



CeNT

Laboratory of Technology of Novel Functional Materials

CENTRE OF NEW TECHNOLOGIES
THE UNIVERSITY OF WARSAW

Wojciech Grochala
PhD DSc

ul. Żwirki i Wigury 93
02-089 Warszawa
tel. (22) 55 40 828
fax: (22) 55 40 801
w.grochala@cent.uw.edu.pl

Szanghaj, 3.06.2014

Recenzja

rozprawy doktorskiej pana magistra Szymona Chorążego
pt. "Multifunctional magnetic molecular materials based on 3d/4f metal ions and
octacyanidometallates"

Rozprawa doktorska magistra **Szymona Chorążego**, wykonana w Wydziale Chemii UJ pod kierunkiem **prof. Barbary Siekluckiej** dotyczy syntezy i charakterystyki fizykochemicznej szerokiej gamy materiałów w ciele stałym, w których powtarzającym się elementem budulcowym są aniony typu $M(CN)_8^{N-}$ gdzie M to W lub Nb zas N = 3-4, ze szczególnym naciskiem na właściwości magnetyczne tych kompleksów. Zagadnienie magnetyzmu kryształów molekularnych i quasi-molekularnych jest eksplorowane od lat przez chemików – w związku m.in. z próbami stworzenia tzw. molekularnych magnesów. Współcześnie nabrało ono szczególnego znaczenia w związku z rozwojem technologii zapisu i przetwarzania informacji – istnieje paląca potrzeba znalezienia przestrajalnej (np. polem magnetycznym, elektrycznym lub elektromagnetycznym) matrycy zapewniającej wysoką gęstość zapisu danych. Coraz częściej na styku chemii i fizyki ciała stałego bada się układy wykazujące kombinacje dwóch lub więcej ważnych funkcjonalności (w szczególności gdy wpływają one wzajemnie na siebie) z myślą o potencjalnych zastosowaniach praktycznych. Eksplorowana jest intensywnie *douce chemistry* takich układów, a także synteza hydro- czy szerzej solwotermalna. Szeroko rozumiana tematyka maszyn molekularnych jest obecna w literaturze od ponad czterech dekad gdy zdano sobie sprawę, że enzymy występujące w organizmach żywych spełniają funkcję swego rodzaju maszyn; później zaczęto tym językiem opisywać wiele innych funkcjonalnych podzespołów materii ożywionej, np. kanały jonowe, synapsy nerwowe, receptory protein, centrum fotosyntetyczne, itp. W swym dążeniu do panowania nad materią, w dobie automatyzacji procesów przemysłowych, człowiek zapragnął posiadać macierze układów mogące wykonywać rozmaite funkcje – najlepiej tanio i z niewielkim nakładem energii. Tematyka maszyn molekularnych zaczęła się szczególnie żywiłowo rozwijać dzięki pionierskim badaniom **Crama, Lehna i Pedersena** nad kompleksami makrocyklicznymi zdolnymi do specyficznego wiązania kationów metali a także nad ogólnie pojętymi kompleksami gość-gospodarz (za odkrycia te przyznano w 1987 r. Nagrodę Nobla) oraz dzięki późniejszym

