

Warszawa 19.08.2016

Dr hab. Jan K. Maurin, prof. NIL
Narodowy Instytut Leków
Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Pauliny Krzyczkowskiej
zatytułowanej:
„Mezogeny oraz metalomezogeny modyfikowane ugrupowaniami
elektronoakceptorowymi oraz ich zastosowanie do
funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek nieorganicznych”**

Ciekłe kryształy to termin zawierający w sobie wewnętrzną sprzeczność, bo z jednej strony faza krystaliczna to stan ciała stałego o dalekozasięgowej organizacji, charakteryzujący się periodyczną budową oraz anizotropią szeregu właściwości fizycznych, z drugiej zaś ciecz to stan, w którym nie istnieje uporządkowanie dalekozasięgowe. Jednocześnie od wielu lat otaczają nas urządzenia wykorzystujące substancje nazywane ciekłymi kryształami – wśród nich powszechnie stosowane wyświetlacze ciekłokrystaliczne w zegarkach, komputerach i telefonach komórkowych, bez których trudno sobie obecnie wyobrazić życie.

Tematyka, którą zajęła się doktorantka, należy więc do wciąż aktualnego nurtu badań nad fazami charakteryzujących się częściowym uporządkowaniem dalekozasięgowym, któremu towarzyszy anizotropia niektórych właściwości fizycznych takich jak przewodnictwo elektryczne, współczynnik załamania światła, barwa itp. Taka anizotropia właściwości fizycznych jest charakterystyczna dla monokryształów, jednakże ich zastosowanie jest ograniczone ze względu na możliwości otrzymywanie ich w odpowiednio dużych rozmiarach, trudności w nanoszeniu na powierzchnie itp.

Rozprawę doktorską pani mgr Pauliny Krzyczkowskiej stanowi 123 stronicowy dobrze napisany polskojęzyczny tekst, opisujący zagadnienie oraz kopię 4 oryginalnych angielskojęzycznych publikacji współautorstwa doktorantki.

Praca podzielona jest na 8 rozdziałów. Tekst poprzedzony jest spisem treści.

Całość tekstu zaczyna się od określenia celu i zakresu pracy w Rozdziale 1, po czym następuje wprowadzenie i przegląd literatury w Rozdziale 2. Zasadniczą część dysertacji stanowią części obejmująca Rozdział 3 - opisujący metody badawcze, Rozdział 4 - stanowiący opis badań własnych doktorantki oraz podsumowanie i wnioski w Rozdziale 5. Dalej następuje opis preparatyki otrzymanych związków w Rozdziale 6, bibliografia

w Rozdziale 7 oraz załączniki w Rozdziale 8 - w tym wymienione już publikacje, spis rysunków, schematów, tabel oraz lista skrótów i symboli.

Taki układ pracy jest przejrzysty i ma zasadniczą zaletę dla czytelnika, gdyż wyłączenie szczegółów eksperymentalnych, w tym warunków przeprowadzanych syntez ligandów, metod ich oczyszczania oraz charakterystyk spektroskopowych ułatwia skupienie się na meritum prezentowanych zagadnień.

Autorka za cel postawiła sobie zaprojektowanie i syntezę nowych metalomezogenów o budowie sprzyjającej tworzeniu faz kolumnowych. Jako dodatkowe zadanie postawiła sobie określenie czynników wpływających na stabilizację mezofazy w szerokim zakresie temperatur jak i czynniki determinującej jej budowę. Metalomezogeny są zazwyczaj kompleksami metali z ligandami organicznymi i jako takie łączą charakterystyczne właściwości ciekłokrystaliczne (dwójłomność, płynność i częściowe uporządkowanie translacyjne), z właściwościami ściśle związanymi z obecnością jonów metalu takimi jak np. paramagnetyzm i barwa. Stąd wynika ich szczególna atrakcyjność, jeśli chodzi o zastosowania praktyczne.

Jednym z etapów pracy doktorantki była synteza i badanie mezogenów tworzących żełe.

W kolejnym etapie pracy pani mgr Paulina Krzyczkowska podjęła próbę funkcjonalizacji nanocząstek nieorganicznych wybranymi metalomezogenami o budowie dyskoidalnej. Próba ta podyktowana była oczekiwaniem, że takie ligandy mogą wymusić nowe uporządkowanie nanocząstek, inne niż miało to miejsce w przypadku dotąd stosowanych do opłaszczania mezogenów liniowych.

