

dr hab. Zbigniew Galewski prof. U.Wr.
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
50-383 Wrocław, ul. Joliot-Curie 14
tel. 071-3757346

Wrocław, 7 grudnia 2019 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Anny Drzewicz zatytułowanej:

Wpływ struktury związków na skrętność helisy ciekłokrystalicznej fazy smektycznej SmC_A*
*wykonanej pod opieką naukową Pro-rektora WAT dr hab. Marzeny Tykarskiej prof. WAT w
Instytucie Chemii WAT.*

Niniejsza Rozprawa Doktorska, którą otrzymałem do recenzji, powstała w Woskowej Akademii Technicznej, w rozpoznawalnym na świecie ośrodku badań ciekłokrystalicznym stworzonym ponad 40-ci lat temu przez profesorów Żmiję i Dąbrowskiego. Obecnie kolejne już pokolenie młodych ludzi z wielkim sukcesem włącza się w kontynuowanie tej tradycji.

Wielkim osiągnięciem w chemii ciekłych kryształów profesora Dąbrowskiego oraz jego uczniów i następców było zsyntezowanie olbrzymiej ilości nowych związków chemicznych, o oczekiwanych właściwościach fizycznych. Na bazie tych związków powstał drugi kierunek badań – optymalizowanie wybranych właściwości fizycznych poprzez modyfikację struktury lub poprzez modelowanie mieszanin o ściśle określonych składach. Badania te od wielu lat z powodzeniem prowadzi wraz ze swoimi uczniami profesor Tykarska wybierając jako podstawową właściwość fizyczną parametry helisy w chiralnych fazach smektycznych SmC* oraz SmC_A*. Wiele wyników w tej dziedzinie zostało już uzyskanych, pojawiło się wiele publikacji, kilka doktoratów. Należy tutaj podkreślić, że są to niezwykle ważne wyniki z punktu widzenia zastosowań, między innymi pod kątem nowych układów ortokonicznych.

Niniejsza rozprawa mieści się w tym nurcie badań i stawia sobie za główny cel niezwykle ważny, wciąż nierozwiązany, podstawowy problem - wyjaśnienie na gruncie molekularnym przyczyny nieoczekiwanej zależności długości skoku helisy od temperatury, wliczając w to zmianę skrętności.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma typowo eksperymentalny charakter, aczkolwiek zawiera pewne elementy modelowania molekularnego. Zawarta jest na 178 stronach i podzielona została na 8 rozdziałów.

Do najważniejszych należą dwa rozdziały II i V. Rozdział II będący przeglądem literaturowym zagadnień istotnych dla niniejszej rozprawy w sposób bardzo krótki ale bardzo

kompetentny omawia takie zagadnienia jak: krótka historia rozwoju badań faz ciekłokrystalicznych, problem polimorfizmu mezogenów oraz wpływu chiralności czyli tworzenie się helisy oraz powstawanie faz ferroicznych. Kolejno omawiane są zagadnienia dotyczące sposobów opisu parametrów helisy oraz metod ich badania, jak również ich temperaturowej zależności, na licznie opisanych w literaturze przykładach. Część tę kończy krótki przegląd literaturowy metod i wyników badań spektroskopii oscylacyjnej (IR, Raman) oraz rezonansu jądrowego (NMR) faz ciekłokrystalicznych. Rozdział ten musiał być ze względów praktycznych bardzo skrótowo potraktowany ze względu na ogromną dziś literaturę przedmiotu. Uważam, że doktorantka wybrnęła z tego trudnego problemu bardzo dobrze. Pewne nieścisłości wyszczególniłem w moich uwagach, ale zabrakło mi podczas przedstawiania kamieni milowych badań mezogenów takich dwóch niezwykle ważnych obecnie kierunków jak: fazy bananowe oraz polimorfizm faz nematycznych.

Rozdział IV to jeden z kolejnych krótkich rozdziałów opisujących szczegółowo materiał badawczy oraz stosowane metody pomiarowe. Doktorantka przedstawia strukturę wybranych 53 mezogenów wraz z zaznaczeniem ich polimorfizmu. Wszystkie te substancje posiadają fazę SmC_A^* . Związki te są pochodnymi benzoesanu bifenyłu z dwoma podstawnikami terminalnymi (w tym jeden chiralny) oraz fluorowymi podstawnikami lateralnymi. Poprzez modyfikację długości obu łańcuchów terminalnych oraz grup fluorowych w kwasie benzoesowym otrzymano substancje, w których skok helisy zmienia się w sposób nieoczekiwany, włączając w to zmianę skrętności. W dalszej części opisane są metody przeprowadzonych eksperymentów. Doktorantka wymienia 8 stosowanych metod pomiarowych, większość w kilku modyfikacjach.

