecnie wiadomo, że uzyskanie możliwie wysokich wartości temperatury blokowania, czyli parametru, który decyduje o potencjalnych zastosowaniach tego typu materiałów, często jest ograniczone głównie przez relaksację Ramanowską. Dlatego też bardzo dogłębne przeanalizowanie mechanizmów relaksacji wnosi istotny wkład do projektowania nowych magnetyków, pomimo, że opisane w rozprawie materiały magnetyczne nie posiadają wyjątkowych parametrów U_{eff} a tym bardziej T_B .

W opisie zawartym w rozdziale 6 brakuje mi jednak uwypuklenia roli doktorantki w powstanie wieloautorskich publikacji P1 i P2. Z oświadczeń współautorów i samej doktorantki wynika, że jej dominująca rola dotyczyła między innymi syntezy i charakterystyki strukturalnej otrzymanych kompleksów Gd(III), Y(III), Yb(III) i Er(III) z *N,N'*-ditlenkiem 1,10-fenentroliny. Można to było podkreślić np. zamieszczając dane eksperymentalne dotyczące syntezy tych kompleksów i samego liganda (w istocie synteza opisana jest w Supporting/Supplementary Information dla publikacji P1 i P2, do których rozprawa zawiera jedynie odsyłacze). Również część krystalograficzna mogłaby być tutaj opisana bardziej szczegółowo.

Powyższa uwaga w jeszcze większym stopniu odnosi się do rozdziału 7 „Wnioski i perspektywy”, który w istocie zawiera bardzo ciekawe nowe wyniki naukowe. Pomimo, że autorka podkreśla, że opisane są w nim wyniki wstępne, to opis uzyskanych nowych kompleksów lantanowców z ligandami helicenowymi jest tutaj zbyt lakoniczny. Te nieopublikowane rezultaty warto było opisać bardziej szczegółowo. W szczególności można było tutaj zamieścić pełny opis syntezy, przygotowując w ten sposób materiał do przyszłych publikacji. Jeżeli syntezy te nie są jeszcze do końca opracowane, to przynajmniej należało podać warunki, w jakich otrzymano monokryształy. Pani mgr Gabriela Handzlik podchodzi także zbyt skromnie do syntezy samych ligandów czyli bardziej rozbudowanych helicenów tj. 1,2-dion [6]karbohelicenu i benzo[4,5]imidazo[1,2-a]benzo[4,5]imidazo[2,1-



ZESPOŁY NAUKOWE WCH
ZESPÓŁ NIEORGANICZNEJ CHEMII SUPRAMOLEKULARNEJ
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 52
www.uni.wroc.pl

k][1,10]fenantroliny. Pomimo, że są to związki znane, samo powtórzenie wieloetapowej syntezy jest również osiągnięciem doktorantki i powinno być opisane mniej zdawkowo, autorka powinna przynajmniej zilustrować tę syntezę schematem z odpowiednimi reakcjami.

Istotnym wynikiem opisanym w tej części jest otrzymanie enancjomerycznie czystej postaci kompleksów lantanowców z *N,N'*-ditlenkiem 1,10-fenentroliny, których racemiczne formy były przedmiotem publikacji P1 i P2. Udało się to uzyskać poprzez krystalizację tych kationowych kompleksów z enancjomerycznie czystym chiralnym anionem o strukturze śmigła. Warto tutaj wspomnieć o ciekawych efektach chiralnych związanych z otrzymaniem krystalicznych kompleksów z *N,N'*-ditlenkiem 1,10-fenentroliny. Jak zauważa autorka ten chiralny ligand posiada bardzo niską barierę racemizacji. Zatem z konieczności wolny ligand w roztworze musi występować jak racemiczna miesznina helikalnych enancjomerów P i M. W przypadku syntezy kompleksów racemicznych z lantanowcami nie obserwuje się form diastereomerycznych (przynajmniej w cieple stałym), tak więc dla poszczególnych enancjomerów Λ i Δ tych kompleksów występuje zjawisko sortowania chiralnego ligandów w sferze koordynacyjnej jonu metalu. Ciekawi mnie jaka jest wydajność krystalizacji czystego enancjomerycznie związku np. $[\Delta\text{-}[\text{Ln}(\text{phendo})_4]][\Delta\text{-}[\text{As}(\text{cat})_3]]_2(\text{NO}_3)\cdot 5\text{MeCN}$. Czy wypada z roztworu tylko trudniej rozpuszczalny enancjomer Δ kationu kompleksowego a przeciwny enancjomer pozostaje w roztworze, czy też wydajność krystalizacji jest większa niż 50% i mamy tutaj przesunięcie równowagi P/M dla liganda i przekształcanie enancjomeru kompleksu Λ w enancjomer Δ ?

Za niezwykle interesujące uważam cztery nowe kompleksy erbu(III) z bardziej rozbudowanymi helicenami, których różnorodne struktury i wstępna charakterystyka przedstawione są na rysunkach 14 i 15. Tak lakoniczne przedstawienie tych ciekawych kompleksów lantanowców wskazuje moim zdaniem na presję czasu przy pisaniu tego doktoratu.

Pomimo powyższych drobnych uwag dotyczących struktury i redakcji rozprawy moja ogólna ocena tej rozprawy doktorskiej jest bardzo pozytywna. Omawiając osiągnięcia doktoratu Pani mgr Gabriela Handzlik wydaje się podkreślać wyniki związane z magnetyczną charakterystyką swoich kompleksów helicenowch. Zgadzając się z konkluzją, że uzyskała Ona tutaj znaczące rezultaty, chciałbym podkreślić, że sama synteza i określenie struktury tych interesujących związków jest znaczącym osiągnięciem. Podsumowując, przedstawioną rozprawę doktorską oceniam bardzo wysoko. Pani mgr Gabriela Handzlik z sukcesem zrealizowała zaplanowane cele badawcze i uzyskała bardzo ciekawe wyniki naukowe wnoszących istotny wkład do chemii kompleksów chiralnych i magnetyków molekularnych. Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji praca doktorska mgr Gabrieli Handzlik stanowi



ZESPOŁY NAUKOWE WCH
ZESPÓŁ NIEORGANICZNEJ CHEMII SUPRAMOLEKULARNEJ
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 52
www.uni.wroc.pl

oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia zarówno wymagania zwyczajowe jak i wymagania ustawy z 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz wnoszę o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto ze względu na rangę otrzymanych rezultatów dotyczących charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych kompleksów lantanowców jak i osiągnięcie, jakim jest sama synteza i określenie struktury szeregu interesujących kompleksów chiralnych wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

Jerzy Lisowski