

dr hab. Jacek Wójcik
Instytut Biochemii i Biofizyki PAN
ul. Pawińskiego 5a
02-106 Warszawa

Warszawa, 03.09.2019

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Anny Zep
p.t. „Synteza i fizykochemia ciekłych kryształów zawierających ugrupowania steroidowe, azobenzenowe, N-benzylidenoanilinowe i bifenylowe oraz ich zastosowanie do modyfikacji powierzchni nanocząstek złota i srebra”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Rafała Sicińskiego oraz prof. dr. hab. Pawła Kuleszy

Na początku rozprawy Doktorantka określiła jej cel nadrzędny oraz cele pośrednie. Rozprawa składa się z trzech części oraz Podsumowania i Załącznika.

W pierwszej części rozprawy zatytułowanej **Przegląd Literatury** Autorka przedstawiła zarys obecnego stanu wiedzy w zakresie badań materiałów ciekłokrystalicznych z uwzględnieniem powiązania między budową molekularną stosowanych związków a ich zdolnością do tworzenia różnych faz ciekłokrystalicznych. Doktorantka omówiła w szczególności efekty wynikające z wprowadzenia grup chiralnych oraz grup foto-aktywnych. A także omówiła nanostruktury hybrydowe. Czyli zagadnienia ściśle łączące się z jej badaniami własnymi. W tej części omówiła też ~~zostały~~ możliwości aplikacji materiałów ciekłokrystalicznych wynikające z ich właściwości fazowych. Bibliografia tej części pracy obejmuje łącznie 114 pozycji, przy czym ponad 50% cytowanej literatury pochodzi z okresu ostatnich dwóch dekad. AW

Druga część rozprawy, nosząca tytuł **Metody Badań**, zawiera opis szerokiego wachlarza zastosowanych przez Doktorantkę metod badawczych i warunki przeprowadzonych doświadczeń. Opis ten jest dosyć lakoniczny.

W trzeciej części najbardziej obszernej stanowiącej 50% tekstu rozprawy, o tytule **Badania Własne**, Doktorantka przedstawiła opis wyników otrzymanych przez siebie dla kilku grup związków tworzących ciekłe kryształy termotropowe oraz przeprowadziła dyskusję tych wyników i wyciągnęła wnioski. JW

Pierwsza grupa badanych przez Doktorantkę układów to żele trzech achiralnych dimerów (oznaczonych symbolem BP-n) tworzące ciekłokrystaliczne fazy B₄ i B₄'. Fazy te z punktu widzenia strukturalnego są interesującym przykładem występowania chiralności konformacyjnej związków achiralnych wynikającej z tworzenia helikalnych nanofilamentów. Ciekłokrystaliczne fazy zostały scharakteryzowane za pomocą X-ray, ESC, SEM i AFM.

Druga grupa badanych związków to dziewięć homologicznych achiralnych dimerów (o symbolu AB-n). Połączenie w tych związkach układów pierścieni aromatycznych przez wiązania estrowe i łańcuch alifatyczny nadało cząsteczkom podobnie jak w pierwszej serii odpowiedni kształt i elastyczność umożliwiającą tworzenie helisy. W tej serii związków Doktorantka zaobserwowała silny efekt „parzysty-nieparzysty” zależny od liczby grup metylenowych w łączniku. W przypadku związków o nieparzystej liczbie grup metylenowych zaobserwowała unikalne sekwencje temperaturowe faz: faza B₄ powstawała poniżej fazy smektycznej. Obecność dodatkowo wprowadzonych grup azowych pozwalała na wywoływanie przejść fazowych

powodowanych absorpcją promieniowania UV. Właściwość tę obserwowała Doktorantka zarówno dla ciekłych kryształów (B₄-Izo) związków z nieparzystą liczbą grup metylenowych jak i dla ich żeli (żel-zol). Autorka przebadła także właściwości materiałów kompozytowych mieszanin związków serii AB-n z dwoma rozpuszczalnikami mezogenicznymi.

Trzecia grupa związków badanych otrzymanych i badanych przez Doktorantkę to osiem związków homologicznych oznaczonych symbolem Ch-SB-n. Każdy z nich składał się z dwóch części. Jedną z nich był chiralny podstawnik cholesterolowy a drugą achiralny blok aromatyczny zawierający aromatyczny układ iminowy zaopatrzony w łańcuch alkiłowy o zmienianej systematycznie długości. Autorka zaobserwowała silną zależność sekwencji przejść fazowych od długości tego łańcucha. Wszystkie związki wykazały obecność nematycznej fazy chiralnej N*. Przy czym trzy związki o najkrótszych łańcuchach wykazały obecność fazy nematycznej N_{tb}, a pozostałe różnych form fazy smektycznej.