Najważniejszą częścią rozprawy doktorskiej jest rozdział V. Na początku przedstawione zostały wyniki badań skoku helisy oraz jej skrętności wszystkich 53 badanych związków. Wyniki te są zestawione w tabeli 3. Muszę zaznaczyć, że chęć przedstawienia tych wyników w postaci ładnej prostokątnej tabeli nie ułatwia jej analizy. Tabela byłaby dużo czytelniejsza, gdyby każda kolumna zawierała wyłącznie pochodne z takimi samymi podstawnikami lateralnymi, czyli, HH, FH, HF oraz FF. Z pomiarów tych wynika, że największy wpływ na temperaturową zależność skoku helisy ma długość łańcucha niechiralnego. W kolejnym kroku doktorantka przeprowadza analizę konformacyjną badanej struktury. Konkluzją jest stwierdzenie, że bardziej trwale są konformacje, w których atom tlenu grupy karbonylowej jest odwrócony względem atomu fluoru w pozycji 2 w kwasie benzoesowym. Również analizowane są inne grupy, ale wyniki są raczej negatywne. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że te interesujące wyniki zostały uzyskane za pomocą programu SCIGRESS, któremu możemy przypisać polski rodowód. Potwierdzeniem uzyskanych wyników symulacji są pomiary

spektroskopii oscylacyjnej, które zostały bardzo szczegółowo przedstawione. Doktorantka analizuje zmiany widm pod kątem wpływu długości obu łańcuchów alkilowych, podstawników lateralnych oraz temperatury na widma IR oraz Ramana. Najbardziej czułe okazały się pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej we wnętrzu sztywnego rdzenia, drgań szkieletowych pierścienia fenyloвого, asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej w sztywnym rdzeniu oraz drgań szkieletowych pierścienia fenyloвого (Raman). Te wyniki wyraźnie pokazały obecność pasm, których położenie zależy od skrętności helisy, a które możemy przypisać poszczególnym konformerom. Najlepiej potwierdza to rysunek 81. Kluczowe w tych badaniach są temperaturowe zależności widm IR uzyskane dla bardzo cienkich warstw. Ich mało widoczna zmienność z pewnością lepiej byłaby zaprezentowana przy skorzystaniu z metod korelacyjnej analizy danych. Uważam, że te wyniki w pełni potwierdzają założoną hipotezę o wpływie zmiany populacji konformerów na inwersję helisy.

Dalsze potwierdzenie tej tezy zawiera kolejny podrozdział, w którym doktorantka prezentuje badania 11 mieszanin. Zostały one tak dobrane, aby mieszać substancje o przeciwstawnych skrętnościach helisy. Dla tych mieszanin zostały sporządzone diagramy fazowe, zbadany skok helisy oraz wykonane widma IR metodą ATR. Otrzymano mieszaniny z inwersją skrętności helisy jak również dwa pasma absorpcji IR dla drgań rozciągających grupy karbonylowej, jednoznacznie to świadczy o zmianie populacji obu konformerów podczas inwersji skrętności. Dla tych mieszanin doktorantka wykonała również bardzo interesujące pomiary kalorymetryczne. Oprócz typowych widm DSC wyznaczyła temperaturowe zależności molowej pojemności cieplnej na bazie porównawczej z pojemnością cieplną syntetycznego szafiru jako standardu C_p . Wyniki są interesujące. Oznaczają, że w przypadku mieszania molekuł o przeciwnej skrętności zarówno entalpia przemiany fazowej $SmC_A^* - SmC^*$ jak i molowa pojemność cieplna w fazie SmC_A^* są niższe niż od wartości oczekiwanej.

Ostatnią częścią eksperymentu wykonaną przez doktorantkę są pomiary NMR. Są one najmniej pomocne w osiągnięciu założonego celu rozprawy. Po pierwsze większość pomiarów została wykonana jako roztwory w DMSO. Oznacza to, że w rzeczywistości zbadany był zupełnie inny stan fazy skondensowanej niż faza SmC_A^* . Oczywiście wszystkie przedstawione interpretacje są prawdziwe, a nawet rozważania odnośnie ilości i rodzajów konformerów są prawidłowe. Nie są jednak tożsame z badaną mezofazą. Również drugi rodzaj badań, już na czystej fazie SmC_A^* , nie jest tożsamy z badaniem czystych związków, gdyż tak naprawdę badamy molekułę BIFD4 rozpuszczoną w badanym związku zakładając, że jest dokładnie tak samo upakowana w strukturze jak jej główne składniki. Oczywiście nie wyklucza to możliwości stosowania tych metod. Ale z wymienionych względów ich wartość dowodowa jest znacznie mniejsza niż metoda bezpośrednia – metoda spektroskopii oscylacyjnej.

