

Prof. dr hab. Marek Pietraszkiewicz  
Instytut Chemii Fizycznej PAN  
01-224 Warszawa, Kasprzaka 44/52  
tel: 22-3433416  
e-mail: mpietraszkiewicz@ichf.edu.pl

Warszawa, 07.09.2018

Recenzja pracy doktorskiej pani mgr inż. Agnieszki Zielińskiej, pt.:

## **Multifunctional materials based on controlled self-assembly of lutetium diphthalocyanines**

### ***Kilka uwag wstępnych***

Recenzowana praca doktorska to praca wielowątkowa, interdyscyplinarna, łącząca aspekty syntetycznej chemii organicznej, koordynacyjnej i fizykochemii, z naciskiem na metody spektroskopowe. Jest napisana zwięźle w dobrym stylu, na 111 stronach w języku angielskim. Doktorantka wykonała pracę pod kierunkiem Pana profesora dr hab. inż. Marcina Leonowicza na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, we współpracy z partnerami zagranicznymi. „Podziękowania” na stronie 3 można byłoby rozwinąć – zamiast skrótów jednostek naukowych, pełne nazwy i afiliacje osób z zagranicy, wymienionych w podziękowaniach. Recenzowaną pracę doktorską czytałem z przyjemnością. Praca zawiera wyselekcjonowany materiał dotyczący rozważań literaturowych, zawartych do strony 44. Cel pracy przedstawiony jest zwięźle na stronie 45 i dotyczy badań lipofilowych diftalocyjanin lutetowych, ich samoorganizacji, i właściwości fizykochemicznych, obejmujących kalorymetrię, mikroskopię w świetle spolaryzowanym, reologię, rozmaite aspekty spektroskopii, elektrochemię, spektroelektrochemię, magnetochemię, spektroskopię EPR i inne.

### **Część literaturowa**

We wprowadzeniu na stronach 15-19 doktorantka krótko omawia rozwój dziedziny funkcjonalnych cieczy molekularnych na bazie rozbudowanych organicznych układów pi-elektronowych. Potem omawia krótko klasę alkilowanych kompleksów diftalocyjanin z jonami lantanowców, ich syntezę, właściwości izolowanych cząsteczek, oraz w makroskali, wybrane zagadnienia elektrochemiczne i optyczne. Na stronach 29-33 mamy krótki zarys właściwości magnetycznych magnesów molekularnych. Fotoprzewodnictwo kompleksów ftalocyjaninowych

omawiane jest krótko na stronach 34-37. Dyskusja zjawisk samoorganizacji i przejść fazowych diftalocyjanin lantanowcowych zawarta jest na stronach 38-44.

### **Badania własne**

Część doświadczalna jest zawarta na stronach 46-89. Schemat syntezy diftalocyjanin lutetowych przedstawiony jest na stronie 46. Doktorantka zsyntetyzowała dwie diftalocyjaniny lutetowe z rozgałęzionymi łańcuchami węglowodorowymi z różną liczbą atomów węgla. W podrozdziale 9.4 zamieszczony jest opis syntez związków przejściowych i docelowych, ale za ich charakterystykę analityczną służą tylko widma 1-HNMR. Nie ma podanych temperatur topnienia, widm IR, analiz elementarnych, widm MS, a te dane byłyby przydatne w publikacjach o wysokim IF, takich jak: *Advanced Functional Materials*, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, i innych prestiżowych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Nie ulega wątpliwości, że prezentowany materiał doświadczalny jest wielodyscyplinarny i wysokiej jakości, wobec tego mógłby być publikowany w w/wym czasopismach. Jednak, większość z tych czasopism wymaga pełnej dokumentacji analitycznej dla nowych związków. Doktorantka ograniczyła się do dwóch kompleksów diftalocyjaninowych, poddanych badaniom fizykochemicznym z zastosowaniem metod kalorymetrycznych, mikroskopowych, spektrofotometrycznych, dyfraktometrycznych, spektrometrii mas, elektrochemicznych, reologicznych, spektroskopii EPR, spektroelektrochemicznych i magnetometrycznych. Rezultaty badań fizykochemicznych stanowią główną część pracy doktorskiej i opisane są na stronach 53-89. Wyniki badań pokazują, że doktorantka opanowała biegłe posługiwanie się bardzo bogatym instrumentarium badawczym, a synteza była preludium do studiów fizykochemicznych. Każdy rozdział badań fizykochemicznych ilustrowany był w kolorze wieloma widmami, wykresami, zdjęciami, etc., co znakomicie ułatwiało śledzenie wyników i ich interpretację. Wyniki i wnioski z wielodyscyplinarnych badań fizykochemicznych są spójne i przedstawione w sposób klarowny.

