



Wojskowa
Akademia
Techniczna



płk dr hab. inż. Przemysław Kula, prof. WAT

Warszawa, dn. 17.02.2021 r.

Kierownik Zakładu Chemii

Wydział Nowych Technologii i Chemii

Wojskowa Akademia Techniczna

E-mail: przemyslaw.kula@wat.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr Sylwii Ciastek-Iskrzyckiej

p.t. „6-Oksowerdazyl jako element strukturalny molekuł ciekłokrystalicznych”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska wykonana została w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Łódzkiego, pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Piotra Kaszyńskiego, jako monotematyczny cykl publikacji z komentarzem.

Minęła zaledwie dekada, od zaprezentowania wyników swoich badań nad estrami cholesterolu na spotkaniu Wiedeńskiego Towarzystwa Chemicznego przez Friedricha Reinitzera, które później w roku 1904, dzięki celnej ocenie Otto Lehmana zostały nazwane ciekłymi kryształami, do okresu kiedy amerykański chemik ukraińskiego pochodzenia Mojżesz Gomberg otrzymał pierwszy wolny, względnie stabilny, rodnik trytylowy. Dalej oba obszary, rozwijały się przez wiele dekad niezależnie, aby po niecałym wieku połączyć swoje potencjały – paramagnetyczne właściwości rodników oraz samo-porządkujące właściwości ciekłych kryształów. Wskazanej tematyki dotyczy recenzowana praca, której inicjator prof. Piotr Kaszyński oraz jego pionierskie

prace i doświadczenie, dotyczące mezomorficznych wolnych rodników, umożliwiły zaproponowanie 6-oksowerdazyli jako centralnej jednostki strukturalnej, wokół której „kręci się ciekłokrystaliczna karuzela” poszukiwań nowych materiałów o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych.

Podejście, zaproponowane przez Autorkę, jest zgoła odmienne od konwencjonalnego postępowania przyjętego w typowych poszukiwaniach molekularnych, materiałów mezomorficznych, gdzie najczęściej kluczowe są poszukiwania materiałów o żądanych właściwościach, w obrębie wybranej mezofazy lub rodzaju anizotropowego kształtu cząsteczki. Strategia przyjęta i zrealizowana w ocenianej pracy, zakładała wykorzystanie uniwersalnego elementu strukturalnego, 6-oksowerdazyli, którego szeroki potencjał do funkcjonalizacji w pozycjach N(1), C(3) oraz N(5), umożliwił zaprojektowanie szeregu nowych klas związków o szerokiej zmienności anizotropowego kształtu, poczynając od struktur zgięto-rdzeniowych i dyskopodobnych do wielołańcuchowych zgięto-rdzeniowych oraz dyskopodobnych mezogenów dirodnikowych. Takie podejście, choć początkowo wydawało mi się nienaturalne – z punktu widzenia złożoności mezomorfizmu otrzymanych związków, wydaje się być bardzo właściwym z punktu widzenia spójnej strategii syntetycznej. Dając tym samym możliwość, realizacji poszukiwań korelacji molekularnych, w bardzo szerokim spektrum struktur mezogennych. Dlatego na wstępie recenzji chciałbym podkreślić dużą wartość tego nieszablonowego podejścia, w którym spójna strategia syntetyczna daje początek wielu rodzinom materiałów mezomorficznych.

W dalszej części będę odnosił się równolegle do kolejnych części komentarzowej oraz publikacyjnej, jako spójnej całości przedstawionej do oceny. W części literaturowej (rozdział 4), która wprowadza w tematykę badawczą, dobór poszczególnych obszarów jest właściwy. Główną uwagę mam do podrozdziału 4.2.3, w którym wprowadzana jest tematyka rodników 6-oksowerdazyliowych. Zaproponowane w części komentarzowej lakoniczne odniesienie do źródłowego „starszego kuzyna” - rodnika werdazyliowego, powinno być ujęte szerzej, wskazując i wyjaśniając drogę od układu werdazyliowego do 6-oksowerdazyliowego oraz porównując ich właściwości i stabilność, konkludując tym samym wybór tego ostatniego jako centrum podjętej pracy. Ta uwaga odnosi się wyłącznie do części komentarzowej, dlatego że w publikacjach, zazwyczaj nie ujmuje się tak szeroko tła badawczego. Dodatkowo, moim zdaniem, winny znaleźć się w tej części pracy, odniesienia do innych rodnikowych analogów werdazyliowych, 3- i 6-

fosfawerdazyli oraz boroorganicznego analogu opracowanego przez Hicksa i współpracowników w 2007 roku.

