

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Purchały**  
***Badanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów metodą***  
***inwersyjnej chromatografii gazowej***

Recenzowana rozprawa napisana zastała pod kierunkiem pana prof. Henryka Grajka w Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Poświęcona jest ona badaniom mechanizmów retencji w chromatografii gazowej z ciekłokrystalicznymi fazami stałymi. Warto podkreślić aktualność tematyki rozprawy oraz fakt jej wykonania w znanym ośrodku zajmującym się chromatografią, w tym na fazach ciekłokrystalicznych. W tym miejscu należy przypomnieć wkład naukowy wniesiony w tę tematykę, oprócz promotora rozprawy, również przez prof. Zygryda Witkiewicza.

Pod względem formalnym recenzowana praca liczy 91 stron tekstu, włączając w to tabele, rysunki, struktury, wykresy oraz bibliografię (116 pozycji). Stosunkowo dużą część rozprawy zajmuje *Część literaturowa* (35 stron) podczas gdy *Dyskusja wyników* tylko 16 stron. W *Części literaturowej* autor podał podstawowe informacje o ciekłych kryształach oraz omówił możliwość ich zastosowania w chromatografii gazowej. Ostatnie 15 stron poświęcił na bardzo ciekawą, moim zdaniem, dyskusję mechanizmu retencji w oparciu o różne oddziaływania międzycząsteczkowe. Wydaje się, że w dużej części są to własne

przemyslenia, po części oparte o własne prace. Dlatego też znacznie korzystniej można by je umieścić w *Dyskusji wyników*.

W *Części literaturowej* autor przedyskutował wpływ różnych parametrów fizykochemicznych na retencje różnych związków. Napisał (str. 12), że *zgodnie z oczekiwaniem czas retencji wydłużał się ze wzrostem liczby grup metylowych przyłączonych do pierścienia....* Jest to faktycznie prawda. Jednakże bardziej podstawowym parametrem jest pole powierzchni cząsteczkowej, związane z napięciem powierzchniowym i logP. Wzrasta ono ze wzrostem liczby grup metylowych. Ponadto, pozwala wyjaśnić retencję następnego przykładu podanego przez autora: *t*-butylobenzen, *i*-butylobenzen, dietylobenzen i tetrametylobenzen. Grupa *t*-butylowa jest bardziej kulista niż *i*-butylowa, dlatego ma mniejsze pole powierzchni.

Autor przedyskutował wpływ różnych parametrów fizykochemicznych na retencje różnych klas związków na ciekłych kryształach osadzonych na stałym złożu. Zabrakło mi w tym dyskusji czy badane związki oddziałują ze złożem. Tym bardziej, że jak sam wspomina na stronie 73 w pracy przedstawiono po raz pierwszy wyniki uzyskane na mezofazach.

Bardzo ciekawy jest podrozdział 2.2.4. *Charakterystyka właściwości elektro-donorowo-akceptorowych*. Trochę niejasno zostało opisane pochodzenie równań 15 ÷ 17 oraz występujące w nich parametry.

Praca zawiera bardzo dużo wyników własnych. Tym niemniej, moim zdaniem, przydatne byłoby ich porównanie retencjami uzyskanymi na złożu bez ciekłych kryształów oraz porównanie z innymi technikami, np. przy wyznaczaniu temperatur przejść fazowych.

W pracy brak jest rzetelnej analizy niepewności pomiarowej (niepewność rozszerzona). Na wykresach brak jest słupków błędów. Różnice między poszczególnymi wynikami są czasami minimalne. Dlatego wydaje się, że część wyników nie jest statystycznie znamienna. Nie jest to oczywiście błędem ale przy dyskusji wyników można by to omówić. Przykładowo, można by się zastanowić czy dodatnie wartości zmian potencjału termodynamicznego w Tabeli 8 przekraczają niepewności pomiarowe. Trochę też dziwne są dodatnie wartości zmian entropii, szczególnie w przypadku adsorpcji.

