



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

Poznań, dn. 10.01.2022

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Purchały

" Badanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów metodą inwersyjnej chromatografii gazowej "

Promotor rozprawy: dr hab. Henryk Grajek

Przedstawiona praca doktorska mgr inż. Marcina Purchały poświęcona jest wykorzystaniu technik chromatografii do charakterystyki ciekłych kryształów w różnych przedziałach temperaturowych. Ich właściwości, zdolności do oddziaływań dyspersyjnych oraz specyficznych są istotne przy potencjalnym zastosowaniu tego typu materiałów jako ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych w chromatografii gazowej. Mgr inż. Marcin Purchała jasno sformułował założenia pracy, które następnie były konsekwentnie realizowane. Konstrukcja i treść wszystkich części pracy jest podporządkowana realizacji przedstawionego celu badawczego.

Podjęte przez Autora pracy zagadnienie, a właściwie zagadnienia są aktualne i istotne zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. Nowością jest wykorzystanie techniki odwróconej (inwersyjnej) chromatografii (IGC) do charakterystyki mezofaz: fazy smektycznej B i nematycznej badanych ciekłych kryształów. Zasadniczym nurtem pracy były pomiary techniką IGC, ale Autor wzbogacił ją o rozważania dotyczące budowy strukturalnej (modelowanie QSAR) oraz szczegółową analizę oddziaływań specyficznych, które mogą zachodzić pomiędzy badanymi materiałami a związkami testowymi stosowanymi w procedurze IGC. Dzięki temu możliwa była prawidłowa interpretacja uzyskanych wyników oraz sformułowanie wniosków dotyczących właściwości badanych faz ciekłokrystalicznych.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 91 stron. Autor zastosował w zasadzie klasyczny podział pracy na *Wstęp*, *Cele i zakres rozprawy*, *Część literaturową*, *Część doświadczalną*, *Dyskusję wyników*, *Podsumowanie i wnioski*, *Literaturę*, *Wykaz publikacji autora*, *Streszczenie*, *Literaturę i Abstract*. Mgr inż. M. Purchała w swoim opracowaniu



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

posłużył się bogatą bazą literaturową. W swej pracy wykorzystał łącznie 116 pozycji, w tym wiele pochodzących z ostatnich kilku lat.

W *Części teoretycznej* rozprawy mgr inż. Marcin Purchała omówił ciekłe kryształy stosowane jako fazy stacjonarne w podziałowej chromatografii gazowej ze wskazaniem, do jakich grup analitów są wykorzystywane. Omówił także rolę niespecyficznych i specyficznych oddziaływań w procesach rozdzielania. Omówił także podstawy odwróconej (inwersyjnej) chromatografii gazowej zwracając uwagę na przydatność uzyskiwanych tą techniką charakterystyk: składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej oraz charakterystyk właściwości elektro-donorowo-akceptorowych. Autor słusznie zwrócił uwagę na nieliniowe charakterystyki krzywych adsorpcji związków testowych i związaną z tym skośność pików chromatograficznych. Wskazał na konieczność stosowania jako miary czasu retencji pierwszego momentu statystycznego (środką ciężkości pików).

Mgr inż. Marcin Purchała strukturę badanych ciekłych kryształów scharakteryzował za pomocą techniki NMR oraz dokonał modelowania za pomocą programu Spartan 10. To ostatnie pozwoliło na oszacowanie takich parametrów jak energia (czego?), pole powierzchni (czego?), objętość, pole powierzchni polarnej i owalność. Szkoda, że Autor w niewielkim stopniu wykorzystał te wielkości w interpretacji wyników uzyskanych z pomiarów chromatograficznych.

Wykorzystując wyniki z pomiarów IGC w różnych zakresach temperatur Autor rozprawy przedstawił ciekawe wnioski dotyczące właściwości mezofaz, smektycznej SmB oraz nematycznej. Przykładem przydatności techniki IGC w badaniu materiałów ciekłokrystalicznych jest możliwość dokładnego oznaczanie zakresu przejść fazowych. Mgr inż. M. Purchała wykorzystał w tym celu temperaturowe zależności czasu retencji i/lub $-\Delta G$.