Przechodząc do pierwszej z zestawu, publikacji naukowej D-2, która dotyczy syntezy, ważkich z punktu widzenia procesu nano-segregacji, produktów – kwasów 4-(ω -perfluoroalkiloalkil-1-oksy)benzoesowych oraz ich estrowych pochodnych. Kluczowych bloków budulcowych indukujących smektogenność oraz inne rodzaje mezofaz wymagających silnej segregacji. Wspomnianą kluczowość tej pracy wyraźnie widać w największej liczbie cytowań, które pochodzą z szerokiego spektrum tematycznego, ukazując uniwersalność częściowo fluorowanej alifatyki w promowaniu specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych. Uważam ją za kluczowe otwarcie, choć myślę, że było ono rozwijane równolegle do badań opisanych w pracy D-3, w której badane były dwie ścieżki niefluorowana oraz fluorowana, serie 1 i 2 odpowiednio. Moja główna uwaga dotycząca pracy D-2, jest związana z doбором długości metylenowej grupy oddzielającej, parametr n , który w tej pracy był zawsze parzysty. Z mojego doświadczenia właśnie parzystość tego elementu jest kluczowa z punktu widzenia typu generowanych faz mezomorficznych. Uważam, że dobór wyłącznie parzystych długości ($n=4; 6; 8$) ograniczył różnorodność polimorfizmu, zarówno badanych w tej pracy kwasów benzoowych oraz ich metylowych estrów oraz co ważniejsze, późniejszych pochodnych 6-oksowerdazoli z kolejnych prac D-3 do D-6. Największa zmienność fazowa, indukowana przez częściowe fluorowanie łańcucha, występuje w obszarze od łącznika propylowego do heksylowego ($n=3$ do $n=6$), z tym że dla łączników nieparzystych promowane są fazy antykliniczne natomiast dla parzystych synkliniczne, w przypadku prętopodobnego kształtu molekuł. Również analiza zmienności fazowej, modnych ostatnio, bimezogenów z serii CBnCB wskazuje na unikalne właściwości nieparzystych łączników.

Kolejne dwie publikacje D-3 oraz D-4, ze względu na komplementarność przedstawionych badań, pozwolę sobie ocenić łącznie. Zrealizowana koncepcja jest bardzo spójna i elegancka. Autorka początkowo analizuje wpływ rodzaju terminalnych łańcuchów oraz typu wierzchołkowej grupy w pozycji C-3 dla zgięto-rdzeniowego izomeru 1,5 6-oksowerdazyli, by następnie zaproponować izomeryczne analogi w których pierścień 6-oksowerdazyliowy umiejscowiony był pozycjami 1,3 do układu symetrycznie ułożonych ramion. Opracowana strategia syntetyczna, konieczna do otrzymania szeregu związków z serii 1,3 oraz 1,5 podstawionych pochodnych

6-oksowerdazyli, jest typowym przykładem planowej inżynierii molekularnej. Wyczerpująca charakteryzacja otrzymanych związków oraz poprawna analiza otrzymanych wyników, doprowadziła Autorkę do zdefiniowania konkretnych korelacji molekularnych, wykorzystanych w dalszych pracach, koncentrujących się na znacznie bardziej złożonych układach molekularnych niż symetryczne zgięto-rdzeniowe struktury przedstawione w dalszych częściach recenzowanej rozprawy. Uzyskane wyniki, pozwoliły Autorce na wskazanie optymalnych dla jednostki 6-oksowerdazyli kierunków rozbudowy rdzenia molekularnego.

Chlebem powszednim każdego naukowca, a zwłaszcza chemika-syntetyka zajmującego się projektowaniem i otrzymywaniem nowych mezogenów, są ślepe zaułki, słowo niepowodzenia jest zbyt mocne i nie oddaje istoty rzeczy. Znalezienie się w nich, uświadamia nam, że granica pomiędzy naszymi przewidywaniami a rzeczywistością jest bardzo często twarda i bezlitosna. Opisane w publikacji D-5, wielołańcuchowe zgięto-rdzeniowe pochodne 6-oksowerdazyli, są takim właśnie zaułkiem. Otrzymane pochodne nie wykazywały żadnych właściwości mezomorficznych, pomimo podejmowanych prób korekcji budowy molekularnej przez modyfikację podstawnika wierzchołkowego w pozycji C-3. Uważam, że Autorka znalazła optymalny balans pomiędzy kontynuowaniem poszukiwań kolejnych modyfikacji a przeniesieniem swojej uwagi naukowej na inne bardziej perspektywiczne obszary pochodnych 6-oksowerdazyli.

