

### O C E N A

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Zielińskiej  
pt. „Multifunctional Materials Based on Controlled Self-Assembly of Lutetium  
Diphthalocyanines”.

Praca przedstawiona do publicznej dyskusji Radzie Wydziału Inżynierii Materiałowej  
Politechniki Warszawskiej

Promotor: prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz

Praca dotyczy kompleksów diftalocyjanin lutetu o podstawnikach w postaci rozgałęzionych łańcuchów alkilowych. Badania nad tymi kompleksami Doktorantka prowadziła w ramach grantu we współpracy z pracownikami naukowymi z ośrodków badawczych w Japonii.

Kompleksy diftalocyjanin lutetu mają właściwości elektrochromowe i należą do grupy materiałów inteligentnych zmieniających kolor pod wpływem działania prądu elektrycznego. Elektrochromizm jest to zdolność do odwracalnych zmian optycznych, pod wpływem przepływu elektronów. Zmiany optyczne polegają na widzialnej zmianie koloru; może to być przemiana z substancji bezbarwnej do zabarwionej lub przemiana typu kolor - kolor. Zmiany mogą zachodzić w materiale, który jest utleniony (ma niedobór elektronów) lub zredukowany (nadmiar elektronów). W przypadku, gdy są dostępne więcej niż dwa stany redoks, jeden materiał elektrochromowy może przybierać różne barwy, zjawisko to opisywane jest jako polielektrochromizm. Zmiany optyczne mogą być obserwowalne nie tylko przez ludzkie oko, ale także w podczerwieni i zakresie mikrofal.

Cechy, które decydują o jakości danego materiału elektrochromowego są podobne jak w przypadku materiałów fotochromowych: czułość, czas reakcji, stabilność elektrochromatyczna i termiczna, trwałość (możliwa liczba cykli) oraz możliwość recyklingu bez straty charakterystycznych właściwości. Zjawiska elektrochromizmu są obserwowane wśród materiałów nieorganicznych jak i organicznych.

Najważniejsze grupy tych substancji to:

- przewodzące tlenki metali
- polimery przewodzące
- związki kompleksowe metali oraz metalopolimery
- ftalocyjaniany metali.

Polielektrochromizm bis(ftalocyjanianu) lutetu zaobserwowano już w 1970 roku. Może on zabarwiać się aż na pięć kolorów (jaskrawozielony, żółty, czerwony, zielony, niebieski), chociaż ze względów technicznych używane są tylko dwa (przemiana niebieski - zielony). Jego zaletami są: szybki czas odpowiedzi i duża możliwa liczba cykli pracy. W

każdej z powyższych grup systematycznie odkrywano kolejne związki o interesujących właściwościach elektrochromizmu, stąd dynamiczny rozwój tego segmentu nauki.

Materiały elektrochromowe ze względu na swoje właściwości pozwalają na przydatne i interesujące zastosowania w życiu codziennym.

Produkowane są "inteligentne szyby", które stają się ciemne, po naciśnięciu jednego przycisku (włączającego obwód elektryczny) - zapewniają redukcję straty ciepła, nie dopuszczają do przegrzania pomieszczenia i bardziej komfortowe warunki użytkowania, umożliwiają kontrolę przepuszczanego promieniowania słonecznego i podczerwonego.

Inne potencjalne zastosowania substancji o właściwościach elektrochromowych to: sieci neuronowe, baterie, pamięci ferroelektryczne, czujniki, obwody optoelektryczne i nadprzewodniki.

Lutet dość łatwo utlenia się - jest więc dobrym reduktorem oraz wykazuje właściwości paramagnetyczne.

Tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej Agnieszki Zielińskiej jest więc ze wszelkich miar aktualna.

### Charakterystyka ogólna pracy

Praca zredagowana jest w całości w języku angielskim. Składa się ze 111 stron tekstu zasadniczego, w którym zamieszczono 41 rysunków i schematów oraz 3 tabele. Praca poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim. Zakończona jest podsumowaniem oraz spisem literatury. W końcowej części pracy zawarto również wykaz stosowanej aparatury i odczynników.

Praca składa się z 11 rozdziałów. Rozdziały 1 do 7 mogą być rozumiane jako część literaturowa. Obejmują one informację o funkcjonalnych cieczach molekularnych, alkilowanych związkach lutetu ich syntezie i ogólnych właściwościach magnetycznych oraz fotoelektrycznych.

Dalsze rozdziały stanowią główną część eksperymentalną, w tym metodykę badań, wyniki i podsumowanie. W ich zakres wchodzi synteza alkilowanych związków lutetu, ich charakterystyka metodą  $^1\text{H}$  NMR i MALDI-ToF, badania reologiczne, badania metodą spektroskopii UV-Vis, badania elektrochemiczne, ocena warunków redukcji chemicznej oraz badanie właściwości nadprzewodzących syntezowanych materiałów.

Literatura zawiera 144 pozycje, a jej podstawę stanowią oryginalne prace naukowe w języku angielskim w zdecydowanej większości z ostatnich 15 lat. Autorka wykorzystała w pracy 3 publikacje anglojęzyczne ze swoim udziałem.

Praca zredagowana jest w sposób przejrzysty i poprawny technicznie.

### Ocena pracy

Celem naukowym pracy była synteza i charakterystyka nowych kompleksów diftalocyjanin lutetu o podstawnikach w postaci rozgałęzionych łańcuchów alkilowych o różnej długości. Praca obejmuje związki z grupy materiałów organicznych.

Zsyntezowane przez Autorkę materiały różnią się od konwencjonalnych materiałów opartych na związkach lutetu stanem skupienia i wewnętrzną nieuporządkowaną postacią. Wytworzone związki mają płynny charakter, co wyróżnia je spośród innych tego typu

związków i jednocześnie jest korzystną cechą w nietypowych zastosowaniach. Tego typu materiały mogą być zastosowane na przykład w nośnikach pamięci, w giętkich wyświetlaczach, w inteligentnych opakowaniach.

Zauważyłem kilka omyłek jak np. rysunki 10.20 i 10.23 są zamieszczone podwójnie (st.78 i 79 oraz str. 81 i 82).

Materiał doświadczalny i sposób jego przedstawienia w rozprawie doktorskiej mgr inż. Agnieszki Zielińskiej oceniam jako bardzo dobry.

#### Uwagi i dyskusja

Nie mam większych uwag do technicznego i merytorycznego przygotowania rozprawy doktorskiej. W ramach dyskusji na temat niektórych zagadnień przedstawionych w rozprawie proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się podczas publicznej obrony do następujących problemów:

1. Czy znane są Autorce konkretne zastosowania badanych związków w przemyśle?
2. Czy są możliwości opracowania warunków syntezy przemysłowej tego typu związków w Polsce?

#### Wniosek końcowy

Praca doktorska przedstawiona przez mgr inż. Agnieszkę Zielińską reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy. Tematyka pracy jest nowoczesna naukowo i atrakcyjna aplikacyjnie. Przedstawione rezultaty zawierają elementy nowości w sensie poznawczym i utylitarnym. Autorka bardzo dobrze opanowała technikę pracy badawczej oraz zastosowała wszystkie metody badań adekwatne do jej zakresu.

Pracę oceniam pozytywnie. Stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymagania dotyczące rozpraw doktorskich przewidziane w ustawie o stopniach i tytule naukowym... i wnioskuję o dopuszczenie jej do dyskusji na Radzie Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Zbigniew Rosłaniec

