



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 01.09.2022

dr hab. Wiktor Lewandowski, prof. UW
Wydział Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
tel. +48-22-5526282
e-mail: wlewandowski@chem.uw.edu.pl

**Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Eweliny Dmochowskiej
p.t. „Synteza i badanie właściwości chiralnych reaktywnych mezogenów oraz
bimezogenów o uporządkowaniu antyklinicznym”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Dmochowskiej wykonana została na Wydziale Nowych Technologii i Chemii w Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego, pod kierunkiem płk dr hab. inż. Przemysław Kula. Promotorem pomocniczym niniejszej dysertacji jest dr inż. Jakub Herman.

Przedstawiony ponad 50 lat temu innowacyjny pomysł zastosowania ciekłych kryształów do budowy wyświetlaczy znacząco ukształtował obecny styl życia ludzi. Umożliwił powstanie wielkoekranowej i płaskiej elektroniki użytkowej; rynku szacowanego obecnie na ponad 200 mld dolarów. Warto podkreślić, że przejście długiej drogi wiodącej od pierwszych demonstracyjnych urządzeń wyświetlających do współczesnych produktów elektronicznych, wymagało harmonijnego rozwoju elektroniki i chemii materiałowej. W kontekście materiałowym, opracowanie kolejnych generacji mezogenów i ich mieszanin, pozwoliło na rewolucyjne zmiany trybu działania wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, a także ewolucyjną poprawę ich właściwości z punktu widzenia trwałości, jasności, czy szybkości reakcji.

Badania przedstawione przez mgr inż. Ewelinę Dmochowską wpisują się w nurt rozwoju elektrooptycznych zastosowań mezogenów. W szczególności mają one przybliżyć potencjalnie rewolucyjną zmianę związaną z opracowaniem wyświetlaczy wykorzystujących technologię Stabilizowanego Powierzchnią Antyferroelektrycznego Ciekłego Kryształu (z ang. *Surface Stabilized Antiferroelectric Liquid Crystal*, SSAFLC). Jest to technologia w której wykorzystuje się ciekłe kryształy tworzące antyferroelektryczną fazę smektyczną w miejsce tradycyjnie stosowanych ciekłych kryształów tworzących fazę nematyczną. Wspólny wysiłek



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



kilku zespołów badawczych z Wojskowej Akademii Technicznej, kierowanych, m. in., przez promotorów recenzowanej pracy, a także grup z innych ośrodków naukowych, pozwolił w ostatnich latach na rozwiązanie szeregu problemów związanych z upowszechnieniem technologii SSAFLC. Jednym z ostatnich, kluczowych wyzwań jest zmniejszenie anizotropii czasu przełączania t_{on}/t_{off} . To wyzwanie podjęła Doktorantka. Jest to zadanie ambitne o czym przekonują zastrzeżenia patentowe oraz publikacje naukowe w cenionych czasopismach z listy JCR, nawiązujące do problematyki SSAFLC.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska liczy 187 stron. Zasadnicze części pracy to: *Streszczenie* oraz *Wstęp* (4 strony), *Część literaturowa* (40 stron), *Koncepcja rozprawy doktorskiej* (6 stron), *Część eksperymentalna oraz Wyniki badań* (49 stron), *Podsumowanie i dyskusja* (4 strony), *Załączniki* (67 stron) i *Literatura* (182 pozycje). Rozprawę uzupełniają: spis treści, wykaz skrótów, streszczenie w języku angielskim, oraz wykaz dorobku naukowego Kandydatki. Jest to układ typowy dla eksperymentalnych prac z zakresu chemii organicznej i materiałowej. Opis celu badań, przeprowadzonych eksperymentów, oraz dyskusja wyników uzyskanych przez Kandydatkę stanowi większość opracowania. Proporcje takie uznaję za właściwe.

W przeglądzie literaturowym Kandydatka wyróżniała osiem rozdziałów dotyczących podstawowej wiedzy z zakresu ciekłych kryształów, chiralności, chiralnych faz smektycznych, zastosowania tychże struktur w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych, a także polimerowych i dimerycznych mezogenów. Omówione zostały zatem materiały i technologie będące w centrum zainteresowania Doktorantki. Wstęp napisany jest bardzo przystępnym i logicznym językiem, a także dobrze i spójnie zilustrowany rysunkami. Prezentowane tu zagadnienia bardzo dobrze uzasadniają celowość podjętych badań, wskazując, m. in., zalety technologii SSAFLC. Warto podkreślić, że Autorka nie boi się porównań do konkurencyjnych rozwiązań, a w szczególności do technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych, co potwierdza dobre rozeznanie w tematyce i dojrzałość podjętych decyzji badawczych.

