



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Chemii



Warszawa 15.07.2019

Prof. dr hab. Ewa Górecka

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Recenzja Pracy Doktorskiej mgr Szymona Piotra Kapuścińskiego pt.: Samoorganizujące się materiały paramagnetyczne oparte na rodniku 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylowym' wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Recenzowana dysertacja została opracowana pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Piotra Kaszyńskiego. Rozprawa posiada klasyczny układ właściwy dla pracy doktorskiej, składa się ze: wstępu w którym autor opisał stan badań nad ciekłokrystalicznymi materiałami rodnikowymi, typy stosowanych heterocyklicznych rodników etc, przedstawienia celu badań będących przedmiotem rozprawy, opisu zastosowanych metod badawczych, przedstawienia i analizy otrzymanych wyników eksperymentalnych oraz krótkiego podsumowania badań. Każdy z podrozdziałów został opatrzone przypisami bibliograficznymi. Ostatnią część pracy stanowią publikacje, których mgr. Szymon Kapuściński jest współautorem, oraz oświadczenia pozostałych współautorów tych prac a także lista działalności naukowej (otrzymane granty etc.). Całość rozprawy wraz z załącznikami obejmuje 329 stron.

Szymon Kapuściński część badań stanowiących przedmiot rozprawy opisał w 2 publikacjach oryginalnych, opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych, w jednej z nich jest pierwszy autorem co potwierdza znaczny jego wkład merytoryczny w opublikowane badania. Szymon Kapuściński razem ze swoim promotorem Piotrem Kaszyńskim jest też autorem jednej pracy przeglądowej dotyczącej rodnikowych materiałów ciekłokrystalicznych.

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie nowych materiałów ciekłokrystalicznych - pochodnych triazynowych i werdazyliowych o właściwościach paramagnetycznych i dobrym przewodnictwie elektronowym. Zadanie uważam za ciekawe gdyż tego typu pochodne są relatywnie rzadko syntezowane i badane jako materiały ciekłokrystaliczne. W ramach pracy autor z sukcesem otrzymał, w drodze wieloetapowej syntezy, kilkanaście nowych związków i opisał ich właściwości ciekłokrystaliczne. O ile właściwości magnetyczne zostały zaprezentowane w pracy, to to czy otrzymane materiały posiadają dobre przewodnictwo nie jest jasne (autor dość enigmatycznie stwierdza jedynie że badania są nadal prowadzone).

Praca jest napisana dojrzałym i poprawnym językiem naukowym chociaż nie brakuje w niej pewnych niezręczności (np. co to jest 'uskok intensywności sygnału'). Ogólnie wyniki otrzymane w pracy uważam za ciekawe jednak moim zdaniem autor nie uniknął pewnych drobnych błędów.

We rozdziale 'Wprowadzenie' na stronie 14 i 15 zdanie 'dwójłomność, która określa czy molekuly w fazie ciekłokrystalicznej układają się równolegle czy prostopadle do powierzchni szkiełka' jest mylące, dwójłomność jest cechą fazy a nie orientacji molekuł względem powierzchni. Na stronie 29 autor charakteryzuje czynniki wpływające na szerokość sygnału EPR, twierdząc, że zmniejsza się ona przy przejściu ze stanu ciekłego do stałego, co jest prawdziwe tylko dla układów w których związki paramagnetyczne są izolowane (np. stanowią niewielkie domieszki) a anizotropia współczynnika g jest

mała. W fazie skondensowanej materiału paramagnetycznego,  $g$  jest anizotropowe, a szerokości sygnałów EPR są złożoną funkcją oddziaływań między molekułami paramagnetycznymi, a dla próbek proszkowych szerokość sygnału zależy też od stopnia uporządkowania materiału. W tej części pracy oczekiwałabym też nieco bardziej pogłębionej analizy widm EPR (jak wyznacza się wartość  $g$  w fazie skondensowanej, jakie wnioski wynikają z porównania tej wartości w fazie skondensowanej i dla molekuł izolowanych etc.), zwłaszcza że jest to jedna z głównych metod badania materiałów zsyntezowanych przez autora. Na stronie 54 autor pisze 'zmiana orientacji osi optycznej molekuł' – to stwierdzenie jest niepoprawne, oś optyczna to pojęcie dotyczące właściwości całej fazy a nie molekuły.