*Rozprawa* napisana jest poprawnym i zrozumiałym językiem, czyta się ją bez wysiłku. Mimo to znalazłem kilka błędów gramatycznych, stylistycznych czy niezgrabności językowych. Przykładowo, kilka razy autor zaczyna nowy akapit od zaimka (np. drugi akapit na str.9). W trakcie procesu chromatograficznego dochodzi do *rozdzielenia*, nie *rozdziatu* związków (str. 10, 11, 25, 31). Niektóre sformułowania są nieprecyzyjne. Np. nie rozumiem

co oznacza pojęcie *duża selektywność*. Natomiast *względnie duża selektywność* przekracza moje możliwości percepcji. Czy  $\alpha = 1,1$  jest *względnie duże* czy *względnie małe*? Na stronie 29 autor napisał: *t<sub>M</sub> – to czas retencji substancji słabo oddziałującej w ciekłokrystaliczną fazę stacjonarną*. Powinno być *nieoddziałującej*. Ponadto, bardziej poprawnie byłoby bez *to* (wylizanie) albo napisanie *jest to* (zdanie). Kilka razy *zdania* nie są zdaniami gdyż nie zawierają orzeczenie, np. początek stron 21 czy 45. Brak jest jakiegokolwiek reguły w podawaniu odnośników literaturowych. Chyba ta część pracy w ogóle nie była zredagowana. Powszechnie przyjętym skrótem czasopisma Journal of Chromatography jest J. Chromatogr., a nie J. Chrom.

Zamiast *współczynnik pojemności* (str. 17) należy używać *współczynnik retencji*. Nie jest on zdefiniowany przez *iloraz czasów*, a *iloraz ilości* badanego związku w fazie stacjonarnej i ruchomej. Za pomocą czasu retencji można go wyznaczyć z chromatogramu. Z kolei *współczynnik podziału* (nie *rozdziálu*) zdefiniowany jest nie jako stosunek stężeń (str. 25), a stosunek sumy stężeń. Dlatego też jest to *współczynnik*, a nie *stała* podziału. Oczywiście, w pewnych przypadkach (gdy badany związek w obu fazach występuje w jednej postaci) staje się on *stałą* podziału. *Współczynnik ten jest niezależny od ilości substancji testującej zadowzonej do kolumny* tylko w przypadku liniowej izotermy podziału lub adsorpcji. Izoterma nie jest liniowa dla dużych stężeń próbki (o czym wspomina autor) i gdy występuje ona w kilku postaciach.

Recenzowana rozprawa mgr Marcina Purchały *Badanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów metodą inwersyjnej chromatografii gazowej* stanowi, w moim przekonaniu, stanowi istotny i oryginalny wkład w rozwój rozdzielń chromatograficznych na ciekłych kryształach i zasługuje na wyróżnienie. Doktorant jest współautorem pięciu publikacji z tzw. Listy Filadelfijskiej. Zgodnie z *Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym* celem recenzji jest stwierdzenie przede wszystkim czy rozprawa doktorska wnosi element nowości naukowej w danej dyscyplinie naukowej, a także czy autor dysponuje odpowiednią wiedzą teoretyczną i umie prowadzić badania naukowe. Stwierdzam, że pomimo wspomnianych drobnych błędów i niedoskonałości (nie znalazłem żadnego poważnego błędu merytorycznego), po części zresztą dyskusyjnych, *rozprawa* stanowi oryginalny wkład w wyjaśnienie mechanizmu retencji na fazach ciekłokrystalicznych w chromatografii gazowej. Autor wykazał się dobrą znajomością tematu i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Marcina Purchały *Badanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów metodą inwersyjnej chromatografii gazowej* spełnia wymogi określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku, wg Dz. U. Nr 65, poz. 595, wraz z późniejszymi zmianami, oraz Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr Marcina Purchały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