badaniom Stoddarta, Sauvage i in. Wkrótce "rozpoznawanie molekularne" zaczęło wymagać konstrukcji coraz bardziej złożonych i wyrafinowanych układów przeradzając się powoli w chemię supramolekularną; jest to niezwykle dziś modne i nader bogate pole badań. Pierwotnie maszyny molekularne konstruowano z prostych organicznych i nieorganicznych elementów budulcowych głównie z udziałem pierwiastków bloków s oraz p. Z czasem dołączyły do nich metale zewnątrz- i wewnątrzprzejściowe. Wówczas do prostej "zabawy w cząsteczki" t.j. eksploracji struktur i reaktywności układów supramolekularnych dołączył rekonesans różnorodnych właściwości syntezowanych układów, w tym cech magnetycznych i optycznych. W pracowni **prof. Barbary Siekluckiej** od wielu lat prowadzone są badania nad kryształami molekularnymi i polimerami koordynacyjnymi zawierającymi kompleksy metali przejściowych. Szczególnym zainteresowaniem zespołu cieszą się układy oparte o aniony oktacyjanometalanowe – w dziedzinie tej grupa krakowska jest liderem w skali światowej. Przedstawiona rozprawa doktorska magistra **Szymona Chorążego** jest zatem pokłosiem wcześniejszych badań prowadzonych w zespole jego promotor. Przedstawiona do recenzji rozprawa wpisuje się w ciekawy nurt badań i jest ważna ze względów poznawczych jak i praktycznych. Podjęta w tej rozprawie tematyka jest aktualna a jednocześnie przyszłościowa i powinna być kontynuowana.

Rozprawa pana magistra **Szymona Chorążego** przedstawiona została w formie oprawionego maszynopisu obejmującego łącznie 66 stron (oraz licznymi załącznikami). Spis literatury zawiera 133 pozycje. Praca jest napisana w języku angielskim; składa się ze streszczenia (także w języku polskim), wstępu, przedstawienia genezy i celu pracy, jedenastostronicowego komentarza do publikacji oraz podsumowania. Do rozprawy dołączonych jest osiem oryginalnych publikacji współautorstwa doktoranta zawierających wyniki stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej, lista czterech innych publikacji nie wchodzących w skład rozprawy, spis prezentacji konferencyjnych, oraz szczegółowe deklaracje wkładu własnego od współautorów prac. Forma 'komentarza do prac naukowych' – miast długiej opisowej rozprawy – jest może bardziej typowa w Polsce dla rozpraw habilitacyjnych niż doktorskich, ma jednak swoje zalety i może być stosowana.

Niezaprzeczalnie, doktorant uzyskał bardzo wiele inspirujących wyników. Metodologiczne podstawy pracy są bardzo porządne i nie mam do nich żadnych zastrzeżeń. W badaniach używane było szerokie *spectrum* metod instrumentalnych; doktorant prowadził syntezy oraz poddawał próbki badaniom analitycznym oraz termogravimetrycznym i spektroskopowym (głównie z użyciem spektroskopii absorpcyjnej IR oraz NMR). Wydaje się, że zespoły współpracujące były odpowiedzialne za przeprowadzenie badań właściwości magnetycznych związków i analizę ich widm elektronowych (absorpcji i luminescencji). Szkoda, że doktorant nie był zaangażowany w większym stopniu w tą istotną część badań. Jak jednak pokazuje analiza wkładów współautorów do oryginalnych publikacji naukowych, zmieniło się to na korzyść pod koniec realizacji doktoratu (np. w publikacji P8).

W czasie lektury rozprawy oraz dołączonych doń publikacji nasunął mi się szereg drobnych uwag krytycznych dotyczących kwestii naukowych (N), terminologicznych (T) oraz formalnych (F), mam wreszcie kilka sugestii (S).

