

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Ciastek-Iskrzyckiej zatytułowanej:
„6-oksowerdazyl jako element strukturalny materiałów ciekłokrystalicznych”
wykonanej pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Piotra Kaszyńskiego
w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej
Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Przysłana do recenzji rozprawa doktorska powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, w nowym ośrodku chemii ciekłych kryształów. Został on stworzony przez profesora Kaszyńskiego, który po wieloletniej działalności na Vanderbilt University postanowił właśnie w Łodzi stworzyć polski ośrodek syntezy ciekłych kryształów. Udało mu się skupić wokół siebie grupę młodych, ale już o znaczącym dorobku w chemii organicznej, osób i zaproponować im niezwykle fascynujący kierunek badań, syntezę złożonych paramagnetycznych związków organicznych o właściwościach mezogenych. Jest to niezwykle trudny ale bardzo perspektywiczny kierunek badań. Projektowane wielofunkcyjne materiały mogą być wykorzystane w wielu dziedzinach nowoczesnej techniki: elektronice, fotonice, spinotronice czy fotowoltaice.

Rozprawa doktorska Pani mgr Ciastek-Iskrzyckiej mieści się w głównym nurcie tej tematyki i z oczywistego względu ram czasowych została zawężona do syntezy, jak również zbadania wybranych właściwości fizycznych, pochodnych 6-oksowerdazyli.

Rozprawa ta ma charakter typowo eksperymentalny i zawarta jest na 99-ciach stronach. Została ona zredagowana w sposób najelegantszy, czyli poprzez zawarcie wszystkich osiągnięć na 41 stronicowym przewodniku po 6-ciu publikacjach, cytowanych w całości na 236-ciach stronach, które zawierają wszelkie szczegóły dotyczące syntezy jak również badań fizykochemicznych. Dzięki temu w sposób bardzo zwięzły zostały przedstawione schematy syntezy z uzasadnieniem ich kierunku jak również zaprezentowane oczekiwane, jak również nieoczekiwane właściwości fizyczne.

Przewodnik po publikacji rozpoczyna rozdział 4-ty zatytułowany „Komentarz do rozprawy doktorskiej”. Jest to bardzo zwięzły opis związków, zjawisk oraz definicji pojęć wykorzystywanych w zasadniczej, 6-tej części pracy. Omówiono więc samo zjawisko ciekłokrystaliczności i jej znaczenie w technologii HighTech. Następnie przedstawiono wpływ budowy związków chemicznych na ich mezogenność z podziałem na kalamityki, molekuly zgietopretowe oraz dyskotyki. Krótko wspomniano o jono-mezogenach i następnie bardzo kompetentnie

i zwięźle przedstawiono przegląd literatury dotyczącej mezogenów rodnikowych. Pokazano więc opisane w literaturze struktury będące pochodnymi rodników DOXYL, TEMPO, NIT, PROXYL czy rodników Blattera. Szczególną uwagę zwrócono na rodnik 6-oksowerdazylowy, który wykazuje cechę trwałości i posiada 3 pozycje, które mogą być modyfikowane i podstawione różnymi ugrupowaniami związków. Daje to możliwość takiego projektowania struktur aby móc uzyskać molekuly typu pręta prostego, zgięto-rdzeniowe czy dyskotyczne. Również niezwykle ważnym poruszonym zagadnieniem jest możliwość tworzenia birodników i dirodników wraz z możliwymi stanami trypletowymi. Dokładne przedstawienie osiągnięć w tej dziedzinie jasno pokazało ogromne możliwości w modyfikowaniu właśnie struktury 6-oksowerdazyłu celem uzyskania materiałów o oczekiwanych właściwościach, których kierunek badań miał być nakierowany na uzyskanie mezogennych organicznych paramagnetyków, paramagnetycznych jono-mezogenów oraz półprzewodnikowych paramagnetycznych mezogenów. Uważam tę część za bardzo interesującą i napisaną kompetentnie. Jest to zawężony fragment pracy przeglądowej opublikowanej już w *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Należy tu podkreślić, że cały ten wstęp literaturowy został bardzo mocno oparty na najnowszym kompendium wiedzy ciekłokrystalicznej, 3-ciej edycji „*Handbook of Liquid Crystals*”, który należy rozumieć jako elementarz dla młodych osób wkraczających w ten obszar badań.

