



Wrocław 16-09-2019

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgra Szymona Piotra Kapuścińskiego zatytułowanej:
„Samorganizujące się materiały paramagnetyczne oparte na rodniku
1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłowym” wykonanej pod opieką naukową
prof. dr hab. inż. Piotra Kaszyńskiego w Katedrze Chemii Organicznej
i Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.**

Chemia ciekłych kryształów jest niezwykle ważnym działem chemii z uwagi na liczne już dziś zastosowania oparte głównie o zjawisko elektro-optyczne. Świadczy o tym powszechność w naszym otoczeniu urządzeń zawierających ekrany LCD. Nie jest to jedyny rodzaj aplikacji mezogenów. Wśród wyliczonych kierunków zastosowań wymienionych we współczesnej encyklopedii ciekłych kryształów, „Handbook of Liquid Crystals”, znajduje się 21 rozdziałów poświęconych różnym nedisplejowym aplikacjom. Jedną z nich jest magnetyzm faz ciekłokrystalicznych. Ten kierunek badań jest niezwykle trudny i był podejmowany z różnych stron. W latach 70-tych w Paryżu badano mieszaniny faz ciekłokrystalicznych z nanocząstkami ferrytu. Uzyskane wyniki nie były jednak właściwościami molekuł, ale ich mieszanin. Również pod koniec lat 70-tych został stworzony nowy kierunek badań – metalomezogeny, oczywiście nie uwzględniając wcześniejszych prac Vorlaendera. Te związki mogą posiadać niezerowy moment magnetyczny decydujący o właściwościach paramagnetycznych. A to jest warunkiem niezbędnym występowania oddziaływań magnetycznych dalekiego zasięgu, czyli tworzenia faz o właściwościach ferro- i antyferromagnetycznych. Alternatywnym podejściem jest otrzymywanie związków czysto organicznych z niezerowym momentem magnetycznym – rodników. W tym przypadku pojawia się trudność związana z ich trwałością, lecz ten problem w praktyce może okazać się do opanowania podobnie jak w przypadku faz „zeszklonych”. Ten kierunek badań od wielu lat dominuje w grupie profesora Kaszyńskiego, początkowo w Nashville a obecnie również na Uniwersytecie Łódzkim. Poddana recenzji praca jest poświęcona tej tematyce i wg mojej wiedzy jest pierwszą rozprawą doktorską poświęconą chemii ciekłych kryształów na Uniwersytecie Łódzkim. Było to możliwe między innymi dzięki znakomitym tradycjom w syntezie związków organicznych tego ośrodka. Mam nadzieję, że wkrótce to miejsce będzie jednym z czołowych miejscem syntezy ciekłych kryształów jak również znacząco powiększy się liczebność Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego.

Dostarczona do recenzji rozprawa doktorska ma charakter typowo eksperymentalny i zawarta jest na 263-ech stronach. Została podzielona na 9 rozdziałów, aczkolwiek właściwą rozprawą doktorską są dwa rozdziały 4-ty i 6-ty. Z wyjątkiem rozdziału 8-go który zawiera pełne teksty trzech publikacji będących podstawą tego doktoratu, pozostałe rozdziały są bardzo krótkie, niemniej zawierają istotne dla tej rozprawy informacje. Tak więc pierwsze trzy rozdziały to kolejno, streszczenie niniejszej rozprawy w języku polski, w języku angielskim oraz spis publikacji stanowiących podstawę doktoratu. Rozdział piąty to jasno sformułowany cel rozprawy doktorskiej. A dziewiąty – ostatni to oświadczenia współautorów publikacji o ich roli i udziale w publikacjach. Jest to nowość, z którą spotygam się po raz pierwszy w pracy doktorskiej, natomiast niezbędna w rozprawach habilitacyjnych.

Praca zredagowana jest starannie z licznymi kolorowymi wykresami oraz ilustracjami. Na podkreślenie zasługuje bardzo wygodne dla czytającego umieszczenie spisu literatury po zakończeniu rozdziałów.