N1. W streszczeniu pracy jako jeden z celów wymienione jest "zaprojektowanie" związków wykazujących określone właściwości. Co więcej, w rozdziale "*Conclusions and Perspectives*" pisze się o "*rationally designed (...) materials*". W innym miejscu użyty jest jednak zwrot "poszukiwanie" rozumiane jako sprawdzanie cech otrzymanych układów *a posteriori*. Może to się wydawać filozoficznym drobiazgiem, jednak recenzent sądzi, że racjonalne projektowanie cech "maszyn" o tak dużym stopniu złożoności jest bardzo trudne o ile w ogóle możliwe. Byłoby łatwiejsze, gdyby naraz zmieniał się tylko jeden parameter składu, co jest podstawą poprawnego projektowania. Tak jednak nie jest w opisywanych przez autora przypadkach. Nawet gdyby młody badacz posiadał odpowiednie doświadczenie (np. po przeprowadzeniu znacznej liczby podobnych reakcji) – którego przecież nie miał rozpoczynając badania – to i tak w układach przezeń studiowanych jest dużo niekontrolowanych zmiennych niezależnych. Należą do nich choćby stężenie wody i metanolu (oba rozpuszczalniki są użyte w dużym nadmiarze). Część – jak się potem okazało – koordynuje do metalu atomami tlenu, część stanowi słabo związane cząsteczki wypełniające luki w strukturze krystalicznej. Wiele z otrzymywanych związków rozkłada się zresztą na powietrzu i jest stabilnych tylko w roztworze natywnym co dobitnie pokazuje trudności w kontroli liczby cząsteczek rozpuszczalnika przypadających na jeden kation metalu. A przecież liczba i rodzaj ligandów w sposób *kluczowy* wpływa na wymiarowość elektronową i magnetyczną układu oraz siłę sprzężeń magnetycznych czyli te cechy, które były dla badacza ważne...! Zatem – uczciwiej jest jednak pisać o "poszukiwaniach".

N2. Recenzent jest sceptyczny jeśli chodzi o realne zastosowania maszyn molekularnych (w tym także pamięci molekularnych) w bliskiej przyszłości. Wydaje się, że po ponad ćwierćwieczu rozwoju cząsteczek typu "*shuttle*", motorów czy hamulców molekularnych nie ma z nich żadnego praktycznego pożytku. Ani jeden z układów tego typu (tak na poziomie jednej cząsteczki jak i dużego ich zbioru) nie został zastosowany do wykonywania pracy użytecznej, np. mechanicznej. Ich synteza wydaje się być zatem na chwilę obecną sztuką dla sztuki. Chyba doktorant zgodzi się ze mną, że ich sterowalność i odwracalność jest słaba, a możliwości kontroli pojedynczej cząsteczki przy zachowaniu energetycznej opłacalności procesu (w makroskali!) są minimalne co czyni przestrajanie niepraktycznym. Takie same uwagi dotyczą pamięci molekularnych przestrajanych światłem, które należy przecież skupić na bardzo małym obszarze by można było mówić o dużej gęstości zapisu. Kolejnym problemem przestrajania promieniowaniem elektromagnetycznym jest bezpromienista relaksacja energii (ogrzewanie układu). Np. użycie kwantu widzialnego w celu wywołania przemiany między izomerami różniącymi się tylko nieznacznie energią jest bardzo kosztownym sposobem na przeprowadzenie transformacji 0/1. Już większą nadzieję budzi sterowana zewnętrznym napięciem elektronika molekularna (diody, tranzystory, przełączniki, prostowniki etc.) jednak i ona napotyka na problemy – głównym jest zbyt duży opór elektryczny małych cząsteczek, większy niż dla diody krzemowej a także problem ze stykami na poziomie atomowym. Procesory oparte o 0/1-owe przełączniki molekularne grzałyby się jeszcze bardziej niż stosowane obecnie stałocielne, dyssypując tylko ciepło do środowiska. Oczywiście, synteza układów wielopoziomowo złożonych stanowi przejaw triumfu myśli ludzkiej i dokumentuje nie tylko biegłość współczesnych chemików w manipulacji atomami ale także eksplozję chemii syntetycznej, jakiej jesteśmy dziś świadkami. Chemia jest nauką praktycznie zamkniętą

jeśli chodzi o podstawy teoretyczne – nadszedł zatem czas spożytkowania jej osiągnięć do preparowania układów o zadanej stechiometrii i pożytecznych właściwościach.