Oczywiście można znaleźć parę niedociągnięć w tej części. Przede wszystkim należy podkreślić, że początkiem ery LCD jest patent i publikacja w APL Heilmeiera z 1968, który jako pierwszy opisał nowe zjawisko elektrooptyczne. W literaturze wiele osób pierwszeństwo przypisuje publikacji Schada i Helfricha w APL z 1970 roku. Prestiżowe sprawy pierwszeństwa są oczywiście dość zawile, można tylko dodać, że wcześniej Helfrich był na stażu w laboratoriach RCA, a Heilmeier wycofał się z badań wchodząc do zarządu RCA. Również w części dotyczącej faz bananowych zabrakło mi zdania dotyczącego niezwykle gorącego obecnie tematu, polimorfizmu faz nematycznych molekuł zgięto-rdzeniowych. W świetle opublikowanych wyników łódzkiej grupy ciekłokrystalicznej dotyczącej polimorfizmu fazy izotropowej, jak również faz smektycznych A te zagadnienia wydają się ważne dla tej pracy.

Zasadnicze wyniki rozprawy doktorskiej Pani Sylwii Ciastek-Iskrzyckiej zostały zawarte w rozdziale 6-tym, który został podzielony na 6 podrozdziałów i każdy z nich odnosi się do kolejnej grupy pochodnych 6-oksowerdazyłu i w większości został już opublikowany jako publikacja z listy filadelfijskiej.

Pierwszy podrozdział przedstawia bardzo ważny problem wpływu częściowego fluorowania łańcucha alkilowego kwasu 4-alkoksybenzoowego oraz jego estru metylowego na właściwości mezogenne. W wyniku 6-cio etapowej reakcji doktorantka zsyntezowała 16 pochodnych, które

pozwoiliły zbadać w jaki sposób wydłużanie części fluorowanej, części węglowodorowej jak również stosunek ich długości wpływa na temperatury przemian fazowych. Zależności te okazały się liniowe. Najciekawszy wynik tej części pracy, to liniowa korelacja temperatur przemian fazowych dla estrów metylowych częściowo fluorowanego kwasu alkoksybenzoowego 92[m,n] oraz estrów tego kwasu z 6-oksowerdazylem w pozycji N(1) i N(5), co daje możliwość wyznaczania wirtualnych temperatur przemian fazowych. Warto też podkreślić, że o ile kwasy niefluorowane jak i częściowo fluorowane tworzyły fazę smektyczną C, to estry metylowe, ale tylko częściowo fluorowane, tworzyły fazę ortogonalną smektyczną A.

Drugi podrozdział opisuje 5-cio etapową syntezę oraz badania fizykochemiczne 11 pochodnych 6-oksowerdazyli o strukturze zgięto-rdzeniowej. W pozycji N(1) oraz N(5) podstawione są ugrupowania dwupierścieniowe z terminalnymi łańcuchami węglowodorowymi częściowo fluorowanymi, a w pozycji C(3) 4 różne podstawniki, których zadaniem było zwiększenie obszaru rozkładu gęstości elektronowej. Nie udało się w tej grupie związków odkryć tak interesujących mezofaz jak np. faza Tet_{3D} w pochodnej niefluorowanej, natomiast prawie wszystkie zsyntezowane w tej grupie związki okazały się mezogenne. Również stwierdzono niekorzystny wpływ rozbudowy przestrzennej w pozycji C(3). Najbogatszy polimorfizm został stwierdzony w pochodnych z grupą CF₃ w pozycji C(3). Były to fazy smektyczne A oraz C, co zostało wykazane metodami XRD, DSC oraz POM. Również interesujące są badania EPR, na podstawie których wykazano przemiany fazowe w temperaturowej zależności szerokości połówkowej linii EPR. Jest to o tyle ciekawe, iż te związki są znakomitym materiałem do ilościowych badań dynamiki molekularnej faz ciekłokrystalicznych za pomocą techniki pomiaru czasów relaksacji sygnałów EPR.

