

Gdańsk, 15.11.2023 r.

## Recenzja

rozprawy doktorskiej w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne

Magistra Dawida Marcinkowskiego

z tytułu:

„*Synteza nowych architektur supramolekularnych metali d- i f-elektronowych o właściwościach magnetycznych*”

Jedną z dziedzin chemii supramolekularnej, która w ostatnich latach wzbudza spore zainteresowanie jest stosunkowo młoda dziedzina jaką jest nanomagnetyzm molekularny. Wykorzystuje się w niej np. związki koordynacyjne, które wykazują powolną relaksację namagnesowania na poziomie cząsteczkowym. Tego typu związki nazywane są nanomagnetykami molekularnymi (ang. *Single Molecule magnets* – SMM). Nanomagnetyki molekularne, posiadające skończony wymiar, są szczególnie interesujące, ponieważ organizacja materii w skali nano jest złożona i umożliwia pojawienie się charakterystycznych właściwości magnetycznych, a z drugiej strony na tyle prosta, że możliwe jest dogłębne zbadanie mechanizmu oraz natury sprzężenia magnetycznego. Badania w tym zakresie dają nadzieję na wynalezienie nośników pamięci nowej generacji, o bardzo dużej gęstości zapisu. Taki postęp mógłby przyczynić się do rozwiązania poważnego problemu *Big Data*, który dotyczy niemożliwości szybkiego przetworzenia ogromnej ilości danych, produkowanych w coraz większej ilości i z coraz większą intensywnością. Przedstawiona mi do recenzji praca wpisuje się właśnie w te powyżej wspomniane trendy badawcze bowiem dotyczy syntezy oraz charakterystyki nowych związków supramolekularnych wybranych jonów metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa (różniących się budową kieszeni koordynacyjnej) jako potencjalnych materiałów SMM. Uzyskane przez Doktoranta na podstawie przeprowadzonych badań korelacje magnetostrukturalne mogą być wykorzystane w dalszym projektowaniu układów magnetycznych o wysokiej wydajności.

Rozprawa doktorska została przygotowana w formie spójnego zbioru trzech, wieloautorskich artykułów opublikowanych w prestiżowych czasopismach naukowych, z listy JCR (*Sci. Rep.*, *Chem. Eur. J.*, *Dalton Trans.*), w których otrzymane przez Doktoranta wyniki zostały szczegółowo przedyskutowane. Całość ma charakter tzw. spinki, w skład której poza kopiami artykułów wchodzi: wykaz skrótów,

streszczenie w języku polskim i angielskim, ankieta dorobku naukowego oraz 67 stronicowy, przejrzyste napisany komentarz zatytułowany: „Przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską”. Na ten fragment pracy składają się następujące rozdziały: 1) Wstęp teoretyczny, 2) Cel pracy, 3) Omówienie wyników badań, 4) Wnioski oraz 5) Literatura (98 aktualnych pozycji literaturowych). Ten tzw. przewodnik po pracy ma na celu wprowadzenie w zagadnienie poruszane w dysertacji, zilustrowanie zasadności podejmowanych badań oraz wybór metodyki, a także przybliżenie najważniejszych osiągnięć pracy badawczej Doktoranta. W całej dysertacji nie zauważyłam licznych przeliterowań (np. na 52 stronie „landanowców” powinno być lantanowców) czy istotnych uchybień stylistycznych. Na końcu dysertacji załączono oświadczenia współautorów prac. Analizując prace stanowiące osiągnięcie można jednoznacznie wyodrębnić zadania zrealizowane przez Doktoranta. Stwierdzam, że przedstawione wyniki stanowią elementy nowości naukowej w chemii supramolekularnej, w dziedzinie nanomateriałów.

Magister Dawid Marcinkowski wykonywał swoją pracę doktorską w Zakładzie Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych, na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod opieką specjalistów w dziedzinie nanomateriałów prof. dr hab. Violetty Patroniak (promotor pracy) oraz dr. Adama Pawła Gorczyńskiego (promotor pomocniczy). Jak zostało wcześniej wspomniane, rozprawa została przygotowana w formie spójnego zbioru trzech artykułów opublikowanych w prestiżowych czasopismach naukowych (wymienione poniżej), z listy JCR, gdzie Magister D. Marcinkowski jest pierwszym autorem.

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, zaakceptowana 16.10.2023 r. **IF=4,997. (A1)**
2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695. **IF=5,020. (A2)**
3. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055; **IF=4,569. (A3)**

Taka forma przedstawienia rozprawy doktorskiej jest zgodna z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym i nie budzi najmniejszej wątpliwości. Z załączonej ankiety dorobku naukowego wynika, że udział Doktoranta we wszystkich trzech pracach obejmuje syntezy kompleksów, otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych (XRD), oraz charakterystykę spektroskopową ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR) i spektrometryczną (ESI-MS). W pracy A1 i A2 została także wykorzystana przez Doktoranta metodyka do przeprowadzenia analizy termicznej, DTA.