N3. Tak w komentarzu jak i publikacji P4 autor podkreśla, że zsyntezowany przezeń kompleks żelaza, kobaltu i wolframu jest unikatowym przykładem równoczesnego zachodzenia transformacji z przeniesieniem ładunku (CT) oraz przejścia spinowego indukowanego rzeczonym przeniesieniem ładunku (CTIST). Recenzent miał początkowo kłopot z oceną rzeczywistej unikatowości tego zjawiska. Przecież w klasycznych, znanych od lat układach wykazujących *spin crossover* (SCO), przeniesienie elektronu między kationem metalu a ligandem organicznym skutkuje zmianą ilości elektronów *d* oraz elektronów w układzie orbitali π/π^* liganda, a zatem jest *de facto* przejściem spinowym i prowadzi oczywiście do zmiany właściwości magnetycznych związku. Tego typu cechę będzie miała dowolna reakcja redox, której towarzyszy przeniesienie nieparzystej liczby elektronów (w szczególności jednego). W rozumieniu recenzenta, także charakter tożsamości z przejściem spinowym przejścia charge transfer t.j. typu “inter-metal charge transfer” (IMCT) opisywany w publikacji P4 nie stanowi *novum*, gdyż układy je wykazujące znane były od 1996 r. Dopiero po dłuższym zastanowieniu recenzent zrozumiał, iż chodzi o równoczesną z przejściem charge-transfer a doskonale znaną przemianę typu *high spin-low spin*, co mimo wszystko nie jest aż tak intrygujące. Twierdzę tak, gdyż podwyższanie stopnia utlenienia (w tym przypadku Co i Fe z 2+ na 3+) powoduje skrócenie odległości metal-ligand a przez to w sposób naturalny faworyzuje przejście HS → LS. W opinii recenzenta układ opisany w pracy P4 *jest* ciekawy, lecz akronim CTIST na opis tego zjawiska jest nieprecyzyjny zaś nazywanie związku układem otwierającym zupełnie nową klasę bistabilnych magnetyków jest chyba nieco zbyt górnolotne. To, co jest niezaprzeczalnie ciekawe w tym układzie to fakt zachodzenia obu reakcji redox w jednym zakresie temperatury choć przecież pary redox M(III)/M(II) oparte o Fe i Co różnią się wartościami potencjału standardowego redox. Taka kooperatywność przejść może wynikać z integralności strukturalnej klastra i przenoszonych w nim naprężeń mechanicznych towarzyszących reakcjom redox.

N4. Być może doktorant zgodzi się ze mną, że zagadnieniu syntezy magnesów molekularnych towarzyszy swego rodzaju schizofrenia. Polega ona na wyścigu o jak najwyższe temperatury makroskopowego uporządkowania przy zachowaniu molekularnego charakteru układu. Wiadomo jednak, iż oddziaływania (w tym także magnetyczne) poprzez wiązania chemiczne są zawsze dużo silniejsze niż oddziaływania poprzez przestrzeń. Oczywiście jest, iż zwiększanie rozmiaru supermolekuły do rozmiaru domeny magnetycznej także spowoduje powiększenie wartości temperatury porządkowania. Dlatego w wyścigu o dużą wartość T_{Curie} próbuje się celowo oddalać od molekularności – albo przygotowując spore, liczące czasami kilkanaście magnetycznych centrów klastry bogate w kationy o znacznej liczbie niesparowanych elektronów, albo łącząc podjednostki magnetyczne za pomocą coraz to silniejszych wiązań chemicznych (choćby i wodorowych). Przy braku klarownej definicji jaki największy rozmiar podjednostki i jak dużą siłę oddziaływań między jednostkami uznamy za zapewniające jeszcze “molekularność” – droga do takich nadużyć jest szeroko otwarta. Doskonałym przykładem naginania w literaturze terminologii są związki chemiczne wymienione przez autora rozprawy na str.14, np. KVCr(CN)_6 czy V(TCNQ)_x . Są to przecież klasyczne polimery koordynacyjne, a obecność quasi-molekularnych podjednostek anionowych Cr(CN)_6^{3-} czy $\text{TCNQ}^{\text{N-}}$ nie może