Kolejny 3 podrozdział został poświęcony syntezie izomerów poprzez zamianę podstawienia ramion z pozycji N(1) i N(5) na N(1) i C(3). W wyniku 5-cio etapowych reakcji doktorantka zsyntezowała 6 pochodnych o bogatszym polimorfizmie niż to było stwierdzone w wyjściowych związkach. Celem porównania temperatur izotropizacji otrzymanych izomerów ze związkami wyjściowymi, które były niemezogenne, została wyznaczona ich wirtualna temperatura izotropizacji na podstawie ekstrapolacji stężeniowej zależności tej temperatury w mieszaninie z wybraną matrycą. Zabrakło mi tu tylko uzasadnienia termodynamicznego takiej liniowej zależności. Również przeprowadzone badania EPR są interesujące. Widma roztworów mówią tylko o strukturze molekuly, dlatego nie widać istotnych różnic dla tych izomerów. Natomiast widma proszkowe są dużo bardziej przydatne i mogą być zastosowane do badania ciekłokrystalicznych przemian fazowych. Szerokość połówkowa bardzo wyraźnie pokazuje zmianę fazy, natomiast podwójne całkowanie daje intensywność integralną, która powinna być

najbardziej czuła na zmianę fazy. Niestety tak nie jest, gdyż najprawdopodobniej ta procedura podwójnego całkowania wprowadza zbyt duże błędy, aby można je było jednoznacznie interpretować. Może należałoby zastosować bardziej zaawansowane techniki chemometryczne. Natomiast kończący wniosek jest bardzo ważny dla dalszej części pracy, rozbudowa 6-oksowerdazyliu w kierunku 1,3 jest najbardziej korzystna pod kątem jego mezogenności oraz oddziaływań magnetycznych.

Podrozdział 4-ty opisuje kolejny kierunek rozbudowy badanego rodnika poprzez podłączenie do końcowego pierścienia benzenowego w ramionach w pozycji 1,5 dwóch oraz trzech łańcuchów alkiloksylowych. Doktorantka zsyntezowała 6 pochodnych zmieniając również podstawnik w pozycji C(3) badanego rodnika. Pomimo ogromnego nakładu pracy włożonego w syntezę, gdyż były to reakcje 6-etapowe, doktorantka otrzymała substancje niemezogenne.

Kolejny podrozdział został poświęcony modyfikacji rodnika 6-oksowerdazyliowego celem uzyskania związków paramagnetycznych i jednocześnie o budowie jonowej tworzących fazy mezogenne. Tym razem doktorantka zsyntezowała dwie grupy związków. W pierwszym przypadku w wyniku 10-cio etapowej syntezy rozbudowała rodnik 6-oksowerdazyliowy w pozycji 1,5 w sposób asymetryczny wbudowując w jednym z ramion kation imidazolionowy. Otrzymała w ten sposób 3 pochodne, wszystkie mezogenne. Drugi szereg powstał w oparciu o podobną rozbudowę rodnika 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu. Doktorantka zsyntezowała w 7-etapowej reakcji 2 pochodne. Pierwsza niemezogenna z łańcuchem w pełni węglowodorowym w jednym ramieniu i drugi związek z łańcuchem węglowodorowym, o takiej samej długości, ale w połowie fluorowanym. W tym drugim związku odkryto bardzo interesujący polimorfizm fazy smektycznej A. Przeprowadzone zostały bardzo interesujące badania kalorymetryczne DSC, rentgenograficzne XRD, badania podatności magnetycznej oraz przewodnictwa. Nie zostałem przekonany co do braku możliwości określenia rodzaju fazy smektycznej w związkach 121[10], 121[12] i 121[16]. Być może mezofazę smektyczną można byłoby zidentyfikować metodą współmieszalności Sackmanna-Demusa. Natomiast bardzo interesujące okazały się badania magnetyczne. Doktorantce udało się rozdzielić w tych związkach wkład diamagnetyczny od paramagnetycznego, który spełnia w pełnym zakresie temperatur wzorcowo prawo Curie-Weissa. Również niezwykle interesujące okazały się badania przewodnictwa dla pochodnej 126[6,6]. Wynika z tych badań, iż obie fazy SmA i SmA' wykazują arrheniusowski charakter temperaturowej zależności przewodnictwa i różnią się energią aktywacji. Czyli zwiększenie grubości warstwy smektycznej obniża energie aktywacji.