W części *Omówienie wyników badań własnych* opisano syntezę i właściwości ciekłokrystaliczne badanych materiałów. Skorelowano dane DSC z pomiarami rentgenowskimi, dla niektórych materiałów wyciągnięto wnioski o właściwościach ciekłokrystalicznych aproksymując dane otrzymane dla mieszanin z innymi związkami mezogenicznymi. Ciekawe wyniki otrzymano zwłaszcza dla materiałów dwurodnikowych – dla wybranych związków autor zaobserwował ferromagnetyczną korelację spinów. Niektóre z tych materiałów tworzyły fazy kolumnowe: heksagonalne i prostokątne, co potwierdziły badania rentgenowskie. Jednak dla pełnej analizy sygnały rentgenowskie przedstawione na np. rys 6.16 powinny zostać zindeksowane. Nieco więcej moich zastrzeżeń budzi opis badań magnetycznych, trudno czasami zrozumieć jak otrzymano końcowe wyniki. W rozdziale dotyczącym zgęsto-rdzeniowych pochodnych rodnika 1-fenylobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu – wyniki przedstawiono bardzo skrótowo, odsyłając czytającego rozprawę po szczegóły do artykułu, którego Szymona Kapuściński jest współautorem – jest to trochę zaskakujące (choć dozwolone) podejście, gdyż to właśnie w rozprawie doktorskiej oczekuje się podania bardziej szczegółowej analizy a przede wszystkim dokładniejszego opisu jak uzyskano finalne dane (np. dotyczące podatności magnetycznej, czy współczynnika  $g$ ). Podsumowując wyniki pomiarów magnetycznych autor pisze np. 'wartości czynnika  $g$  wahały się nieznacznie w granicach 2.0029–2.0039 dla dyskotycznych birodników i 2.0037±0.0003 dla trirodnika' z przedstawionych wyników można się jedynie domyślać, że wartość ta jest uśrednioną wartością tensora  $g$  w fazie skondensowanej, niestety autor nie porównał tych wyników z wartością uśrednionego współczynnika  $g$  dla nieoddziałujących molekuł. Autor nie wyjaśnił też dlaczego współczynnik  $g$  (a także szerokość sygnału EPR) wykazuje wyraźną histerezę wartości między cyklem grzania i chłodzenia praktycznie dla wszystkich badanych przez niego materiałów. Oczekiwałabym też nieco pogłębionej analizy, z której wynikałoby dlaczego szerokość sygnału EPR zmienia się przy przejściach fazowych a przede wszystkim zaprezentowania oryginalnych danych (brakuje w pracy widm EPR dla fazy skondensowanej które stanowiły bazę dla dalszej analizy) potwierdzających tę tezę. Nie wiadomo też jaki jest błąd pomiaru własności magnetycznych, na ile zmiany obserwowane przez autora są istotne zważywszy błąd pomiaru?

Tematyka recenzowanej rozprawy jest aktualna – dotyczy ona materiałów wielofunkcyjnych – łączących właściwości ciekłokrystaliczne z magnetycznymi. Praca ma wartości poznawcze i dobrze wpisuje się w aktualne kierunki badań miękkiej materii. Przedstawione w recenzji uwagi krytyczne nie mają wpływu na ogólnie pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej. Recenzentka pragnie również podkreślić, że autor miał niełatwe zadanie, gdyż sama synteza była dość złożona a analiza właściwości magnetycznych w fazach ciekłokrystalicznych nie jest prosta. Autor rozprawy wykazał się dobrą znajomością tematyki, właściwym doбором metod badawczych i opanowaniem metodyki badawczej. Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Szymona Kapuścińskiego spełnia ustawowe

wymagania stawiane pracom doktorskim (rozporządzenie MENiS z dnia 15 stycznia 2004; DZ. U z 2004., nr. 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki; Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami) i w związku z tym zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie mgr Szymona Kapuścińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gorecha, Ewa