

dr hab. Zbigniew Galewski E.prof. U.Wr.
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
50-383 Wrocław, ul. Joliot-Curie 14
tel. 071-3757235

Wrocław, 12 września 2022 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Eweliny Dmochowskiej zatytułowanej:
„Synteza i badanie właściwości chiralnych reaktywnych mezogenów oraz bimezogenów o uporządkowaniu antyklinicznym” wykonanej pod opieką naukową płk. dr hab. inż. Przemysława Kuli profesora WAT oraz dr inż. Jakuba Hermana w Instytucie Chemii WAT.

Przedstawiona do recenzji Rozprawa Doktorska powstała w największym i najważniejszym polskim ośrodku badań ciekłokrystalicznych stworzonym około 50 lat temu przez profesorów Dąbrowskiego i Żmiję w Woskowej Akademii Technicznej. Obecnie już trzecie pokolenie badaczy, do którego możemy zaliczyć doktorantkę, z wieloma sukcesami kontynuuje tę tematykę. Niniejsza rozprawa powstała w Zakładzie Chemii na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT w tradycji zaawansowanej syntezy materiałów mezogennych kierowanym obecnie przez płk. dr hab. Przemysława Kulę prof. WAT, który dzięki swojemu ogromnemu doświadczeniu i wiedzy niewątpliwie wyznaczył bardzo ambitne zadanie badawcze, którego realizacja jest treścią recenzowanego tekstu. W pracy widoczny jest również wpływ promotora pomocniczego dr inż. Jakuba Hermana.

Rozprawa jest napisana bardzo zwięźle i nakierowana została na 3 zagadnienia, które najczęściej poruszane są w literaturze oddzielnie. Są to zaawansowana synteza niskocząsteczkowych mezogenów, problem polimeryzacji wraz z zagadnieniem mezogennych polimerów oraz właściwości fizykochemiczne mezogenów, w tym przypadku właściwości termiczne oraz dielektryczne.

Rozprawa ma charakter typowo eksperymentalny i zawarta jest na 187 stronach. Została podzielona na wiele rozdziałów, ale za najważniejsze można uznać: Część Literaturową, Koncepcję Rozprawy Doktorskiej oraz Część Eksperymentalną wraz z Wynikami Badań.

Część literaturowa bardzo skrótowo przedstawia podstawowe problemy ważne dla niniejszej rozprawy w 4 obszarach. I w tej części zauważyłem najwięcej nieścisłości, które najczęściej wynikają trochę z bezkrytycznego czytania literatury przez bardzo młodych badaczy. Pierwsze poruszane w tej części zagadnienie to problem podstawowych definicji ciekłokrystaliczności oraz polimorfizmu faz ciekłokrystalicznych wraz z ich ujęciem historycznym. Oczywiście literatura w tej dziedzinie jest ogromna i pozwala spojrzeć na te zagadnienia z osobistego punktu widzenia. Niemniej polemizowałbym z doktorantką i przeniósł „największy rozwój tej dziedziny” z końcówki lat 90-tych na lata 70-te oraz 80-te. Częstym błędem, powtarzanym w prawie wszystkich podręcznikach oraz wielu pracach przeglądowych, jest zbyt ogólne stwierdzenie, że faza ciekłokrystaliczna jest płynna jak ciecz. Takie stwierdzenie dotyczy tylko faz nematycznych, gdyż trudno wyobrazić sobie przelewanie substancji w fazie smektycznej E z jednej zlewki do drugiej. W części poświęconej polimorfizmowi zabrakło mi krótkiej wzmianki o tak ważnych obecnie zagadnieniach jak ferroelektryczna faza nematyczna N_F czy faza N_{tb} . W drugiej części tego przeglądu literaturowego poświęconego chiralności również pojawiło się kilka nieścisłości. Definicja konfiguracji w systemie R-S jest niepełna. Zabrakło zaznaczenia kierunku obserwacji. Z kolei na rysunku 8 niewłaściwie jest zaznaczona oś dwukrotna. Wg tego rysunku oś C_2 nie byłaby osią symetrii płaszczyzn smektycznych. Ta oś jest równoległa do wektora $\mathbf{k} \times \mathbf{l}$ i wyznacza kierunek wektora polaryzacji spontanicznej, gdzie \mathbf{k} to normalna płaszczyzny smektycznej a \mathbf{l} to wersor osi długiej molekuly. Również na rysunkach 9-tym i 11-tym źle zostały zaznaczone wektory polaryzacji spontanicznej. W całej pracy nie jest w sposób ścisły używane wyrażenie „faza ferroelektryczna”. Ferroelektryczność to zjawisko niezależne od ciekłokrystaliczności. Poza tym problem polega na tym, iż właściwości ferroelektryczne posiada nie tylko faza SmC^* . Dlatego bezpieczniej jest pisać ferroelektryczna faza SmC^* lub umówić się na początku tekstu iż przez fazę ferroelektryczną, w dalszej części danego opracowania, będziemy rozumieć fazę SmC^* .