Mgr inż. M. Purchała jest współautorem 4 publikacji związanych z rozprawą. Są to publikacje z tzw. listy filadelfijskiej. Jest także współautorem 4 dalszych prac.

Jak w każdej publikacji naukowej, tak i w pracy doktorskiej mgr inż. M. Purchały znalazły się błędy, uchybienia oraz niefortunne sformułowania. W trakcie lektury omawianej pracy nasunęły mi się następujące uwagi i wątpliwości:



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

1. Nie zgadzam się ze stosowanym przez Autora terminem „substancja testująca”. Z dwóch powodów. Użycie terminu substancja zakłada możliwość wykorzystania mieszaniny różnych związków (a więc substancji). Mam nadzieję, że Autor zdaje sobie sprawę, że takie postępowanie uniemożliwiło by poprawną charakterystykę badanych materiałów. W pracy wspomniał o konieczności pracy w warunkach liniowości, co często jest określane mianem nieskończonego rozcieńczenia (*infinite dilution*). Sam Autor wskazał jako przyczynę odchyień możliwość oddziaływań pomiędzy cząsteczkami związku testowego. Co dopiero gdybyśmy zastosowali ową „substancję testującą”? Druga sprawa dotyczy strony czynnej użytej przez mgr inż. M. Purchałą – „testująca”. Nic takiego nie ma miejsca. Już lepsze byłoby penetrująca czy „sonda molekularna”.
2. Str. 4 – Autor słusznie podkreślił, że uzyskiwane wyniki będą zależne od m.in. „dokładnej wartości natężenia przepływu gazu nośnego jak i wysokiej stabilności jego przepływu”. Zgoda, ale czy tego samego (stabilności) nie należy wymagać od temperatury? Przy okazji: na str. 23 mgr inż. M. Purchała powtarza, że należy „stosować poprawne i stabilne wartości natężenia przepływu gazu nośnego”. Co zdaniem Autora oznacza termin „poprawne”?
3. Str. 5 – Autor utożsamiał wypełnienie kolumny z fazami stacjonarnymi naniesionymi na obojętny nośnik. Jako owe wypełnienia wskazał np. adsorbenty. Pytanie: jak się nanosi adsorbent na nośnik?
4. Str. 8 – w pierwszym akapicie rozdziału 2.1.1. jest dość typowy dla tej rozprawy chaos. Autor zaczyna tak: „Między innymi z uprzednio przedstawionych powodów zastosowano”. Rozumiem, że Autor przywołuje pracę nr [1], ale nigdzie wcześniej w tej rozprawie nie znalazłem owych powodów. Odniosłem wrażenie, że jest „wymienianka” pozycji literaturowych bez uogólnień będących wynikiem przemyśleń Autora.
5. Str. 9 – Autor wielokrotnie odwołuje się do zakresu istnienia fazy nematycznej. Niestety, nigdzie nie omówił wpływu rodzaju mezofaz CKFS na jej przydatność w GC.