Obowiązkiem recenzenta jest krytyczne spojrzenie na treść całej, najlepszej nawet rozprawy. Muszę tu stwierdzić, że rozprawa została bardzo starannie wyedytowana z licznymi kolorowymi ilustracjami i wykresami. W recenzowanym tekście znalazłem tylko dwie tzw. „literówki”. Natomiast poważniejsze uchybienia i te dyskusyjne są następujące:

1. Str 13 i również później w wielu miejscach doktorantka pisze „...zmiany molowego ciepła właściwego mieszania ...”. Określenia „ciepło właściwe” oraz „ciepło molowe” to są określenia odnoszące się do określonej ilości substancji 1 grama lub 1 mola, nie mogą więc występować łącznie. Najczęściej w literaturze kalorymetrycznej mówi się o molowej pojemności cieplnej.
2. Str. 18 wiersz 5 od góry. W badanych związkach istotnymi łącznikami pierścieni benzenowych oraz łączników terminalnych są grupy karboksylowe, a nie karbonylowe.
3. Str 22 wiersz 2 od dołu. W fazie nematycznej molekuly mogą się przemieszczać we wszystkich kierunkach.
4. Str 23. Wiersz 12 od góry. Profesorowie Demus i Sackmann to chemicy pracujący w Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu w Halle.
5. Str 23. Przedstawiony schemat podziału faz smektycznych jest propozycją prof. Adamczyka, niestety nie akceptowaną powszechnie w świecie. Określenie faza SmL jest spotykana tylko w publikacjach autorów polskich. Poza tym tzw. krystaliczne fazy smektyczne zgodnie z propozycją IUPAC powinny być oznaczane bez liter Sm.
6. Str. 27. Wiersz 5 od góry. Jednym z ważniejszych badaczy fazy ciekłokrystalicznej we Francji była Anne-Marie Levelut.
7. Str. 50. Doktorantka pisze, że publikacja Schadt’a-Helfricha z 1970 roku była początkiem ery LCD. Niestety honory należy oddać Heilmeyerowi, który w 1968 po raz pierwszy opisał nowy efekt elektrooptyczny w ciekłych kryształach typu rozpraszania światła. (G.H. Heilmeyer, L.A. Zanoni, L.A. Barton, Dynamic Scattering: A New Electrooptic Effect in Certain Classes of Nematic Liquid Crystals, Proc IEEE 56(7), 1162-1171(1968).
8. Str. 40 wiersz 4 od dołu. Niezręczne sformułowane zdanie. Przeczy zdaniu poprzedzającemu.
9. Str. 127 wzory (13) i (14). W termodynamice przyjmuje się, że entalpia nadmiarowa jest opisywana symbolem $^E H$. Również w drugim wzorze (14) nie stosujemy symbolu różnicy czyli delty. Molowa pojemność cieplna jest wartością bezwzględną dla danej temperatury i określonej ilości materii (w tym przypadku dla 1 mola).

Powyższe drobne błędy i uchybienia nie pomniejszają mojej niezwykle pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Uważam, że przedstawiona dysertacja doktorska jest niezwykle interesująca i bardzo wartościowa, zawiera bardzo dużą ilość ważnych wyników naukowych jak również istotnych z punktu widzenia zastosowań. Założona hipoteza badawcza będąca celem tej rozprawy została udowodniona. Uważam, że niniejsza rozprawa w pełni spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym.

Na podkreślenie zasługuje znacząca ilość zbadanych układów (53 substancji i 11 ich mieszanin), duża ilość stosowanych komplementarnych metod badawczych, jasno postawiony cel badawczy, wyjaśnienie molekularnej przyczyny inwersji helisy w fazie SmC_A^* oraz niezwykle staranność przeprowadzonych eksperymentów.

Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Drzewicz zwracam się do Rady Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę niezwykle wysoką jakość przeprowadzonego eksperymentu, niezwykle dużą liczbę i różnorodność uzyskanych wyników, wielość stosowanych technik pomiarowych oraz znaczący już dorobek naukowy, 6 opublikowanych prac, w tym 3 w najbardziej prestiżowym ciekłokrystalicznym czasopiśmie *Liquid Crystals*, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.