Czwarta grupa związków oznaczonych symbolem Ch-AB-n to siedem związków, w których w części achiralnej w miejsce grupy iminowej Doktorantka wstawiła foto-aktywną jednostkę azobenzonową zakończoną łańcuchami alkoksyłowymi o zmienianej systematycznie długości. W tej serii związek z najkrótszym łańcuchem wykazywał sekwencję faz podobną do pierwszego związku z serii Ch-SB-n. Z pozostałych związków pięć wykazało obecność nematycznej fazy chiralnej N* oraz smektycznej SmA, a dwa z nich tylko tej ostatniej. Ta grupa związków została przez Doktorantkę przebadana najszerzej. Naświetlanie tych związków promieniowaniem UV o długości fali 365 nm prowadziło do odwracalnego topienia fazy ciekłokrystalicznej. Dla całej serii tych związków Doktorantka przeprowadziła pomiary dyfrakcji rentgenowskiej ich monokryształów oraz pomiary foto-izomeryzacji w roztworze chlorku metylenu. Wyniki tych dodatkowych badań pozwoliły potwierdzić strukturę związków i zjawisko izomeryzacji zachodzące w fazie ciekłokrystalicznej. Z dużą precyzją Autorka wykazała zależność grubości warstwy fazy SmA od liczby atomów łańcucha alkoksyłowego. Na bazie otrzymanych wyników Doktorantka zaproponowała strukturę molekularną w tej grupie związków – silnie wygiętą dla tych o łańcuchach krótszych oraz interkalowaną dla związków o łańcuchach dłuższych.

Wreszcie piąta grupa badanych przez Doktorantkę związków to cztery ciekłokrystaliczne nanocząstki hybrydowe z rdzeniem zbudowanym z atomów złota i cztery z rdzeniem z atomów srebra. Ich merkaptanowe promezogeniczne ligandy zawierały foto-aktywną jednostkę azobenzonową z łańcuchem alkoksyłowym o różnej długości. Doktorantka zbadała ich sekwencje fazowe, strukturę fazy lamelarniej oraz oddziaływanie ze światłem UV. Są to pierwsze publikowane układy tego typu.

Podsumowując tę najbardziej rozbudowaną część pracy można stwierdzić, że Doktorantka przedstawiła w dysertacji syntezę pięciu grup związków (łącznie kilkudziesięciu związków) i przebadła je za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej, kalorymetrii różnicowej, nisko- i wysokokątowej proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej skaningowej i transmisyjnej. Dotyczy to również w znacznej części żeli tych związków. Wszystkie układy z wiązaniami dwuazowymi przebadła także za pomocą UV analizując możliwość manipulacji przejściami fazowymi za pomocą tego promieniowania. W jednym przypadku Doktorantka wyhodowała monokryształy całej serii związków i określiła precyzyjnie ich strukturę

przestrzenną w fazie krystalicznej, co stało się punktem wyjścia do sformułowania propozycji tej struktury w fazie ciekłokrystalicznej.

Na zakończenie omówienia części rozprawy omawiającej wyniki wypada mi dodać, że Doktorantka wyraźnie w niej wyodrębniła udział innych osób we właściwych miejscach przywołując ich nazwiska. Brakuje tego tylko w odniesieniu do wyników zamieszczonych w Tabeli 1, która podaje wyniki z pracy nie włączonej w ramy dysertacji. Podobnie w rysunku 38 zabrakło informacji o pochodzeniu danych dla serii związków D-n, chociaż informacja ta podana jest w tekście.

W swoim **Podsumowaniu** Autorka wylicza najważniejsze wyniki otrzymane dla wszystkich badanych serii związków. Nie odnosi się jednak wprost do sformułowanych przez siebie celów pośrednich pracy. Wydaje się, że wyodrębnienie tych celów było zbędne. Należy jednak stwierdzić, że bez wątpienia Doktorantka osiągnęła w zupełności nadrzędny cel pracy.