być brana poważnie pod uwagę wobec faktu istnienia wiązań chemicznych V–N. Mostek cyjankowy nie jest przecież w żadnej mierze “lepszym” budulcem magnesów “molekularnych” niż mostek jednoatomowy, np. tlenkowy. Stosując takie rozumowanie najstarszy znany ludzkości materiał magnetyczny, magnetyt (Fe_3O_4) o temperaturze porządkowania przekraczającej 850 K także jest “magnesem molekularnym”. Zatem, jak tu właściwie mówić o rekordach?

N5. Rysunek przedstawiony w prawej części Rys. 6 w publikacji P3 jest błędny. Autor miał zapewne na myśli nie tyle energię potencjalną, co energię swobodną Gibbsa. Analiza objętości struktur krystalicznych 1^{LT} i 1^{HT} , których dotyczy ten diagram (wyznaczonych z pomiarów dla monokryształów) opisanych w suplemencie w Tabeli S1) pokazuje, że faza niskospinowa ma większą objętość niż wysokospinowa (o ok. 4%). Tylko częściowo można złożyć to na karb różnic w rozszerzalnościach cieplnych (zważywszy jednak, że pomiary strukturalne prowadzone były w temperaturach różniących się aż o ok. 150 K). Bardzo szkoda, że autorzy nie pokusili się o ocenę objętości obu form związku w temperaturze tuż powyżej i tuż poniżej temperatury przejścia fazowego – pozwoliłoby to jednoznacznie ocenić zmianę objętości towarzyszącą przejściu. Jest to bardzo ważny parameter gdyż w dużej mierze odpowiada za zmianę entropii przy przejściu fazowym i pozwala ocenić wpływ ciśnienia na kierunek przebiegu procesu. Zakładając roboczo, że wpływ rozszerzalności cieplnej jest mały, otrzymujemy, że objętość formy niskotemperaturowej 1^{LT} jest większa niż wysokotemperaturowej 1^{HT} co jest bardzo nietypowym wynikiem. Oznacza to, że forma 1^{LT} powinna być destabilizowana entropowo w stosunku do formy 1^{HT} w niskiej temperaturze, co jest wszak niezgodne z obserwacjami. Dopiero analiza widm absorpcji elektronowej w zakresie bliskiej podczerwieni (zmierzonych do 2200 nm czyli ok. 0.56 eV) pozwala wnikać w przyczynę zachodzenia przemiany fazowej. Z rysunku 6 przedstawionego w publikacji wynika wyraźnie obecność co najmniej dwóch punktów izosbestycznych co pokazuje, że mamy istotnie do czynienia z przemianą, w której uczestniczą tylko dwa indywidua chemiczne. Po drugie, forma niskotemperaturowa wykazuje dużo słabszą absorpcję w rejonie ok. 0.6 eV co sugeruje, iż ma ona szerszą przerwę pasmową na poziomie Fermiego. Oznacza to, że przemiana $1^{\text{LT}} \leftrightarrow 1^{\text{HT}}$ zachodzi zgodnie z Zasadą Maksymalnej Twardości (Pearsona), a forma 1^{LT} ma bardziej ujemną energię elektronową niż 1^{HT} . A zatem:

- przyczyny stabilizacji formy 1^{HT} w wysokiej temperaturze są zupełnie niejasne (!)
- ze względu na czynnik entropowy stabilizujący formę 1^{LT} w wysokiej temperaturze jest szansa na zaobserwowanie zjawiska znanego jako “*re-entrant phase transition*” tzn. następcze przejścia $1^{\text{LT}} \rightarrow 1^{\text{HT}} \rightarrow 1^{\text{LT}}$ (w miarę wzrostu temperatury). Jeśli przeszkadzałyby temu nietrwałość termiczna związku, to można pokusić się o studium ciśnieniowe. Temperatura przejścia rzędu 215 K (18.5 meV) przy roboczo założonej różnicy objętości molowej 176 \AA^3 odpowiada ciśnieniu 168 atm. Oznacza to, że już pod tak niewielkim ciśnieniem i w temperaturze 0 K pierwsze z przejść fazowych ($1^{\text{LT}} \rightarrow 1^{\text{HT}}$) zostałyby wyeliminowane, a wzrost temperatury powinien spowodować zajście drugiego z nich ($1^{\text{HT}} \rightarrow 1^{\text{LT}}$).