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

6. Str. 27 – wskazano, że oddziaływanie związku testowego z badaną CKFS (w stanie ciekłym) może być traktowane jako superpozycja trzech procesów składowych. Zgoda, ale rozdzielanie chromatograficzne to proces dynamiczny gdy cząsteczka wędrująca wzdłuż fazy stacjonarnej ulega zatrzymaniu na złożu, ale także WRACA do fazy ruchomej. Na efekt wpływa więc zarówno kinetyka procesu „wnikania” jak i uwalniania związku testowego!
7. Str. 33 – Autor wskazał jako nowatorskie swoje podejście do charakteryzowania materiałów ciekłokrystalicznych za pomocą składowej van der Waalsa swobodnej energii do charakteryzowania ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych w stanach ich mezofaz. Mam spore wątpliwości co do poprawności takiego podejścia. Równania 6a, 6b, 6c oraz 7a i 7b są słuszne dla procesów adsorpcji a nie rozpuszczania. Ponadto zwracam uwagę, że w procesach absorpcji mamy do czynienia również z adsorpcją np. na granicy faz. W efekcie wartości γ_{dis}^{vdW} powinny zawierać dwie składowe dla procesu adsorpcji i „czystego rozpuszczania”. Uwagę Autora powinny zwrócić wymienione już w tej recenzji umieszczone w pracy wykresy temperaturowych zależności czasu retencji i/lub $-\Delta G$. Autor słusznie uznał punkty załamania za wskazówkę przejścia fazowego. Zmiana charakteru krzywej jest przecież wynikiem zmian mechanizmu retencji. W każdy z przedziałów mechanizm retencji jest inny i nie każde równanie słuszne dla ciała stałego (proces adsorpcji) równie poprawnie opisze złożony proces (adsorpcja + absorpcja). Niemniej uważam, że próba rozszerzenia koncepcji Dorris-Gray na mezofazy jest ciekawa i przy ostrożnej interpretacji zasługuje na uwagę.
8. str. 35 Tabela 1. – skąd pochodzą zamieszczone w niej dane?
9. Str. 35 – na tej stronie mgr inż. M. Purchała dwukrotnie podkreśla, że w literaturze przedmiotu niewiele jest charakterystyk mezofaz za pomocą składowej niespecyficzej (dyspersyjnej?) swobodnej energii absorpcji. Zapewne tak, ale bezkrytyczne zastosowanie np. metody Dirrisa-Graya troszkę obniża ową pionierskość pracy Autora.
10. Str. 38 – niestety, równania 13a-13c (i dalej równania 18-18c na str. 68) są, po prostu fałszywe! Parametry Gutmanna AN i DN są ściśle zdefiniowane. Wyznaczanie wartości



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

tych parametrów przy wykorzystanie techniki IGC jest znane od wielu lat. Autor zapomniał, że ilość związków testowych mających wyłącznie zdolność do działania jako donor lub akceptor elektronów jest niewielka. Wobec tego zrównanie wartości np. $\Delta G_{ads}^{SP}(\text{donor})$ z wartością AN dla badanego materiału jest bardzo kiepskim przybliżeniem. Kiepski jest styl wywodów: „Z tego powodu podjąłem próbę ilościowego opisu właściwości akceptorowych i donorowych w obrębie mezofaz, smektycznej B i nematycznej, opartą na wartościach $V_{N(T)}$, która ma związek z większością właściwości ciekłych kryształów w ich mezofazach”. Na tej stronie Autor wskazuje również na złożoność problemu, co zignorował wcześniej. Słusznie napisał, „że dokładnego wkładu swobodnej energii adsorpcji, ΔG_{ads}^{SP} , i rozpuszczania, ΔG_{dis}^{SP} , nie można jednoznacznie oddzielić od innych udziałów”. Skąd zatem równania 13a-13c? Na szczęście na kolejnych stronach Autor wykorzystuje powszechnie znane procedury charakterystyki donorowych i akceptorowych właściwości faz stacjonarnych (K_A i K_D). Czemu miały służyć dziwaczne wywody na str. 38?

11. Str. 46 Tabela 3 – z czego wynikają różne zakresy temperaturowe badań IGC?
12. Str. 47 – na czym oparł Autor podział związków testowych zdolnych do oddziaływań specyficznych? Co to znaczy „oddziałujące ze średnią mocą”, a niżej „oddziałujące z dużą siłą”? Moc i siła to dwie różne wielkości fizyczne.
13. Str. 47 – Akapit zaczynający się od „Do rozważań brałem”. Czego dotyczą podane wartości odchylenia standardowego dla danej kolumny: wybranego pików (chodzi zarówno o czas retencji jak i powierzchnię), wartości średniej dla wszystkich pików? Jaka była liczba powtórzeń na danej kolumnie? Przy okazji powinno być „dla średniego objętościowego natężenia przepływu helu”. Prędkość może być liniowa.
14. Str. 47-48 pozytywnie oceniam dobór wielkości nastrzykiwanej próbki związku testowego. Przydałby się komentarz do ciekawych wykresów na str. 48.