Bardzo interesująca jest część dotycząca zastosowań faz ciekłokrystalicznych. Prezentując ich dużą liczbę w różnorodnych dziedzinach współczesnych technologii doktorantka zwróciła uwagę na problem wyświetlaczy LCD i kłopotu w związku z ograniczeniami w zmniejszaniu czasów przełączania w przypadku faz nematycznych ze względu na fizykę tego zjawiska. Jak pokazano w literaturze wartości te można jednak zmniejszyć poprzez zastosowanie chiralnych faz smektycznych, co wiązało się z bardzo wielu kolejnymi problemami. Część z nich została rozwiązana dzięki syntezie posiadających chiralne ortokoniczne fazy antykliniczne w Wojskowej Akademii Technicznej. Wciąż jednak pozostało bardzo wiele problemów do rozwiązania.

Wydaje się, że obecnie największym kłopotem jest asymetria czasów przełączania pomiędzy fazami antykliniczną oraz kliniczną. Doktorantka przedstawiła możliwość rozwiązania tego problemu poprzez zastosowanie sieci polimerowych, które byłyby formą pamięci wybranej mezofazy. I w związku z tym w dalszej części literaturowej przedstawiła krótko takie zagadnienia jak mezogenne polimery, sieci polimerowe, reaktywne mezogeny oraz dimery ciekłokrystaliczne. Również pokazała przykłady tych materiałów jak również ich związek z tworzeniem faz nematycznych. Z uwagi na konieczność uzyskania i stabilizowania fazy antyklinicznej niezbędnym wydawało się zsyntezowanie nowych związków, reaktywnych mezogenów – RM, kompatybilnych z dotychczas stosowanymi materiałami antyklinicznymi, które po procesie polimeryzacji wzmacniałyby uporządkowanie fazy SmC_A^* .

W ten sposób w drugiej części pracy doktorantka przedstawiła jasno wytyczony problem badawczy i zaproponowała sposób jego rozwiązania jako przyjętą hipotezę badawczą. To zagadnienie stanowi jasno określony cel pracy czyli syntezę złożonych związków mezogennych, zdolnych do tworzenia chiralnej ortokonicznej fazy antyklinicznej, oraz zdolnych do polimeryzacji i kompatybilnych z mieszaninami dotychczas stosowanymi w Zakładzie Chemii WAT,

Trzecią, najważniejszą częścią rozprawy, stanowi dokładny opis syntezy 25 złożonych substancji mezogennych. Można dodać „tylko” 25-ciu. Natomiast jeśli uświadomimy sobie, iż każdy związek otrzymywany był w cyklu ponad 12-tu reakcji następczych i każdy półprodukt podlegał dokładnemu oczyszczaniu to zrozumiemy jak benedyktyńską pracę wykonała doktorantka. W przypisach zostały zamieszczone opisy syntez 127 półproduktów oraz substancji końcowych, co świadczy o ogromie wykonanej pracy. Ale wykonywanie syntez to nie tylko praca fizyczna według ściśle określonego przepisu. Przedstawione drogi syntezy wielokrotnie polegały na blokowaniu i odblokowaniu różnych grup funkcyjnych, które nie zawsze dobrze zabezpieczały określone grupy. Doktorantka wielokrotnie była zmuszona zmieniać metody blokowania grup funkcyjnych. Poza tym w wielu przypadkach trudność sprawiły również tak powszechnie stosowane reakcje jak reakcja eteryfikacji oraz estryfikacji. W toku wielokrotnych, opisanych w rozprawie, niepowodzeń doktorantka zmieniała również niektóre drogi syntezy pokazując większą skuteczność reakcji Suzuki-Miyaura w stosunku do reakcji Mitsunobu. Problem oczywiście polegał na wydajności oraz tworzeniu produktów ubocznych, których metody chromatograficzne nie były w stanie rozdzielić. A należy pamiętać iż w przypadku syntez na potrzeby badań przemian fazowych czystość chemiczna substancji jest najważniejszym problemem.