Jednakowoż, analiza Tabeli zamieszczonej pod Rysunkiem S3 w suplemencie do tej samej pracy a dotyczącej wyników pomiarów rentgenowskich na proszkach pokazuje, że forma 1^{HT} ma jednak większą objętość niż forma 1^{LT} (dla $Z=4$, choć nie podano temperatur pomiarów), co byłoby najczęściej spotykanym przypadkiem. Zatem albo w tabeli S1 albo w tabeli S3 jest błąd. Z przedstawionej wyżej analizy widać jak

istotne dla analizy układu jest oszacowanie zmiany objętości przy przejściu fazowym, więc proszę o wyjaśnienie tej sprawy. Osobną choć powiązaną kwestią są podane w Tabeli S1 wzory sumaryczne obu form. Ich analiza – bez znajomości faktu, czy krystalografowi udało się znaleźć wszystkie atomy tlenu w komórce elementarnej, wywołuje u czytelnika niepotrzebne podejrzenie, że przejście fazowe nie dotyczy dwóch odmian polimorficznych danego związku lecz polega na zmianie liczby cząsteczek rozpuszczalnika/-ów (zważmy na różnice składu $C_{84,5}$ i C_{90} oraz $O_{36,5}$ i O_{42}). W świetle tej uwagi trochę martwi brak punktów izosbestycznych na widmach przedstawionych na Rys.S5 w suplemencie do pracy P3. W przypadku widm w podczerwieni może on jednak wynikać ze zmiany długości ścieżki optycznej wywołanej rozszerzalnością termiczną próbki.

N6. W nawiązaniu do powyższego, proszę również o wyjaśnienie czy dane dotyczące objętości podane w Tabeli S1 w suplemencie do publikacji P4 są poprawne. Jest to o tyle ważne, że inkorporacja jednej cząsteczki metanolu do struktury *wydaje się* praktycznie nie zmieniać objętości formy 1^{HT} (różnica temperatur pomiarów jest mała), a wzór sumaryczny jej odpowiadający podany jest tu dla odmiany 1^{LT} !

N7. W tabeli S4 w suplemencie do pracy P4 jest błąd, albo dwa ostatnie wymienione układy nie zawierają Nb(IV) lecz Nb(V) albo ładunek anionu jest inny, niż napisano.

Z recenzenckiego obowiązku powinienem wspomnieć o stronie graficznej pracy i poprawności stosowanej terminologii. Praca napisana jest bardzo porządnie, poprawnym językiem i z dużą dbałością o szczegóły. Układ pracy jest logiczny i klarowny, czytelnik może szybko znaleźć wszystkie potrzebne informacje. Do pracy wkradły się tylko bardzo drobne błędy.

T1. Termin “przewodnictwo” używany kilkakrotnie w rozprawie, podobnie jak jego angielski odpowiednik “conductivity” są nieściśle; zapewne autorowi chodziło o przewodnictwo elektryczne (a nie np. cieplne).

T2. O drobnych potknięciach w języku angielskim i literówkach pisać nie będę, gdyż jest ich niewiele i nie wpływają na *meritum* pracy.