W trakcie prac doktorantka musiała wykonać szereg syntez chemicznych ligandów organicznych, następnie otrzymać ich kompleksy z metalami, a następnie przeprowadzić szereg badań fizykochemicznych – w tym badania za pomocą protonowego rezonansu magnetycznego ^1H NMR (w trakcie kontroli produktów przejściowych i końcowych syntez chemicznych). Wykorzystywała specyficzne dla badania ciekłych kryształów metody optyczne z użyciem mikroskopu polaryzacyjnego, skaningową kalorymetrię różnicową – DSC (w celu określenia entalpii przejść pomiędzy różnymi fazami), oraz rentgenowskie badania dyfrakcyjne w celu określenia symetrii i rozmiarów komórek elementarnych ciekłych kryształów. Wreszcie stosowała niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego w celu określenia rozmiarów nanocząstek, jak również mikroskopię sił atomowych i pomiary

fluorescencji. Tak zakrojony obszar badań wymaga olbrzymiej wiedzy i wszechstronności, nie mówiąc już o dobrej organizacji pracy.

Uwagi krytyczne.

Nie ma możliwości napisania długiego, trudnego tekstu nie popełniając w ogóle błędów. Tak więc zależy mi, aby doktorantka potraktowała wszystkie uwagi krytyczne, jako płynące z życzliwości i chęci uczynienia tekstu jeszcze bardziej wartościowym.

Nie jest właściwe posługiwanie się terminem „rektangularny” – co prawda po raz pierwszy doktorantka napisała: „kolumny uporządkowane są w sieć.....prostokątną” i dopiero w nawiasie „rektangularną”, niestety później używa jedynie terminu „rektangularna”. W języku polskim układy i co za tym sieci przestrzenne są jednak prostokątne względnie „ortogonalne”, ale nigdy „rektangularne”. Niewłaściwe jest posługiwanie się terminem „kubiczny” (strona 18, 8 wiersz od dołu) zamiast „regularny”. Krystalografia – nauka o kryształach i symetrii, która wyrosła z mineralogii, ma w Polsce bardzo długą tradycję sięgającą przełomu XIX i XX wieku i stąd ma dobrze utrwaloną terminologię polskojęzyczną. Nie jest więc uzasadnione użycie terminów obcojęzycznych. Podobnie ma się sprawa ze stosowaniem sformułowania „molekuła, molekularny” zamiast „cząsteczka, cząsteczkowy”. Tutaj autorka wyraźnie nadużywa pierwszego sformułowania ok. 10 razy częściej niż drugiego. Nie chodzi mi tutaj o całkowite unikanie terminów obcojęzycznych i tworzenie polskich neologizmów. Często – praca ta dostarcza wiele takich przykładów – polskojęzyczne terminy nie istnieją i po prostu byłyby sztuczne np. „faza smektyczna”, „faza nematyczna” itp. Kolejna uwaga: niezwykle częstym ostatnio błędem (również, a może przede wszystkim w środkach przekazu) jest nierozróżnianie obiektów policzalnych i niepoliczalnych. Otóż dla obiektów policzalnych właściwym jest używanie określenia liczba, zaś w przypadku niepoliczalnych ilość. Sugeruję, aby doktorantka w przyszłości starała się tego pilnować - w końcu stopień doktora nauk chemicznych do czegoś zobowiązuje.

Wątpliwości językowe: W rozdziale 2 paragraf 2.1 zatytułowany jest „Dyskoidalne ciekłe kryształy” a potem w tekście pojawiają się sformułowania „molekuły dysko-podobne” (strona 4, wiersz 6), a również „molekuły dyskotyczne” (strona 4, wiersz 11 od dołu, jak i w wielu miejscach dalszego tekstu). Podejrzewam, że wynika to ze sformułowań angielskojęzycznych stosowanych w literaturze. Jednak wydaje mi się, że w szczególności „dyskotyczny” brzmi niezbyt dobrze – chyba lepiej brzmi „dyskoidalny”.

Na stronie 13 w 2 wierszu od dołu pojawia się słowo „transmitowanych” – czy aby nie ma odpowiedniego słowa polskiego?

W trakcie czytania pracy zacząłem mieć wątpliwości, czy czegoś nie przeoczyłem: autorka otrzymała olbrzymią liczbę różnych kompleksów niklu – w sumie chyba 57, różniących się ligandami, ale nie tylko. Szukałem wytłumaczenia systemu klasyfikacji i podziału na klasy – oznaczenia rzymskie od I do X, ale nie znalazłem. W niektórych wypadkach – np. w przypadkach V, VI i VII (różne ligandy symetryczne) sprawa jest oczywista, w innych nie jest to już tak jasne.