W **Załączniku** Doktorantka podaje między innymi opisy widm NMR otrzymanych związków serii Ch-SB-n i Ch-AB-n łącznie z przypisaniem sygnałów do poszczególnych jąder. Otrzymanie takich przypisań wymaga wykonania co najmniej dwuwymiarowych widm heterojądrowych oraz użycia oprogramowania umożliwiającego ich analizę. Nigdzie to nie zostało w pracy zasygnalizowane.

Rozprawa jest napisana językiem poprawnym. Chociaż w niektórych opisach Doktorantka nie ustrzegła się błędów stylistycznych oraz sformułowań żargonowych a także nieściśłości. Dostrzegłem następujące drobne błędy:

1. Na stronie 19 pracy w opisie molekuł ciekłych kryształów ugrupowanie COO zostało zaliczone do grupy wiązań wielokrotnych. W kolejnym zdaniu znalazło się tautologiczne stwierdzenie mówiące, że na końcach mezogenu znajdują się grupy terminalne. I dalej, pisząc o wysokości molekuł dyskotycznych Autorka podała, że jest ona mniejsza nie precyzując od czego jest mniejsza. Pojęcie wysokości molekuł również nie jest powszechnie stosowane.
2. Na stronie 26 Doktorantka użyła określenia faza „helioelektryczna” w odniesieniu do chiralnej fazy smektycznej SmC*. Tymczasem cytowane w tym kontekście prace [12] i [13] ze strony 29 nie używają takiego określenia. Trzeba też zauważyć, że w języku polskim słowo „helioelektryczna” jest używane do określenia metody otrzymywania energii elektrycznej przy użyciu ogniw fotoelektrycznych.
przy okazji:
praca [12] zawiera niepełną nazwę czasopisma, powinno być: *Jpn J. Appl. Phys.*,
praca [13] zawiera dwie literówki; powinna mieć postać: J. Hmine, C. Legrand, N. Isaert, H.T. Nguyen, *J. Phys.: Condens. Matter*, (2003) 15, 4671.
3. Związek umieszczony na rysunku 15(b) na stronie 34 chociaż jest T-kształtny to nie jest dimerem, jak podano w podpisie. Zgodnie zresztą z nomenklaturą używana przez innych autorów w polskiej literaturze przedmiotu. W cytowanych przez Autorkę pracach związku tego typu określane są słowem „twin”, dlatego może bardziej odpowiednie byłoby nazywanie ich w języku polskim związkami podwójnymi.

4. Rysunek 19 na stronie 45 przygotowany jest niestarannie, zawiera opisy w języku angielskim oraz nie objaśnioną w pełni symbolikę. Stanowi on skompilowanie na zasadzie kopiuj-wklej kilku rysunków z pracy [3] ze strony 46 bez podania źródła.
5. Część rysunków nie jest dobrze opisana. Np. na rysunku 59 warto by było zaznaczyć grubość warstwy i długość cząsteczki. Rysunek 58 posiada opis skali czytelny dopiero pod lupą. Itp.
6. Zauważyłem, że nie została zacytowana w rozprawie pierwsza praca opisująca fazę B₄ zamieszczona przez grupę H. Takezoe w *J. Mater. Chem.*, 7, 1307 (1997). Choć była ona cytowana w załączonej pracy Doktorantki z *Chem. Commun.* z 2013 roku jako pozycja 13.
7. W pierwszych dwóch załączonych do dysertacji pracach widma NMR mierzono na spektrometrach na spektrometrze 500 MHz, w czwartej i piątej pracy na spektrometrze 400 MHz, tymczasem w rozprawie Autorka wszędzie podaje konsekwentnie tylko 400 MHz.
8. Na stronie 49 Autorka określa sygnał przy 7,27 ppm obecny w widmie protonowym NMR chloroformu jako zanieczyszczenie podczas gdy jest sygnał resztkowy.
9. Na stronie 72 Autorka napisała: „W izotropowym rozpuszczalniku włókna w kształcie tubuli zatrzymują cząsteczki rozpuszczalnika tworząc stan żelu.” Należałoby dodać coś więcej o sposobie tego „zatrzymywania”.
10. W podpisie pod rysunkiem 57 powinno być „liczba atomów” a nie „ilość atomów” (tak się przyjmuje dla policzalnych); na stronie 95 Doktorantka użyła zwrotu „przywrócenie postaci *trans*-cząsteczkowej” a powinno być „przywrócenie konfiguracji *trans*”; na stronie 109 pojawiło się wyrażenie „przeważająca większość”.
11. Przy okazji dyskusji o wpływie momentów dipolowych oraz topologii cząsteczek na stabilność faz ciekłokrystalicznych (strony 110 - 111) Autorka używa żargonowego określenia „proste oddziaływania dipolowe”. Na kolejnej stronie użyła niezrozumiałego stwierdzenia o zależności momentów dipolowych jednostek azobenzenowych od wielkości molekuł w omawianej serii związków.
12. Podawanie obliczonych metodami pół-empirycznymi wartości momentów dipolowych i energii z dokładnością do trzeciego miejsca dziesiętnego nie ma fizycznego sensu.

