

Kielce, 12.01.2022r.

Dr hab. Piotr M. Słomkiewicz, prof. UJK
Zakład Chemii Fizycznej i Teoretycznej
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Uniwersytet Jana Kochanowskiego
Uniwersytecka 7
25-406 Kielce

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Purchały

pt: *Badanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów metodą inwersyjnej chromatografii gazowej*

wykonanej pod kierunkiem Promotora dr hab. Henryka Grajka

na Wydziale Nowych Technologii i Chemii

Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie

1. Podstawa prawna recenzji

Niniejszą recenzję przygotowałem na zlecenie Pana prof. dr hab. inż. Krzysztofa Czupryńskiego Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie pismem z dnia 29.11.2021 r. i na podstawie Uchwały Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki Chemiczne” Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego nr 20/RDN_NCh/2021 z dnia 24 listopada 2021 r. oraz umowy Nr 320/9000/RW/2021.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska **mgr inż. Marcina Purchały pt: *Badanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów metodą inwersyjnej chromatografii gazowej*** została przygotowana w formie 91-stronicowego opracowania.

Rozprawa doktorska ma formę klasyczną i obejmuje w pierwszej części przegląd piśmiennictwa, w drugiej badania własne. Jest podzielona na 20 rozdziałów, zawierających 22 rysunki i 20 tabel. Na końcu opracowania zamieszczono spis literatury oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. W spisie literatury znajduje się 116 pozycji. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. W spisie literatury znajdują się trzy współautorskie publikacje Doktoranta w tematyce związanej z badaniami opisanymi w dysertacji. Uwzględniając powyższe, można stwierdzić, że proporcje pomiędzy

częścią przeglądową i eksperymentalną są prawidłowe i zgodne z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

3. Ocena szczegółowa rozprawy

We *Wstępie* Doktorant wskazał zasadność stosowania inwersyjnej chromatografii gazowej jako metody pozwalającej na precyzyjne charakteryzowanie właściwości ciekłych kryształów.

W *Celu i zakresie rozprawy* przedstawił następujące zadania do realizacji:

- określenie parametrów pików chromatograficznych niepolarnych i polarnych substancji testujących oddziaływania z ciekłokrystalicznymi fazami stacjonarnymi (wyznaczenie wartości zerowego i pierwszego centralnego momentu statystycznego oraz czasu retencji odpowiadające środkom ciężkości pików),
- wyznaczenie swobodnych energii Gibbsa wytypowanych ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych,
- wyznaczenie wartości swobodnej energii powierzchniowej i rozpuszczania oraz wyznaczenie wartości parametrów charakteryzujących właściwości elektro- donorowo-akceptorowe badanych ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych.
- porównanie wyników badań uzyskanych metodą inwersyjnej chromatografii gazowej z wynikami modelowania struktur przestrzennych cząsteczek wytypowanych ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych.

Do pomiarów metodami inwersyjnej chromatografii gazowej doktorant wytypował:

4-(4-trans-pentylocykloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-propylocykloheksanoiloksy)fenylu o symbolu CK1

4-(4-trans-etylocykloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-propylocykloheksanoiloksy)fenylu o symbolu CK2

4-(4-trans-pentylocykloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-butylocykloheksanoiloksy)fenylu o symbolu CK3

Część Literaturowa jest podzielona na dwa duże podrozdziały. W pierwszym z nich przedstawiono związki ciekłokrystaliczne, ciekłe kryształy jonowe, kopolimery krzemionkowe, dendrymery oraz metalomezogeny i ich zastosowanie do rozdzielania rozmaitych związków chemicznych metodami chromatograficznymi. Natomiast w drugim podrozdziale Autor w sposób bardzo dokładny i wyczerpujący opisał teorię inwersyjnej chromatografii gazowej jako metodę badania ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych. Ten podrozdział zawiera informację o rodzajach procesów chromatograficznych, metodzie wyznaczania molowej różniczkowej energii adsorpcji i swobodnej energii adsorpcji (metoda Dorris-Greya i Schultza).

Zamieszczono także informacje o wyznaczeniu właściwości elektrono-donorowo-akceptorowych tych faz. Ten podrozdział zamyka zestawienie definicji centralnych momentów statystycznych.

W *Części doświadczalnej* Doktorant zamieścił wyniki obliczeń charakterystyki badanych ciekłych kryształów (CK1, CK2 i CK3) stosując technikę modelowania *quantitative structure-activity relationships* (QSAR) umożliwiającą określanie struktury cząsteczkowej. Obliczenia dotyczyły parametry cząsteczek badanych ciekłych kryształów: energię, pole powierzchni, objętość, pole powierzchni polarnej i owalność. Wykonał także pomiary czasów retencji środków ciężkości pików elucyjnych wytypowanych testowych substancji niepolarnych i polarnych dla ciekłych kryształów (CK1, CK2 i CK3) metodą inwersyjnej chromatografii gazowej.

W *Dyskusji wyników* Doktorant przedstawił temperaturowe zależności wartości pierwszych momentów statystycznych n-alkanów dla ciekłych kryształów (CK1, CK2 i CK3). Wykazał, że te zależności umożliwiają oszacowanie temperatur przejść fazowych badanych ciekłych kryształów: od form krystalicznych do smektyków B i od smektyków B do faz nematycznych N. Wyznaczył także wartości swobodnej energii adsorpcji substancji testujących dla ciekłych kryształów w zakresie temperatur 70-125⁰C – CK1, 80-150⁰C – CK2 i 100-150⁰C – CK3.