Błędy w edycji:

Na stronie 9 wkraść się po raz pierwszy błąd mający konsekwencje dla dalszego ciągu pracy. W tekście pojawiły się w nawiasach oznaczenia (Rys. 7a) i (Rys. 7b), chociaż powinno być 6a i 6b. Na stronie 10 jest bowiem Rysunek 6 a nie 7. Dalej ten błąd się już po prostu ciągnie: w tekście występują numery o jeden wyższe, a odpowiadają im podpisy nad rysunkami o jeden niższe. Trochę to utrudnia zrozumienie tekstu.

Schemat 3 rozciąga się z konieczności na strony 24 i 25. Jest to niedogodność, bo nie widać całości schematu. Jednak ogląd mogłoby ułatwić powtórzenie legendy specyfikującej podstawniki R1-R5 również na stronie 24, na co pozostaje dostatecznie dużo miejsca. Mam również uwagę wynikającą prawdopodobnie z mojego wieku, starczej krótkowzroczności itd.: W rozdziale 2 cytowane są rysunki pochodzące z literatury, które są dla mnie całkowicie nieczytelne – np. Rysunek 2, Rysunek 4, Rysunek 6, Rysunek 10, Rysunek 13, Rysunek 15. Biorąc w szczególności pozostawione na stronach dolne marginesy można było rysunki nieco powiększyć z zyskiem dla ich czytelności.

Podaję, że podanie przez autorkę w tekście na str. 19 w opisie kalorymetrii skaningowej jednostki entalpii przejścia jako J/g^{-1} jest jedynie błędem typograficznym i powinno być albo J/g lub $J \cdot g^{-1}$.

„Literówki, błędy interpunkcyjne”: nie będę wymieniał wszystkich literówek, braków przecinków i „czeskich błędów”. Jest ich niestety sporo – np. na stronie 23 zamiast 1,3-dialkilobarbiturowego jest 1,3- dialikolobarbiturowego, na stronie 20 w wierszu 16 jest niskokatowych zamiast niskokątowych. Podobnie w wierszu 2 od dołu na tej stronie jest kata zamiast kąta. W wierszach 16 i 2 od dołu brakuje ponadto kropek na końcu zdań, na stronie 26 w wierszu 20 powinna być cyfra rzymska I a nie arabska 1 itp.

Pomijając te uwagi krytyczne, całość pracy jest napisana dobrze po polsku. Cel pracy stawiany przez panią mgr Paulinę Krzyczkowską jest zarysowany jasno, wprowadzenie

w zagadnienie świadczy o kompetencji autorki, a cytowana literatura fachowa obejmująca 155 pozycji jest dobrze dobrana. Autorka udowodniła duży wpływ momentu dipolowego w płaszczyźnie cząsteczki liganda na stabilność faz ciekłokrystalicznych. Świadczyło o tym porównanie faz tworzonych przez symetryczne i niesymetryczne ligandy, jak również zwiększenie momentów dipolowych - poprzez wprowadzenie siarki - dodatkowo stabilizujące mezofazę. Modyfikacja sztywności i płaskości cząsteczek poprzez wprowadzenie grup mostkowych stabilizowała fazę kolumnową, zaś zakłócenie płaskości rdzenia poprzez oddziaływania steryczne podstawników alkilowych prowadziło do destabilizacji faz. Wszystkie modyfikacje strukturalne ligandów i ich funkcjonalizacja świadczą o celowości wprowadzanych zmian i konsekwentnym dążeniu do założonego celu.

Generalnie praca doktorska pani mgr Pauliny Krzyczkowskiej jest dobrze zaprojektowana i zawiera niezwykle bogaty materiał doświadczalny. Idea pracy jest czytelna a przesłanki skłaniające do podjęcia badań całkowicie uzasadnione. Autorka pokazała dużą inwencję badawczą. Opanowała techniki z pogranicza chemii organicznej i fizykochemii. Większość wyników została opublikowana w wysokopunktowanych czasopismach (IF 1.9, 0.5, 5.0 i 2.2).

W konkluzji niniejszej recenzji stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska spełnia całkowicie wymogi stawiane pracom doktorskim i dlatego wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie pani mgr Pauliny Krzyczkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mając na względzie imponujący (jak na tak młodą osobę) dorobek publikacyjny Autorki i wysoki poziom zaprezentowanej rozprawy doktorskiej zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o rozważenie wyróżnienia jej pracy doktorskiej.