Podsumowując:

Tematyka pracy związana jest z badaniami związków mezogenicznych oraz funkcjonalizacją powierzchni nanocząstek nieorganicznych prowadzonymi od trzech dekad na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Przedstawiona praca wykonana została w ramach trzech projektów grantowych. Przynajmniej w jednym z nich Doktorantka pełniła funkcję kierownika.

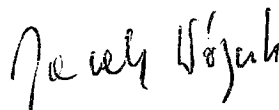
Duże uznanie budzi samodzielność Doktorantki, która dla osiągnięcia nadrzędnego celu zaprojektowała i zsyntetyzowała kilka grup związków, które następnie przebadła za pomocą całego wachlarza metod, których wybór należy uznać za trafny. Uznanie budzi też fakt, że znakomitą część tych badań Doktorantka również wykonała samodzielnie. Prezentowane przez Doktorantkę kompleksowe podejście do badań daje szansę na zrozumienie związku pomiędzy

strukturą molekularną i własnościami faz ciekłokrystalicznych a w konsekwencji projektowanie nowych układów o oczekiwanych własnościach.

Można co prawda stwierdzić, że sama rozprawa nie została skomponowana w jednolitej i łatwo czytelnej formie. Stanowi raczej omówienie załączonych prac. Trzeba natomiast bardzo wysoko ocenić wybór tematu rozprawy, który wpisuje się w jeden z najistotniejszych kierunków, w którym podążają dzisiaj badania chemików. Świadczy o tym fakt, że na podstawie opisanych w rozprawie badań powstało pięć publikacji zamieszczonych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o wysokim i bardzo wysokim indeksie cytowania. Prace te są obficie cytowane, co oznacza, że mają one istotną wagę oraz zawierają liczące się elementy nowości. Należy także zaznaczyć, że w czterech pracach Doktorantka jest pierwszym autorem.

Uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi merytoryczne i formalne stawiane pracom doktorskim, dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Anny Zep do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę ważność poruszanej tematyki, sposób podejścia do zagadnienia przez Autorkę, zakres włożonej przez Nią pracy i osiągnięcie pozytywnych wyników wnoszę o wyróżnienie pracy.

Jacek Wójcik



dr hab. Jacek Wójcik
Instytut Biochemii i Biofizyki PAN
ul. Pawińskiego 5a
02-106 Warszawa

Warszawa, 03.09.2019

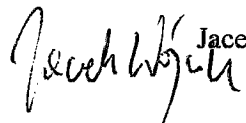
Szanowny Pan
Prof. dr hab. Zbigniew Czarnocki
Przewodniczący Komisji ds. Przewodu
Wydział Chemii UW
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr Anny Zep zatytułowanej „Synteza i fizykochemia ciekłych kryształów zawierających ugrupowania steroidowe, azobenzenowe, N-benzylidenoanilinowe i bifenylowe oraz ich zastosowanie do modyfikacji powierzchni nanocząstek złota i srebra” niniejszym wnoszę o jej wyróżnienie.

Uzasadnienie:

1. Wyniki przedstawionej pracy zostały już opublikowane w pięciu czasopismach z listy filadelfijskiej o wysokim i bardzo wysokim indeksie cytowania.
2. Cztery spośród tych prac są obficie cytowane, co potwierdza ich wagę. Piąta praca została opublikowana w ostatnim czasie.
3. Autorka rozprawy czterokrotnie występuje w tych pracach jako pierwszy autor.
4. Doktorantka wykazała się imponującą samodzielnością przy wykonywaniu tych prac. Projektowała związki, syntetyzowała je monitorując poszczególne etapy syntezy i finalne produkty za pomocą spektroskopii NMR. Przeprowadziła większość badań struktur ciekłokrystalicznych za pomocą wielu metod.

Biorąc pod uwagę ważność przedstawionej tematyki oraz stopień zaangażowania Autorki wnoszę jak wyżej.

 Jacek Wójcik