W ramach **pracy A1** postanowiono zbadać potencjał koordynacyjny liganda fenokso-benzimidazolowego ( $\text{H}_3\text{L}^1$ ) z jonami metali bloku *d*-, który tworzył – co udowodniono w przeszłości (Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Pinkowicz, D.; Pelka, R.; Patroniak, V.; Podgajny, R., *The first example of erbium triple-stranded helicates displaying SMM behaviour. Dalton Transactions* **2015**, 44 (38), 16833-16839) izostrukturne dwurdzeniowe helikalne związki kompleksowe z lantanowcami(III). Ligand  $\text{H}_3\text{L}^1$ , dzięki swojej konformacyjnej elastyczności i możliwości występowania różnych form protonacyjnych, pozwala na syntezę różnorodnych kompleksów z jonami metali bloku *d*-, pomimo że wykorzystuje on tylko trzy centra koordynacyjne (dwa pierścieniowe atomy azotu z terminalnego pierścienia benzimidazolu oraz fenolowy atom tlenu). Doktorant otrzymał 10 nowych struktur półprzewodnikowych. Związki mimo, że nie wykazywały zjawiska powolnej relaksacji pozwoliły zaobserwować pewne aspekty mające wpływ na właściwości magnetyczne. W przypadku związków Mn(II) kluczową rolę odgrywał rodzaj przeciwjonu oraz wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania supramolekularne, które w prawie identycznych związkach prowadziły do powstania przeciwstawnych efektów ferro- i antyferromagnetycznych. W kompleksie Ni(II) natomiast pokazano, że wartości dziesiętne kąta wiązania Ni-O-Ni decydowały o charakterze ferromagnetycznym układu. Wykorzystanie liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$  do syntezy związków kompleksowych z jonami metali bloku *d*- ukazało szeroką różnorodność strukturalną powstałych architektur supramolekularnych, a także rozmaite możliwości protonacji liganda. Szczegółowa analiza strukturalna w ciele stałym oraz w roztworze wykazała, że nawet teoretycznie nieistotne grupy jak podjednostka NH z pierścienia benzimidazolowego, która nie bierze bezpośredniego udziału w koordynacji, może mieć ogromny wpływ na procesy samoasocjacji, co w dalszej perspektywie rzutuje na strukturę kompleksów i ich ułożenie w ciele stałym, końcowo wpływając na właściwości.

Opublikowane w **pracy A2** wyniki badań wykazały w jakim stopniu grupa trytylowa wpływa na tworzenie się nanomagnetyków molekularnych zawierających jony lantanowców i ligandy hydrazonowe, które różnią się liczbą kieszeni koordynacyjnych. W syntezie zastosowano dwa strukturalnie podobne

ligandy oraz jony lantanowców o różnym kształcie gęstości elektronowej: spłaszczonej elipsoidy (*oblate*) kation dysprozu Dy(III), dla trzech związków oraz wydłużonej elipsoidy (*prolate*) kation erbu, Er(III) dla innych 3 związków. Otrzymane związki wykazywały wysoki poziom izostrukuralności w odniesieniu do poszczególnych ligandów i zastosowanych przeciwjonów: trifluorometanosulfonian oraz azotan(V). Nie zaobserwowano wpływu ugrupowań trytylowych na strukturę dwurdzeniowych homometalicznych architektur helikalnych z dwukieszeniowym ligandem oznaczonym w pracy H<sub>3</sub>L<sup>4</sup>, jednak w przypadku jednokieszeniowego liganda oznaczonym w pracy H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> w połączeniu z występującym wiązaniem wodorowym dochodziło do przekształcenia monordzeniowych związków kompleksowych w pseudo-dimeryczne układy. Związki dysprozu Dy(III) opisane w pracy A2 numerami 33 i 34 stanowią pierwszy przykład SMM opartych na układzie trytyl-Ln, które są zależne od zastosowanego przeciwjonu. Uważam, za bardzo właściwe i pomocne wykorzystanie w wyżej opisywanych badaniach obliczeń. Teoretyczne badania *ab initio* wykazały, że różnice w relaksacji magnetycznej wynikają z odmiennego stopnia dopasowania pomiędzy rozkładem gęstości elektronowej 4*f* i osiowym charakterem ujemnego potencjału elektrostatycznego dostarczanego przez ligandy, a nie jak zakładano ze względu na symetrię.