Hipoteza badawcza i cel pracy Doktorantki zostały klarownie przedstawione. Bardzo obiecujące wyniki dotychczasowych prac prowadzonych w jednostce macierzystej mgr inż. Eweliny Dmochowskiej doprowadziły do opracowania perspektywicznych mieszanin AFLC. Doktorantka postanowiła polepszyć ich charakterystykę poprzez uzupełnienie składu



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



mieszanin o (1) chiralne mezogeny zdolne do polimeryzacji (nazywane reaktywnymi mezogenami, RM) oraz (2) dimeryczne mezogeny (bimezogeny, nazywane Dimerami). Podstawowym elementem przedstawionej pracy jest zatem planowanie i synteza organiczna odpowiednich mezogenów. W pracy uwzględniono również wstępne wyniki charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych związków i nowych mieszanin AFLC.

Architektura molekularna projektowanych i syntezowanych związków została oparta na strukturze składników bazowych mieszanin AFLC, których wspólnymi elementami budowy są takie struktury jak: semifluorowany łańcuch alkilowy, 3-pierścieniowy rdzeń mezogeniczny oraz łańcuch alkilowy zawierający asymetryczny atom węgla.

W kontekście związków serii RM wprowadzenie jednej lub dwóch terminalnych reszt kwasu akrylowego wymusiło modyfikacje strukturalne w stosunku do budowy składników mieszaniny bazowej. Za interesujący pomysł uważam zaproponowanie architektury serii RM3, uwzględniającej wszystkie trzy elementy strukturalne, charakterystyczne dla wykorzystywanych w pracy mieszanin bazowych. Na szczególną uwagę zasługuje wprowadzenie do struktury chiralnego α,ω -diolu, który jest strukturalnie podobny do (S)-2-oktanolu, jednostki często stosowanej do uzyskania AFLC. Diol ten jednocześnie umożliwia przyłączenie terminalnej grupy akrylanowej. Synteza RM zawierających wspomniany diol była zadaniem nietrywialnym, wymagającym optymalizacji ścieżki syntezy. Autorka rozwiązała problem poprzez chemo-selektywne zabezpieczanie terminalnych grup hydroksylowych diolu z wykorzystaniem grupy benzylovej i tetrahydropiralinowej

Przedstawiony opis syntezy organicznej nie pozostawia wątpliwości, że Doktorantka opanowała różnorodne techniki syntezy organicznej, i z powodzeniem jest w stanie prowadzić syntezy na skalę setek gramów. Przedstawiona praca dowodzi także umiejętności kreatywnego podejścia Pani mgr Eweliny Dmochowskiej do analizy retrosyntetycznej. Na przykład, Doktorantka zwróciła uwagę na relatywnie niską wydajność reakcji Mitsunobu prowadzonej na jednym z ostatnich etapów syntezy. W związku z tą obserwacją zaproponowała alternatywny sposób dyskoneksji celu syntetycznego. W miejsce tworzenia wiązań C-O w ramach ugrupowań eterowych i estrowych, Doktorantka uzyskiwała wiązania C-C z wytworzeniem układu bifenylowego. Wykorzystała do tego celu reakcję Suzuki-Miyaura, która stała się punktem łączącym na konwergentnym szlaku syntetycznym uzyskiwanych



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



w dalszej części pracy mezogenów. Co prawda w zmodyfikowanym podejściu Doktorantka nie uniknęła problematycznej (w przypadku końcowych etapów syntetycznych) reakcji Mitsunobu, ale stosowała ją na pierwszym etapie ścieżki syntetycznej. Podejrzewam, że pomimo nadal relatywnie niskiej wydajności reakcji, wykorzystanie łatwiej dostępnych/tańszych substratów, poprawiło ekonomikę syntezy. Ostatecznie Doktorantka uzyskała na tej drodze piętnaście związków typu RM.

Otrzymane w drugiej serii bimezogeny (Dimery) były związkami zawierającymi dwie identyczne, trójpierścieniowe jednostki mezogenne połączone elastycznym łańcuchem alkilowym. Wszystkie zawierały asymetryczny atom węgla oraz jednostkę fluorowaną. Interesującym podejściem było wykorzystanie chiralnego α,ω -diolu jako centralnego łącznika alkilowego (Dimer 1). Ostatecznie Doktorantka uzyskała pięć bimezogenów.