Kolejny wątek badawczy, związany z pozyskaniem projektu badawczego Narodowego Centrum Nauki, w ramach którego Autorka podjęła się opracowania jonowych paramagnetycznych materiałów ciekłokrystalicznych z rodziny 6-oksowerdazyli oraz 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazynylu. Wprowadzenie jonowego bloku budulcowego, wymusiło asymetryzację podstawienia rodnicowych jednostek centralnych, a tym samym opracowanie selektywnego odbezpieczenia dibenzylowej pochodnej oraz syntezy hydroksy-benzylowej pochodnej triazynylowej. W wyniku czego, udało się otrzymać pierwsze jonowe paramagnetyczne smektogeny.

Jako ostatni wątek recenzowanej rozprawy przedstawiono próbę otrzymania dirodnicowych pochodnych bis 6-oksowerdazyliowych, w dwóch konfiguracjach połączenia przez atom węgla C(3) oraz azotu N(1). Jednak znaczne trudności syntetyczne, w których Autorka podejmuje kolejno próby syntezy metodą Milcenta oraz

Neugebauera, nie pozwalają na syntezę i wydzielenie, zaprojektowanych dirodnikowych związków końcowych.

Wysoko oceniam wartość merytoryczną badań wykonanych przez Doktorantkę. Opracowana w ramach rozprawy metoda syntezy rodnikowych mezogenów, bazujących na jednostce 6-oksowerdazylowej, ma szansę zainteresować wiele grup badawczych. Z tym też wiążą się moje dwie uwagi krytyczne, pierwsza związana jest z brakiem próby przeskalowania syntezy kilku wybranych, najbardziej perspektywicznych mezogenów, ze skali subgramowych do multigramowych, co pozwoliłoby na wstępną weryfikację procesu syntezy i oczyszczania materiałów w skali umożliwiającej zastosowanie otrzymanych związków. Kolejna uwaga dotyczy braku wykazania, podjęcia próby zastosowania otrzymanych związków. Być może takowe próby były podejmowane, jednak nie zostały wykazane w dorobku Kandydatki. Uważam, że tak interesujące materiały paramagnetyczne, zasługują na podjęcie wymiernych prób weryfikacji ich użytecznego charakteru, co w znaczący sposób przełożyłoby się na sprzężenie zwrotne, które zawsze występuje w przypadku zastosowania nowych materiałów mezogennych, pozwalając na celniejsze projektowanie nowych mezogenów w przyszłości.

Reasumując uważam że mgr Sylwia Ciastek-Iskrzycka przedłożyła oryginalną i interesującą rozprawę doktorską. Z całym przekonaniem stwierdzam, że jest dobrze ukształtowanym chemikiem syntetykiem przygotowanym do prowadzenia badań naukowych. Temat podjęty przez Doktorantkę jest atrakcyjny z punktu widzenia naukowego. Świadczy o tym opublikowanie wyników uzyskanych podczas realizacji rozprawy w sześciu publikacjach, w tym jednej o charakterze monograficznym. W większości z nich Doktorantka jest pierwszym Autorem, co podkreśla samodzielność prowadzonych badań. Dodatkowym elementem potwierdzającym aktualność podjętych badań jest zdobycie i zrealizowanie projektów badawczych, w których Autorka była wykonawcą (dwa projekty Opus NCN) oraz kierownikiem projektu (Preludium, NCN).

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (z późn. zm., Dz. U. 1789 z 27 września 2017 roku), w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu

przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. poz. 261 z dnia 30 stycznia 2018 roku), dlatego też wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii UŁ, o dopuszczenie mgr Sylwii Ciastek-Iskrzyckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wykonano w 2 egzemplarzach

Egz. nr 1 – UŁ Wydział Chemiczny

Egz. nr 2 - a/a

Sporządził i wykonał: - PK

☎ tel. 261-83-98-73, e-mail: przemyslaw.kula@wat.edu.pl