Ostatni szósty podrozdział został poświęcony syntezie pochodnych 3 rodzajów związków dirodnikowych, w których oczekiwano następujących właściwości: mezogenności dyskotycznej,

paramagnetyzmu oraz przewodnictwa typowego dla półprzewodników. Doktorantka podjęła 5 prób syntezy zaprojektowanych struktur i wszystkie z wynikiem negatywnym na ostatnim etapie syntezy, etapie cyklizacji. Projekty były bardzo dobrze zaprojektowane i racjonalne, gdyż udało się je przeprowadzić w przypadku cyklizowania z jodobenzenem bez podstawników alkoksylowych. W tym przypadku wprowadzenie ważnych dla właściwości fizykochemicznych podstawników hamowało ostatni etap reakcji. W pełni zgadzam się z opinią doktorantki zaprezentowanej na stronie 78, iż „Projekt ten był niezwykle trudny ze względu na wysoki poziom skomplikowania struktur chemicznych zawierających dirodniki 6-oksowerdazyłowe”.

Ogólnie mogę powiedzieć, że praca sprawia niezwykle pozytywne wrażenie. Opisuje bardzo złożone i liczne wyniki syntezy złożonych grup związków chemicznych. Już sama ta część zasługuje na wyróżnienie. Dodatkowe badania fizykochemiczne dopełniają ten pozytywny ogląd i wyjaśniają celowość takiego właśnie kierunku w modyfikacji wyjściowej molekuly.

Praca jest napisana bardzo starannie z licznymi kolorowymi ilustracjami. Zauważyłem tylko dwie tzw. „literówki”, co jest rzeczą wyjątkową w takich pracach.

Jako recenzent muszę spojrzeć na tę pracę krytycznie. Nie jest to w tym przypadku bardzo trudna praca, gdyż tych błędów praktycznie brak. Wynika to stąd, iż prawie wszystkie przedstawione wyniki były już poddane ocenie wieloosobowych gremiów niezależnych recenzentów podczas procesów publikacji, którzy niewątpliwie skorygowali nieścisłości i błędy autorów. Nie mniej nasuwają mi się dwie uwagi:

1. W pracy, w tabelach, zaznaczone jest w kilku miejscach, że temperatury wyznaczono metodą POM. Oznacza to, że w pozostałych przypadkach zrobiono to metodą kalorymetrii skaningowej DSC. W jaki sposób określano te temperatury w metodzie DSC i dlaczego z dokładnością do 1°C? Dlaczego w tabelach, w przeglądzie jak również w niektórych publikacjach, nie podano entalpii przemian fazowych. To może być istotne szczególnie dla określenia rodzaju faz uznanych za fazy krystaliczne.
2. Drugim problemem jest zagadnienie oddziaływań magnetycznych dalekiego zasięgu. W wielu miejscach wspomina się o oddziaływaniach ferro- i antyferromagnetycznych. Czy były podjęte próby pomiarów pętli histerezy ferromagnetycznej?

realność, w oparciu o literaturę jak również wcześniejsze doświadczenia grupy profesora Kaszyńskiego, syntezy 11 grup bardzo złożonych związków organicznych o oczekiwanych właściwościach mezogennych. Przeprowadziła te wieloetapowe syntezy (liczące najczęściej po 7 etapów) i w większości przypadków otrzymała związki o oczekiwanych właściwościach termicznych, spektroskopowych, magnetycznych jak również fotoprzewodzących. Wyniki zostały już opublikowane w 7-ciu publikacjach z listy filadelfijskiej, a w czterech doktorantka jest pierwszym autorem, czyli głównym wykonawcą i osobą odpowiedzialną za analizę licznych badań fizykochemicznych. Uważam, że już samo przeprowadzenie tak licznych i skomplikowanych syntez jest znaczącym osiągnięciem. Interesujące właściwości fizyczne tych związków oraz ich zbadanie to dodatkowe osiągnięcia doktorantki.

Na tej podstawie stwierdzam, że niniejsza rozprawa wykracza poza wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą o stopniach i tytułach naukowych.

W związku z powyższym zwracam się do Rady Doskonałości Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie Pani mgr Sylwii Ciastek-Iskrzyckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu na niezwykle dużą ilość przeprowadzonych bardzo złożonych syntez, staranność i licznosc przeprowadzonych badań fizykochemicznych jak również już znaczący dorobek naukowy, 7 publikacji o sumarycznym IF20.5, składam wniosek o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.



dr hab. Zbigniew Galewski prof. U.Wr.