Nie mam zastrzeżeń do tej części pracy. Większość zaprezentowanych w pracy substancji została już opublikowana w bardzo renomowanych czasopismach, czyli była już oceniona przez zewnętrznych recenzentów. Jedyna moja uwaga, to brak w pracy wyników analiz NMR, które znajdują się w publikacjach. Czyżby recenzenci z czasopism wymusili takie pomiary?

W części fizykochemicznej doktorantka bardzo lakonicznie pisze o metodzie wyznaczania temperatur przemian fazowych. I w końcu nie wiem którą metodą wyznaczyła temperatury zamieszczone w Tabelach. Zaprezentowane w pracy zdjęcia tekstur są w większości przypadków zbyt małe i mało dokładne dlatego trudno jest mi potwierdzić poprawność ich interpretacji. Ale zdaję sobie sprawę, że realny obraz oglądany za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego jest dużo bardziej precyzyjny i pomocny w identyfikowaniu mezofaz. Nie wątpię, że zaprezentowana interpretacja jest poprawna. Niezręcznością jest natomiast oznaczenie nieznannej mezofazy w związkach D1, D2 oraz D4 tym samym symbolem SmX^* , gdyż nawet wartości entalpii przemian fazowych są znacząco różne. Bezpieczniej byłoby zastosować symbole SmX^* , SmY^* itd. Być może metoda XRD pomoże w przyszłości w rozpoznaniu mezofaz.

Bardzo interesujące są wyniki pomiarów DSC. W wielu przypadkach widać wyraźnie procesy polimeryzacji, które praktycznie blokują uzyskanie dokładniejszych wyników dla niektórych przemian fazowych, zwłaszcza izotropizacji, oraz uniemożliwiają przeprowadzenie dalszych cykli grzania/ chłodzenia. Interesujące byłoby również zbadanie ewentualnych przemian fazowych, w tym procesów topnienia i krystalizacji, w niższych temperaturach, gdyż nie wszystkie przemiany fazowe są widoczne na zamieszczonych termogramach co najbardziej jest widoczne dla procesu krystalizacji.

Pomiary dielektryczne pokazują zarówno temperatury przemian fazowych jak również ferroiczność mezofaz. Wyniki te mogą być podstawą niezwykle interesujących dalszych badań i publikacji.

Kluczowym wynikiem pracy są Tabele 8-a oraz 9-ta. W pierwszej z nich pokazano składy dwóch mieszanin W443 oraz W 449, które stabilizowano wybranymi reaktywnymi mezogenami. W przypadku substancji RM3_5 w mieszaninie z W449 uzyskano praktycznie jednakowe wartości czasów przełączania. Należy uznać to za potwierdzenie prawdziwości początkowej hipotezy postawionej jako cel pracy - wytworzenia materiału o obu czasach przełączania równych sobie. Uzyskano bardzo dobrą wartość tego czasu - 0.2 ms.

W pracy wyraźnie widać, iż tak olbrzymi zakres wykonanej pracy syntetycznej nie pozwolił, ze względu na reżym czasowy, na uzyskanie podobnych efektów w badaniach

fizykochemicznych. Nie mniej ta część bardzo wyraźnie wskazuje na interesujące właściwości fizyczne zsyntezowanych mezogenów i ich mieszanin.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji dysertacja jest pracą wybitną i niezwykle wartościową. Pokazuje bardzo duże zdolności doktorantki w syntezie bardzo złożonych związków organicznych oraz umiejętności przeprowadzania eksperymentów fizykochemicznych.

Uważam, że doktorantka zwięźle, ale precyzyjnie przedstawiła tematy ważne dla problematyki tej rozprawy na podstawie literatury, bardzo jasno przedstawiła cel badawczy, który w pełni zrealizowała, i opisała go w części eksperymentalnej. Na tej podstawie stwierdzam iż niniejsza rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym.

W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej o dopuszczenie Pani mgr inż. Eweliny Dmochowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę niezwykle złożoność przeprowadzonych eksperymentów syntezy nowych mezogenów, niezwykle dużą liczbę i różnorodność uzyskanych wyników, ich ogromne aplikacyjne znaczenie, wielość stosowanych technik pomiarowych oraz znaczący już dorobek naukowy, 12 opublikowanych prac w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.