T3. W streszczeniu nazywa się fragmenty typu $Co[Co(MeOH)_3]_8[W(CN)_6]_6$ “cząsteczkami Co_9W_6 ” co może być mylące; nie chodzi przecież o klastry metali lecz o złożone strukturalnie podjednostki ciała stałego zawierające aniony cyjankowe oraz cząsteczki rozpuszczalnika i tylko podsieć ciężkich atomów ma stechiometrię Co_9W_6 .

T4. Sądzę, że rysunki przedstawiające elementy strukturalne są zdecydowanie zbyt małe, co bardzo ogranicza możliwość przeprowadzenia ich analizy i czyni powiązaną treść naukową nieprzejrystą. O ile w tekstach publikacji oszczędność miejsca gra dziś istotną rolę (a młody badacz wraz ze współautorami posiłkowali się zawsze użyciem “*electronic supplementary material*”) o tyle nie jest to zrozumiałe w przypadku rozprawy doktorskiej. Przykładowo, bardzo trudno zorientować się ze Schematu 1 na str.30 jakie jednostki tworzą “*coordination layers*” na górnym rysunku po lewej stronie, tym bardziej, że w opisie rysunku nie podano kodu kolorów. Podobnie, konia z rzędem temu, kto jednoznacznie wyróżni “*coordination chains*” na górnym rysunku po prawej stronie – w tym rzucie mogą to być równie dobrze “*coordination layers*”, gdyż brak perspektywy. Zarzuty tu postawione dotyczą wyłącznie prezentacji

niektórych struktur krystalicznych. Ale skoro w nauce “zobaczyć” znaczy “uwierzyć” to czytelnikowi należy zawsze pomóc “zobaczyć”. Najgorzej, gdy kazać mu “wierzyć” bez możliwości “zobaczenia”...

Na koniec sprawy formalne.

F1. Z realizacją pracy doktorskiej powiązanych jest osiem oryginalnych publikacji naukowych i sześć wystąpień konferencyjnych. Ponadto **mgr Szymon Chorąży** jest współautorem czterech innych prac niepowiązanych z rozprawą. To naprawdę imponujący dorobek; zauważyć dla porządku należy, że są to prace wieloautorskie (6-13 autorów) a rola doktoranta polegała głównie na syntezie badanych układów. Niemniej, była to rola kluczowa, gdyż synteza nowego związku jest zawsze najbardziej pierwotnym etapem tego typu badań. Stąd też w siedmiu z ośmiu publikacji doktorant jest pierwszym autorem, w jednej zaś drugim.

F2. Bardzo podoba mi się, iż doktorant pisząc o interdyscyplinarnym charakterze prowadzonych badań uczciwie opisuje podział zadań badawczych tj. wkład każdego współautora w postanie prac. Ta część przedstawiona jest zaiste wzorowo. Warto było tylko dobitniej zaakcentować istotną rolę **dr Roberta Podgajnego** w powstaniu prac, gdyż w pięciu z ośmiu z nich jest on autorem korespondencyjnym.

Pora na sugestie.

S1. Można było próbować wyjść nieco poza standardowe użycie spektroskopii IR do analizy zakresu drgań rozciągających CN i postarać się zidentyfikować inne pasma diagnostyczne dla danych typów układów, szczególnie takie, które są najbardziej czułe na przejścia fazowe (czy może nawet na porządkowanie magnetyczne).

S2. Bardzo pomogłoby, by w rozdziale “*Conclusions and Perspectives*” zamieścić jedną grafikę czy schemat porządkujący wszystkie uzyskane rezultaty i podkreślający różnorakie synergie właściwości fizykochemicznych zaobserwowane dla badanych związków chemicznych. Umiejętność dokonania takiej syntezy w prosty i przekonujący innych sposób jest bardzo cenna w nauce.

S3. Związki 1-(SS) i 1-(RR) opisane w pracy P4 oraz 1-(S) i 1-(R) krystalizują w niecentrosymetrycznych grupach przestrzennych, odpowiednio, C_2 i $P2_1$. Naturalne jest zatem oczekiwanie dla tych układów szeregu ciekawych cech w tym także właściwości nieliniowych. Szkoda, że nie pokuszono się o jeszcze głębszą charakterystykę tych związków. Być może wylano tu dziecko z kąpielą...