**Praca A3** została poświęcona badaniom związków kompleksowych jonów Cu(II), w których ostatnim czasie zaobserwowano powolną relaksację magnetyczną (*Rudowicz et al. 2009, 2016*). Opracowano modułarną platformę organiczną, która umożliwia syntezę magnetycznie izolowanych, monometalicznych kompleksów Cu(II). Takie podejście umożliwia lepsze zrozumienie przebiegu relaksacji magnetycznej w układach S=½. W pracy skupiono się na syntezie liganda, w którym można celowo wprowadzać modyfikacje strukturalne i obserwować ich wpływ na właściwości magnetyczne. Opisane badania stały się pierwszym przykładem dotyczącym tworzenia N,O-aminali z aldimin, bez konieczności stosowania zewnętrznego katalizatora chiralnego. Otrzymano dwa kompleksy: [Cu(L5red1)(MeOH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i [Cu(L5red2)(H<sub>2</sub>O)](OTf)<sub>2</sub>, które wykazywały się relaksacją magnetyczną, będącą wynikiem oktaedrycznych zniekształceń strukturalnych spowodowanych przez grupy alkoksylowe dołączone do szkieletu L5red-1/2 oraz uporządkowania przestrzennego par Cu(II)---Cu(II) w komórce elementarnej kierowanego poprzez interakcje z anionami i oddziaływania pi-pi pierścieni aromatycznych. Otrzymane związki są rzadkimi przykładami magnetycznie izolowanych układów Cu(II), które okazały się wykazywać powolną relaksację magnetyczną, przy czym zjawisko to okazało się być bardziej wyraźne w przypadku analogu z chloranem(VII) niż z trifluorometanosulfonianem. Podejście przedstawione w pracy A3 może być pomocne do otrzymywania chiralnych cząsteczek z N,O-aminalami umieszczonymi w

pozycjach 2, 6 pierścienia pirydynowego, które potencjalnie mogą zostać wykorzystane w syntezie złożonych układów, szczególnie o znaczeniu biologicznym lub magnetycznym.

Obowiązkiem recenzenta jest przede wszystkim wskazanie pewnych niejasności czy kwestii dyskusyjnych w przedstawionym do recenzji materiale. Zadanie to zostało mi bardzo ułatwione, gdyż recenzowany cykl prac został już poddany rzeczowej i wnikliwej ocenie przez kompetentnych ekspertów. Szczegółowa analiza przedstawionego do oceny zbioru publikacji budzi we mnie tylko kilka pytań natury poznawczej, na które prosiłabym Kandydata do stopnia doktora o odpowiedź i komentarz:

- Czy wg Doktoranta stabilność termiczna kompleksów Dy(III) i Er(III) opisanych w pracy A2 znacznie zależy od rodzaju wbudowanego Ln(III) w strukturę?
- W pracy A3 w celu potwierdzenia korelacji badań magnetycznych ze strukturalnymi dla związków oznaczonych nr. 39 i 40 wykonano m.in. widmo rezonansu magnetycznego CW-EPR w temp. ciekłego helu (pasmo Q). Czy Doktorant mógłby przybliżyć wyniki tych badań i krótko skomentować pojawienie się sygnału niezwiązanego z jonami Cu(II)?
- Jednym z głównych celów zamierzonych badań w doktoracie było określenie właściwości magnetycznych otrzymanych związków kompleksowych. Do jakich innych celów zastosowałyby Doktorant - bazując na swoich wynikach badań właściwości fizykochemicznych - otrzymane układy?
- Powszechnie wiadomym jest, że związki SMM są szczególnie wrażliwe na wilgoć i kontakt z powietrzem, co ogranicza ich zastosowanie praktyczne. Czy Doktorant mógłby określić dla swoich otrzymanych, nowych związków supramolekularnych (dla których zaobserwowano zjawisko powolnej relaksacji), które z nich są najbardziej perspektywiczne w kontekście nanomagnetyzmu molekularnego?

## Podsumowanie



Uniwersytet  
Gdański



Przedstawioną do recenzji pracę doktorską cechuje niezwykle obszerny zakres zrealizowanych prac badawczych. Z pewnością wymagało to od Doktoranta dużego przygotowania merytorycznego, a także umiejętności w planowaniu i samodzielnym prowadzeniu pracy naukowej. Uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej poszerzające naszą wiedzę z zakresu chemii supramolekularnej i jednocześnie wskazują na potencjał innowacyjny badanych materiałów. **Przedstawiona mi do oceny rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce** (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). W związku z tym, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im A. Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr. Dawida Marcinkowskiego do dalszych etapów postępowania o nadanie mu stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia. Biorąc pod uwagę wyróżniającą się na tym etapie kariery aktywność naukową Doktoranta (współtwórca patentu - nazwa wynalazku: Kompleks żelaza(III), sposób jego otrzymywania oraz jego zastosowanie jako adsorbent CO<sub>2</sub>, 3-krotny Laureat Stypendium MNiSW, Laureat programu Diamentowy Grant, Stypendysta FNP, współautor 9 publikacji naukowych) oraz wysoki poziom przedstawionych w pracy doktorskiej opublikowanych badań i ich możliwości aplikacyjne wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny pracy.



Joanna Makowska