O wysokim stopniu przygotowania Doktorantki do prowadzenia badań naukowych z zakresu chemii materiałowej świadczy fakt, że nie ograniczyła swojej pracy do syntezy substancji, lecz także przeprowadziła analizy fizykochemiczne uzyskanych związków i kilkunastu docelowych mieszanin ciekłokrystalicznych. Na przykład, za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej, oraz polaryzacyjnej mikroskopii optycznej, określiła sekwencje fazowe niemal wszystkich produktów finalnych. Ta część pracy dowiodła, że Doktorantce udało się z sukcesem zaplanować i uzyskać materiały o założonej charakterystyce, tzn. wszystkie przebadane związki były mezogeniczne, tworzyły fazę SmA^* , a niektóre pożądaną fazę SmC_A^* . Ciekawym wynikiem, mającym znaczenie dla dalszego rozwoju badań w zakresie SSAFLC, było stwierdzenie, że najbogatszy polimorfizm wykazywały najdłuższe homologi serii RM1-3.

Kluczowym testem postawionej przez Doktorantkę hipotezy badawczej było przygotowanie i przeprowadzenie wstępnych badań wpływu dodatku uzyskanych związków mezogenicznych na charakterystykę bazowych mieszanin ciekłokrystalicznych o charakterze AFLC. Ze względu na ograniczenia czasowe badania te przeprowadzono dla związków polimeryzujących, ale nie dla bimezogenów. Na tym etapie Doktorantka mierzyła się z wielowymiarowym problemem badania i optymalizacji składu mieszaniny. Postanowiła go uprościć poprzez zawężenie testów do trzech reprezentantów uzyskanych serii RM, dodawanych w trzech różnych stężeniach. Ten etap pracy został bardzo dobrze zaplanowany. Począwszy od rozsądnego wyboru RM, a kończąc na porównaniu do działania handlowo dostępnego związku RM82. Wyniki pomiarów



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii różnicowej potwierdziły, że wprowadzenie zsyntezowanych RM do mieszanin miało znaczący wpływ na zakres występowania fazy SmC_A^* oraz czasy odpowiedzi mieszanin antyferroelektrycznych. Warto podkreślić, że z perspektywy przebadanych układów, najbardziej obiecujące rezultaty uzyskano dla dodatku związku zawierającego w strukturze łańcuch semifluorowany oraz asymetryczny atom węgla, położone po przeciwnych stronach jednostki benzoesanu [1,1'-bifenyli]-4-yli, czyli dla związku o strukturze najbliższej bazowym składnikom wybranych mieszanin antyferroelektrycznych. W szczególności, wyniki te były bardziej obiecujące, niż uzyskiwane dla handlowo dostępnego mezogenego diakrylanu. Uzyskane wyniki pozwoliły na pozytywne zweryfikowanie postawionej hipotezy badawczej dotyczącej symetryzacji czasów przełączania polimerowo-stabilizowanych układów antyferroelektrycznych. Badania te wskazują także na prawidłowe założenie przyświecające pracy Doktorantki, że strukturalne podobieństwo syntezowanych ciekłych kryształów do składników bazowej mieszaniny zapewni wysoki stopień chemicznej kompatybilności. W konsekwencji, stabilizacja faz polarnych nie jest osiągnięta kosztem pogarszanie ich charakterystyki fizykochemicznej. Wyniki te wskazują, że częściowo fluorowany łańcuch alkilowy jest istotnym elementem zwiększającym kompatybilność RM do bazowej mieszaniny. W tym kontekście bardzo obiecująco wyglądają dalsze plany związane ze stabilizacją antyferroelektrycznych mieszanin przez uzyskane w ramach pracy bimezogeny, gdyż każdy z uzyskanych dimerów posiada częściowo fluorowane łańcuchy alkilowe.

Nie mam zasadniczych uwag merytorycznych co do uzyskanych wyników czy ich interpretacji. Lektura pracy nasunęła mi kilka pytań i komentarzy, które mam nadzieję będą przyczynkiem do naukowej dyskusji.

1. Według mnie warto szerzej omówić motywację do uzyskania fazy SmC_A^* dla związków służących jako dodatki do mieszanin (A)FLC. Czy jest to związane z oczekiwaniem kompatybilności chemicznej pomiędzy związkami tworzącymi te same fazy ciekłokrystaliczne?
2. Zaskakujący jest brak produktu RM1_7 w reakcji Mitsunobu. Z doświadczenia mojego Zespołu wynika, że trudniejsze są reakcje Mitsunobu z krótszymi α,ω -dialkoholami



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



alkilowymi, co z resztą odzwierciedlają rosnące wydajności reakcji w serii związków od RM1_2 do RM1_6.