### **Podsumowanie uzyskanych wyników**

Wnioski z przeprowadzonych badań zebrane są na stronach 90-92 i w sposób spójny i zwięzły podsumowują wyniki badań. Można się jedynie zastanawiać, czy ograniczenie badań do dwóch lipofilowych diftalocyjanin było w jakiś sposób uzasadnione – np. wariacje w strukturze łańcuchów węglowodorowych – czy miałyby jakiś inny wpływ na właściwości? Ostatnie zdanie na temat potencjalnych gęsto-upakowanych, spinowo aktywnych pamięci może być pewnym nadużyciem, albo myśleniem życzeniowym. Do tej pory nie ma nawet prototypów. Dużo mówi się i pisze o komputerach kwantowych, ale to jeszcze przyszłość.

## Uwagi szczegółowe

W streszczeniu na stronie 5 można mieć wątpliwości, czy sugestia w ostatnim zdaniu: „...”could open new paths for dense spin-active memories” ma uzasadnienie. Jeśli tak, przydatny byłby odnośnik literaturowy. W tekście angielskim nie doszukałem się błędów stylistycznych, czy ortograficznych. Tekst jest zwarty, dlatego czyta się go dobrze. Wydaje się, że opracowanie pracy doktorskiej w języku angielskim jest korzystne, gdyż język angielski raczej nie pozwala na „kwiecistość”, znaną choćby z opracowań polskich.

Na stronie 71 jest dyskusja wyników spektroskopowych w ultrafiolecie. Jeden aspekt tych badań jest zastanawiający: roztwór  $\text{Pc}_2\text{Lu}$  zmieniał barwę z brązowej na niebieską. Cytuję: „In case of the THF solutions, the color gradually changed from brown to blue. The absorption spectral changes (Figure 10.15) correspond to the reduction of the neutral  $\text{Pc}_2\text{Lu}$  compound. One possible explanation is due to high donor number of THF (20 kcal/mol, (84 kJ/mol)) causing the reduction of neutral  $\text{Pc}_2\text{Lu}$ .” Właściwie, THF nie posiada właściwości redukujących, jest to dość inertny rozpuszczalnik typu eterowego, ale bardzo podatny na powstawanie nadtlenków. Z doświadczenia w moim zespole wynika, że THF świeżo destylowany z nad glinowodoru litowego pod argonem, a przechowywany w butelce z ciemnego szkła, już po dobie tworzy nadtlenki. Czy w badaniach doktorantki THF był destylowany pod argonem i przechowywany pod nim? Czy kuweta z roztworem nie zawierała powietrza?

To jedyna uwaga, poza tym nie znalazłem uchybień proceduralnych, czy merytorycznych.

## Ocena końcowa

Kilka słów uznania dla dokonań Doktorantki: cel pracy jest wielowątkowy, obejmujący syntezę organiczną, i wielorakie aspekty fizykochemii. Tekst części badań własnych, konkluzje, jak i część doświadczalna są przedstawione w sposób przejrzysty i klarowny. Graficzne przedstawianie danych w tekście pozwala na bieżąco śledzić postępy pracy i prawidłowość wniosków. Doktorantka wykonała ciekawą pracę syntetyczną, co dowodzi o Jej dużej wprawie w syntezie organicznej. Doktorantka zaprezentowała biegłość w łączeniu pracy syntetycznej z badaniami fizykochemicznymi. Ta umiejętność jest szeroko doceniana w wiodących laboratoriach fizykochemicznych na świecie. Cytowania obejmują 144 publikacje. Szata graficzna – w kolorach – jest bardzo starannie wykonana. Dotychczasowy dorobek naukowy Doktorantki w postaci współautorstwa w dwóch publikacjach jest zadowalający, sądzę jednak, że bogaty materiał badawczy pozwoli na dalsze kilka prac w prestiżowych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Z podziękowań na stronie 3 wynika, że doktorantka przebywała na stażach zagranicznych w ramach współpracy – można było dodać więcej informacji na ten temat na początku, lub końcu opracowania.

Uważam, że Doktorantka osiągnęła z nawiązką cele pracy, a przedstawiona dysertacja jest bardzo dojrzała.

Przedstawione wyżej uwagi krytyczne w niczym nie umniejszają mojej ogólnej, bardzo wysokiej oceny dorobku naukowego pani mgr Agnieszki Zielińskiej. Biorąc pod uwagę całokształt pracy doktorskiej stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania Rozporządzenia Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 roku w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych i z przyjemnością rekomenduję tę pracę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marek Pietraszkiewicz