S4. Analizując widma MCD byłoby warto skoncentrować się na zakresie niskich energii odpowiadających absorpcji przez przerwę elektronową na poziomie Fermiego. Być może jednak nie było to wykonalne z użyciem dostępnej autorowi/-om aparatury.

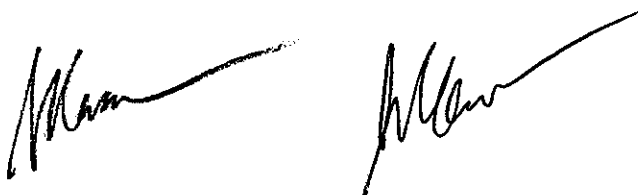
S5. Od dawna wiadomo, że formy enancjomeryczne słabo pakują się w kryształy podczas współ-krystalizacji (szczególnie 1:1), t.j. gorzej niż układy enancjomerycznie czyste. Bardzo ciekawe jest jak zmodyfikowana zostałaby emisja optyczna z takiego kryształu, np. w przypadku związków opisanych w pracy P7.

Pomimo powyższych uwag sądzę, że rozprawa została opracowana przez doktoranta doskonale. W sposób zwięzły, prosty i kompetentny autor przedstawił problematykę wprowadzającą czytelnika w zagadnienia przedstawione w publikacjach. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż doktorant pracowicie zsyntezował i

scharakteryzował kilkanaście nowych związków chemicznych; pamiętać należy, iż takie właśnie działanie jest fundamentalnym zadaniem i naczelną misją chemii.

Reasumując: pan **mgr Szymon Chorąży** przedstawił wartościową, stanowiącą całość i ciekawą pracę eksperymentalną, w której uzyskano wiele cennych oryginalnych wyników. Tematyka badań jest nowatorska, otrzymane związki nie zostały opisane wcześniej w literaturze; doktorant twórczo przyswoił sobie różnorakie metody charakterystyki kryształów molekularnych stosowane w nowoczesnej chemii. Dużą zaletą pracy jest zastosowanie w eksperymencie różnorodnych uzupełniających się metod instrumentalnych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych związków, a więc do lepszego poznania ich właściwości. Należy podkreślić szeroką współpracę przy realizacji badań z kilkoma ośrodkami naukowymi w Polsce i za granicą, która pomogła w interpretacji uzyskanych wyników. Uwagi krytyczne, które nasunęły mi się w trakcie czytania rozprawy nie mają zasadniczego wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę pracy. O oryginalności uzyskanych wyników i ich wartości świadczy fakt ich opublikowania w ośmiu publikacjach naukowych w świetnych czasopismach o międzynarodowym obiegu i o wysokim średnim współczynniku oddziaływania. Pan **mgr Szymon Chorąży** przedstawił się jako doświadczony eksperymentator, umiejący przeprowadzić syntezę i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Rodzaj zastosowanych w badaniach metod pomiarowych świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych i nowoczesnym podejściu doktoranta do postawionego problemu naukowego.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska **mgr. Szymona Chorążego** w pełni spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw Nr 65/2003 pozycja 595). Przeto wnioskuję do Rady Naukowej o dopuszczenie **mgr Szymona Chorążego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie chciałbym podkreślić, że jeśli tylko przebieg publicznej obrony rozprawy doktorskiej wykaże wysokie umiejętności doktoranta, to z największą przyjemnością będę wnioskował o wyróżnienie jego pracy doktorskiej zgodnie z regulaminem obowiązującym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Rzadko bowiem spotyka się tak profesjonalnie napisaną pracę jak ta, którą właśnie miałem przyjemność zrecenzować.



dr hab. Wojciech Grochala, prof. UW