3. Czy były prowadzone badania wpływu czystości enancjomerycznej poszczególnych składników mieszaniny LC na zakresy temperaturowe występowania poszczególnych faz ciekłokrystalicznych?
4. Czy celowe byłoby uzyskanie analogów RM z atomami fluoru podstawionymi do ugrupowania bifenylowego, podobnie jak w przypadku związków bazowej mieszaniny?
5. Czy powstawanie produktu ubocznego, chlorku alkilu (rys. 40) zachodziło na etapie wprowadzania grupy metylosulfonowej?
6. Prosiłbym o skomentowanie drobnych różnic pomiędzy wskazanymi w pracy i w publikacji (np. J. Mol. Liq. 2021 327, 114869) temperaturami przejść fazowych wybranych związków typu RM.
7. Wartości stałej dielektrycznej w ferroelektrycznej fazie SmC* wydają się niskie. Wskazane byłoby prezentowanie pełnych zależności od temperatury i częstości lub podanie wartości niskoczęstościowej stałej dielektrycznej.

Lektura pracy dowodzi, że Doktorantka potrafi redagować tekst naukowy. Praca jest przygotowana schludnie, dobrze rozplanowana, przedstawia spójną graficznie i merytorycznie całość. Z obowiązku recenzenta muszę jednak wspomnieć, że Doktorantka nie uniknęła nielicznych błędów i uchybień. Na przykład, wzory strukturalne przedstawione na rysunkach 25, 27 i kolejnych, są według mnie nieścisłe i sugerują różnicę długości alkilowych łańcuchów w stosunku do zaplanowanych struktur. Tu warto wspomnieć, że Doktorantka uwzględniła pełne wzory strukturalne w załączniku *Przepisy preparatywne*, dzięki czemu nie ma wątpliwości jakie związki uzyskano. Można także odnaleźć drobne nieścisłości, np. „siła konformacyjna” (str. 46); „działanie kapilarne” (str. 57); „ze złotymi elektrodami o grubości 5 μm ” podczas gdy zapewne chodzi o grubość komórki LC (str. 56); zdublowanie oznaczenia długości jednego z łańcuchów terminalnych w nazwie związków należących do serii RM 4 i 5; brak odniesień literaturowych do syntezy związków 9a-e, 14 i 41 (w bibliografii brak odnośnika 183); nadmiarowe atomy węgla na schemacie polimeryzacji przedstawionym na rysunku 13; niefortunne umiejscowienie krzyżyków na rysunkach 32 i 33, strzałek na rysunku 33 (powinny



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



prowadzić od substratu do produktu), czy brak zmiany absolutnej konfiguracji atomu węgla w reakcji wg mechanizmu Mitsunobu na rysunku 33. Nie do końca rozumiem różnicę w przedstawieniu struktury Dimeru 3 i 4 na rys. 41 i 42 – czy przeprowadzono proces optymalizacji geometrii cząsteczki? Idąc dalej, czy przy tej długości łącznika alkilowego efekt parzysto/nieparzysty nie jest mały / wygaszony, jak na przykładzie zaprezentowanym na rysunku 19?

Reasumując, uważam, że mgr inż. Ewelina Dmochowska przedłożyła interesującą i oryginalną w treści rozprawę doktorską, która dowodzi, że Doktorantka jest dobrze ukształtowanym chemikiem i naukowcem. Zarówno od strony pracy laboratoryjnej, jak i teoretycznej jest Ona przygotowana do prowadzenia badań naukowych. Doktorantka wyznaczyła sobie ambitne cele badawcze, które skutecznie osiągnęła, a temat podjęty przez Doktorantkę jest atrakcyjny z naukowego punktu widzenia, o czym świadczy fakt, że część została opisana w trzech artykułach opublikowanych w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania. Doktorantka jest pierwszym Autorem jednej z tych publikacji, a współautorem sumarycznie 12 prac naukowych opublikowanych w ciągu ostatnich czterech lat. To imponujący wynik! Doktorantka przeprowadziła szerokie i systematyczne badania, uzyskując szereg wyników o znacznym walorze nowości, związanym z: (1) zaplanowaniem architektury molekularnej, (2) opracowaniem metody syntezy, oraz (3) zbadaniem właściwości składników mieszanin AFLC.

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, zarówno zwyczajowe, jak i ustawowe, dlatego też wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wojskowej Akademii Technicznej o dopuszczenie mgr inż. Eweliny Dmochowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na szczególne osiągnięcie, jakim było zaplanowanie i uzyskanie wielofunkcyjnego mezogenu pozwalającego na skrócenie i symetryzację czasów t_{on}/t_{off} układów SSAFLC, poparte systematyczną pracą i świetnie zaplanowanymi badaniami, łączącymi zaawansowaną syntezę organiczną oraz badania fizykochemiczne, wnoszę o wyróżnienie przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny Dmochowskiej.