Także Doktorant założył, że oddziaływania międzycząsteczkowe między grupami funkcyjnymi cząsteczek ciekłych kryształów (CK1, CK2 i CK3) na powierzchniach rozdziału faz lub w fazie ciekłej kryształu są odpowiedzialne za właściwości układów ciekły kryształ-substancja testująca i na tej podstawie wyznaczył wartości składowej specyficznej swobodnej entalpii adsorpcji i składowej specyficznej entropii adsorpcji dla form krystalicznych, smektyków oraz faz nematycznych dla faz nematycznych ciekłych kryształów (CK1, CK2 i CK3). Zmiany wartości wyznaczonych tych funkcji Autor rozprawy wyjaśnił powołując się na teorię twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona, Stwierdził, że cząsteczki badanych ciekłych kryształów o zgiętym kształcie zawierają grupy estrowe o właściwościach kwasowych i mostków eterowych o właściwościach zasadowych, a także pierścienie benzenowe i cykloheksylowe oraz grupy o różnej długości łańcuchów węglowodorowych, a te cząsteczki o tak złożonej budowie przy zmianie fazowej muszą w różny sposób oddziaływać z substancjami testującymi. Na podstawie powyższych danych Autor wyznaczył wartości współczynników akceptowych K_A i donorowych K_D , a na podstawie wartości ich ilorazów właściwości donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów w formach krystalicznych i mezofazach.

Końcowy punkt rozprawy to rozdział zatytułowany *Podsumowanie i wnioski*. Zawiera on cel badań, streszczenie badań oraz 11 wniosków. Treść tych wniosków właściwie jest podsumowaniem. Można było w pierwszej kolejności napisać podsumowanie badań, a następnie sformułować krótkie wnioski ogólne i ewentualnie wnioski szczegółowe z podaniem dodatkowych osiągnięć wynikających z przeprowadzonych badań.

4. Uwagi edycyjne

W rozprawie znalazły się niedociągnięcia stylistyczne, które nie mają wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy.

Rozbicie tabel 11-13 na trzy części utrudnia czytelnikowi analizę wielkości w nich zawartych.

Szkoda, że Autor nie zamieścił spisu akronimów i wielkości fizykochemicznych z ich jednostkami miar, ułatwiło by to czytanie rozprawy.

5. Zagadnienia do wyjaśnienia w czasie obrony:

1. W rozdziale 3.2 *Badania chromatograficzne* brak jest informacji o chromatografii gazowym użytym do badań.

2. Zdaniem Autora (Wstęp str. 40 : *ilości (objętości) zadozowanych substancji testujących, które są bardzo istotne, dlatego, że przy nieskończonym ich rozcieńczeniu można założyć, że wzajemne oddziaływania pomiędzy ich cząsteczkami są nieistotne, a retencje są spowodowane jedynie oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami substancji testujących, a ciekłokrystaliczną fazą stacjonarną (będącą substancją testowaną). Zatem bezwzględnie koniecznym wymogiem jest zapewnienie rejestrowania pików odpowiadających jak najmniejszym ilościom (objętościom) zadozowanych substancji testowych, czyli takich, aby zapewnić warunki jak najbardziej zbliżone do idealnej, liniowej chromatografii, jednak brak jest jakkolwiek informacji o przykładowych obliczeń czy osiągnięto warunek nieskończonego rozcieńczeniu substancji testujących.*

3. Autor nie zamieścił informacji o sposobie dozowania substancji testujących.

4. Jak stosowano *numeryczną archiwizację sygnałów detektora FID*, przetwornik DA/ AC częstotliwość próbkowania, cyfrowa forma zapisu sygnału?

4. Jak obliczano całkowitą powierzchnię piku elucyjnego z cyfrowego zapisu sygnału, jaki program stosowano?

Chciałbym jednak zaznaczyć, że podane uwagi nie wpływają na ogólną wysoką ocenę opiniowanej pracy doktorskiej **mgr inż. Marcina Purchały**. Praca cechuje się odpowiednim poziomem merytorycznym, wymaganym w tego typu pracach, a Autor wykazał się biegłością

w praktycznym stosowaniu złożonej metodyki badawczej z wykorzystaniem aparatury chromatograficznej. Uzyskane wyniki badań własnych są oryginalne, wartościowe poznawczo i co istotne, mogą mieć znaczenie aplikacyjne.

W mojej opinii przedstawiona praca doktorska **mgr inż. Marcina Purchały** zasługuje na pozytywną ocenę merytoryczną i formalną.

6. Wniosek końcowy

Odnosząc się do aktualnie obowiązujących przepisów prawnych (Dz. U z 2018r. poz. 1669, Dz. U z 2018r. poz.1668, Dz. U z 2021, poz. 478.) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na podstawie przekazanej do recenzji rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia podane warunki. Zatem wnioskuję do Rady Naukowej Wydziale Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie w o dopuszczenie **mgr inż. Marcina Purchały** do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie chemia.

Piotr M. Szczeniowski