Właściwą część rozprawy doktorskiej rozpoczyna rozdział czwarty; jest to literaturowy przegląd zagadnień istotnych dla części eksperymentalnej. Został on podzielony na 4 podrozdziały, w których konsekwentnie doktorant zwiększa szczegółowość omawianych zagadnień. Jako pierwsze zostało omówione zjawisko ciekłokrystaliczności oraz jego związek z kształtem molekuł. Bardzo poprawnie zostało wyjaśnione pojęcie termotropowości oraz liotropowości jak również zostały przedstawione 3 podstawowe rodzaje kształtów molekuł o spodziewanych właściwościach mezogennych. Natomiast zbyt „historycznie” w świetle współczesnych badań zostało przedstawione zjawisko ciekłokrystaliczności. Ta powszechnie opisywana właściwość *plynności* występuje jedynie w fazach nematycznych. Również zgodnie z nomenklaturą IUPAC istnieje subtelna różnica pomiędzy pojęciami mezofaza oraz substancja ciekłokrystaliczna. Kolejny podrozdział poświęcony został heterocyklicznym rodnikom. Najwięcej uwagi doktorant poświęcił 51-letniej historii badań 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-ylu, który został uznany za jeden z najciekawszych obiektów badań celem uzyskania względnie stabilnych paramagnetycznych rodników. W tej części zostały głównie przedstawione dotychczasowe osiągnięcia w metodach syntezy tej substancji. Kolejna część to zwięzłe opisana teoria 3 stosowanych metody badań magnetycznych właściwości molekuł: EPR, NMR oraz pomiarów podatności magnetycznej. Ostatnim podrozdziałem jest przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat ciekłokrystalicznych heterocyklicznych rodników, w większości w oparciu o dotychczasowe osiągnięcia grupy profesora Kaszyńskiego.

Za szczególnie ważne zostały uznane dwa rodniki: 6-oksowerdazyl oraz 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-yl. Poprzez dołączanie odpowiednich podstawników można tak sterować syntezą aby uzyskać kształt pręta sztywnego, dysku czy molekuł zgiętych z zachowaniem właściwości rodnikowych. To daje możliwość tworzenia faz smektycznych kolumnowych, bananowych czy dyskotycznych i możliwość odkrycia zupełnie nieznanymi rodzajów mezofaz. Takim ważnym odkryciem w grupie profesora Kaszyńskiego było wykazanie symetrii tetragonalnej mezofazy w pochodnej 6-oksowerdazyli. W części tej została przedstawiona również idea tworzenia birodników oraz trirodników celem uzyskania stanów tripletowych oraz kwartetowych.

Na tej podstawie doktorant stawia sobie niezwykle ambitne cele. Na bazie dwóch struktur: 6-oksowerdazyli oraz 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-ylu poprzez ich modyfikacje projektuje syntezę molekuł o kształcie zgięto-rdzeniowym celem uzyskania faz bananowych oraz dyskotycznych z oddziaływaniem momentów magnetycznych dalekiego zasięgu. Drugim celem jest synteza struktur bi i trirodników o właściwościach mezogennych.

Realizację tych celów opisuje rozdział szósty. Zostały w nim przedstawione kolejno zsyntezowane związki pogrupowane w szeregi oraz ich właściwości fizyczne: ciekłokrystaliczne oraz magnetyczne. Pewien problem stanowi informacja zawarta w podrozdziale 6.1 iż część związków zsyntezował dr hab. Marcin Jasiński. Natomiast oświadczenie na stronie 259 stwierdza, że jego rola polegała na współpracy w zakresie syntezy.

Pierwsza grupa opisanych związków to 13 pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-ylu podstawionych w pozycji C(3) i C(6) podstawnikiem typu pręta sztywnego zakończonych łańcuchami alkoksyłowymi, w tym częściowo fluorowanymi. Właściwości mezogenne wykazały tylko te molekuły które posiadały przynajmniej jeden łańcuch całkowicie fluorowany. W przypadku obu łańcuchów dodecyloksylowych doktorant stwierdza tylko o przejściu fazowym Iso₁-Iso₂. Nasuwa się tu pytanie. Czy ta przemiana fazowa była zidentyfikowana jedynie metodą kalorymetrii DSC?

Kolejny związek to izomer z podstawnikami w pozycji N(1) oraz C(3) i terminalnymi łańcuchami dodecyloksyłowymi. W związku z tym zaobserwował doktorant mezofazę określoną następnie metodą XRD jako faza B2 o właściwościach ferroicznych oraz z oddziaływaniem antyferromagnetycznych.

Następna zsyntezowana grupa związków to 3 izomeryczne molekuly z dwoma podstawnikami 3,4,5-tridodecyloksyfenylowymi w pozycjach N(1)-C(6), C(3)-C(6) oraz N(1)-C(3). Pierwszy izomer okazał się niemezogeny, a pozostałe z monotropową fazą kolumnową Col_h. Doktorant bardzo ciekawie wyznacza wirtualną temperaturę izotropizacji z wykorzystaniem 2 wzorców. Nasuwa się tu pytanie na jakiej podstawie doktorant stosuje liniową zależność temperatury izotropizacji od ułamka molowego?

Fascynujące są następne dwie serie izomerów oparte na estrach pochodnych 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-ylu z kwasami tereftalowym oraz 1,3,5-benzenotrikarboksylovym. W pierwszym przypadku otrzymano 3 pochodne birodnikowe wszystkie mezogenne tworzące fazę Col_r, a w drugim również 3 pochodne spośród których tylko jedna tworzyła fazę Col_h.

Ostatnim przedstawionym osiągnięciem jest synteza oraz badania dirodnika 6-oksowerdazylovego o strukturze zgietordzeniowej. Otrzymany związek okazał się niemezogeny, ale jego właściwości ciekłokrystaliczne zostały wyindukowane poprzez mieszanie z wzorcami mezogenności o podobnej strukturze na bazie rodników: 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-ylu oraz 6-oksowerdazylovego.

Praca sprawia bardzo dobre wrażenie. Opisano w niej synteze 24 związków o bardzo złożonej strukturze i nietrywialnych metodach syntezy. Zbadano ich mezogenność oraz określono właściwości magnetyczne celem znalezienia struktur z oddziaływaniem momentów magnetycznych dalekiego zasięgu. Nie budzi moich zastrzeżeń ten typ pomiarów. Widma EPR są dowodem paramagnetyzmu, jak również spełnienie prawa Curie w temperaturowej zależności podatności magnetycznej. Również zmiana stałej Curie podczas przejść fazowych świadczy o zmianie oddziaływań pomiędzy momentami magnetycznymi molekuł. Ilościowy opis tych oddziaływań jest dość skomplikowany, gdyż moment magnetyczny w tych związkach jest prostopadły do płaszczyzny molekuły. Przez analogie z ferrolektrycznością możemy w tym przypadku mówić o ferromagnetyźmie niewłaściwym. Nie mniej czyni to badania te jeszcze bardziej perspektywicznymi.

Jeśli musimy spojrzeć na tę pracę krytycznie to trudno to zrobić, gdyż wyniki w niej zawarte były już poddanemu osądowi przez niezależnych anonimowych recenzentów podczas procesu publikacyjnego. Nie mniej nasuwa mi się kilka uwag:

1. Przy tak zaawansowanej syntezie organicznej i skomplikowanych strukturach z pewnością bardzo pomocne byłyby widma korelacyjne NMR (COSY, HMQC, HMBC)

2. Uważam za niezręczne wyrażenie „właściwości optyczne”. Właściwsze wydaje mi się wyrażenie „obserwacja tekstur ciekłokrystalicznych metodą POM” lub prościej „obserwacja tekstur”.

Stwierdzam, że założony główny cel rozprawy doktorskiej został osiągnięty. Doktorant zsyntezował związki chemiczne o oczekiwanych właściwościach i założonych strukturach. Zbadał ich mezogenność oraz określić właściwości magnetyczne.

Uważam, że przedstawiona dysertacja doktorska zawiera niezwykle interesujące, oryginalne wyniki o doniosłym znaczeniu dla badań podstawowych, a które już zostały zaprezentowane międzynarodowej społeczności naukowej w postaci 3-ech publikacji w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej.

Na podstawie lektury niniejszej rozprawy doktorskiej i dogłębnym rozważeniu jej treści uważam, że praca ta w pełni spełnia wszystkie wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym.

W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie Pana mgra Szymona Piotra Kapuścińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę dokładną analizę recenzowanej rozprawy, znaczącą liczbę zsyntezowanych niezwykle złożonych związków organicznych, staranność przeprowadzanych eksperymentów, wielość stosowanych technik pomiarowych oraz znaczący już dorobek naukowy, 5 opublikowanych prac w bardzo prestiżowych czasopismach o sumarycznym IF 18.08, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.



dr hab. Zbigniew Galewski prof. U.Wr.