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

15. Str. 51 – mgr inż. M. Purchała mógłby sobie podarować powtarzanie oczywistości: „alkany o dłuższych cząsteczkach były dłużej zatrzymywane w ciekłokrystalicznej fazie stacjonarnej w porównaniu do tych z krótszym łańcuchem”.
16. Str. 59 Tabela 10 – Co oznaczają wartości $\Delta G_{dis}^{CH_2}$ dla fazy krystalicznej? Tak bowiem odczytałem Kr w tabeli.
17. Autor poświęcił pięć stron (60-64) zależnościom $\Delta S_{ads}^{SP} = f(\Delta H_{ads}^{SP})$ lub $\Delta S_{dis}^{SP} = f(\Delta H_{dis}^{SP})$. Poza oczywistym błędem w Tabeli 11a (brak indeksu górnego SP) proszę o wyjaśnienie, o jakich oddziaływaniach specyficznych mowa w przypadku n-alkanów (wszystkie tabele). To samo pytanie dotyczy wszystkich tabel. Autor przedstawił wyniki dla całego zakresu stosowanych temperatur, np. dla CK1 od 70°C do 125°C. Nie rozumiem, w oparciu o jakie zależności wyznaczył Autor te wartości. Przecież nie na podstawie równań 3, 7 i 8! Na przykład wartości ΔH_{ads}^{SP} wyznacza się z temperaturowej zależności ΔG_{ads}^{SP} . Z wykresu na Rys. 21 (str. 55) wynika zaś, że w całym zakresie temperatur NIE MA LINIOWEJ ZALEŻNOŚCI. Skąd więc te dane. Poproszę o wyjaśnienia.
18. Str. 66 Tabela 14 powinna być zamieszczona wcześniej. Z tego co wiem, to są określone reguły dotyczące liczby miejsc znaczących, jakie należy stosować przy zapisywaniu wyników badań (i nie tylko). Skąd takie zróżnicowanie w tej tabeli np. DN dla octanu etylu 71,5464 [kJ/mol] a dla THF 83,68 [kJ/mol]? Proszę również o wyjaśnienie, co oznacza zdanie: „W tym kontekście muszę podkreślić, że w pomiarach IGC zdecydowanie preferowałem oddziaływania elektrofilowe substancji testujących będących twardymi zasadami, a jednocześnie oddziaływania z terminalnymi grupami alkilowymi.” Zaznaczam, że wiem co to twarde zasady i oddziaływania elektrofilowe. Ciekawi mnie „...w pomiarach IGC preferowałem...”. Jak Pan preferował? Dalej „...konfiguracje elektronów mają fundamentalne znaczenie dla poprawnej interpretacji mechanizmów elucji...”? Znowu zagadka.
19. Str. 69 – wykorzystanie wartości K_A/K_D i interpretacja wyników jest poprawna. Oczywiście pod warunkiem „odcięcia” się od równań 13a-13c i 181-18c.



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3687, fax +48 61 665 3649
e-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl

20. Str. 70 – Co oznacza zdanie „Całkowita wielkość określonych oddziaływań charakteryzowana ilorazem, jest zaburzona i maleje ze wzrostem temperatury”. Nie rozumiem.
21. Str. 70 ostatni akapit: ciekawe spostrzeżenie, że elektrostatyczne oddziaływania odpychające mogą destabilizować fazy SmB, ułatwiając przejście do faz nematycznych. Nasuwa się jednak pytanie, czy Autor sugeruje zmiany struktury badanego materiału w trakcie pomiaru IGC? Mogłoby to oznaczać nieprzydatność techniki IGC do badań CKFS.
22. Str. 77 - dość dziwny punkt 5.

Wyniki uzyskane przez mgr inż. Marcina Purchałę pozwalają na stwierdzenie, że zrealizował On założone cele pracy. Jego pracę doktorską oceniam pozytywnie, pomimo wskazanych wcześniej uwag, wątpliwości i pytań. Zawartość rozprawy doktorskiej wskazuje na znajomość tematu i umiejętność wykorzystania przez Autora stosowanego aparatu badawczego, choć liczba błędów i niefortunnych sformułowań powinna być zdecydowanie mniejsza.

Stwierdzam, że ta rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami. Wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel