

mgr Anna Zep

Warszawa, 6.09.2019 r.

Pracownia Stereokontrolowanej

Syntezy Organicznej

Wydział Chemii

Uniwersytetu Warszawskiego

### **Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:**

„Synteza i fizykochemia ciekłych kryształów, zawierających ugrupowania steroidowe, azobenzenowe, *N*-benzylidenoanilinowe i bifenylowe oraz ich zastosowanie do modyfikacji powierzchni nanocząstek złota i srebra”

Promotorzy: Prof. dr hab. Rafał Siciński, Prof. dr hab. Paweł Kulesza

W niniejszej pracy opisane zostały wyniki badań dotyczące syntezy oraz badań strukturalnych i właściwości fizykochemicznych związków ciekłokrystalicznych oraz hybrydowych nanocząstek złota i srebra.

W pierwszej części rozprawy przedstawione zostały podstawy teoretyczne oraz dotychczasowy stan wiedzy w zakresie badań nad materiałami ciekłokrystalicznymi. Opisane zostały podstawowe rodzaje faz ciekłokrystalicznych (w tym struktury tworzone przez molekuły chiralne oraz mezogeniczne dimery), przedstawiony został wpływ właściwości fazowych na aplikacyjność materiałów ciekłokrystalicznych, opisane zostały również właściwości ciekłokrystalicznych nanomateriałów hybrydowych.

W drugiej części pracy zamieszczony został wykaz używanej w czasie badań aparatury, opisane zostały również zastosowane metody badawcze oraz warunki doświadczalne.

W kolejnej części pracy omówione zostały otrzymane wyniki. Przebadane zostały cztery nowe serie dimerów mezogenicznych, które oprócz typowych faz ciekłokrystalicznych (występowanie faz nematycznych i smektycznych) charakteryzowały się również pewnymi niewystępującymi powszechnie cechami.

Serie symetrycznych dimerów, zbudowanych z jednostek bifenylowych oraz azobenzenowych, wykazały ciekłokrystaliczną fazę B<sub>4</sub>, która wcześniej obserwowana była głównie dla ciekłych kryształów o kształcie bananowym. Faza ta wykazuje zdolność tworzenia żeli fizycznych dla różnych rozpuszczalników organicznych. Zbudowana jest z chiralnych nanofilamentów o kształcie „tubuli” lub „skręconych wstążek”.

Seria niesymetrycznych dimerów, zbudowanych z chiralnej jednostki cholesterolowej oraz ugrupowania *N*-benzylidenoanilinowego, wykazała przejście pomiędzy fazą nematyka chiralnego, a fazą nematyka *twist-bend*. Otrzymanie związku wykazującego fazę nematyczną *twist-bend* stabilną w temperaturze pokojowej pozwoliło na przeprowadzenie badań metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Przeprowadzone badania dowiodły, że fazy N<sub>tb</sub> tworzone zarówno przez molekuly chiralne, jak i achiralne, są fazami identycznymi termodynamicznie, tak jak fazy nematyczna (N) i cholesteryczna (N\*).

Seria homologiczna niesymetrycznych, foto-aktywnych dimerów mezogenicznych, zbudowanych z chiralnej jednostki cholesterolowej oraz jednostki azobenzenowej, wykazała fazę nematyczną chiralną (N\*), fazę nematyczną typu *twist-bend* oraz fazę smektyczną A. Dla sześciu materiałów z tej serii uzyskane zostały struktury krystaliczne rzucające nowe światło na możliwe konformacje molekularne oraz rozmieszczenie cząsteczek w fazie ciekłokrystalicznej. Wykazano, że oprócz modelu struktury interkalowanej należy również zwrócić uwagę na model molekuł o silnie wygiętym kształcie.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano również ciekłokrystaliczne nanocząstki hybrydowe zbudowane z metalicznego rdzenia (złoto oraz srebro) i przyłączonych kowalencyjnie molekuł ciekłokrystalicznych z foto-aktywnymi ugrupowaniami azowymi. Dla otrzymanych materiałów możliwe są zmiany w strukturze ciekłokrystalicznej zachodzące pod wpływem światła. Okazało się, że pochodne azowe przyłączone do powierzchni nanocząstek wykazują różną kinetykę izomeryzacji *trans-cis* w porównaniu z wolnymi ligandami. Konformacja *cis* wolnych ligandów w roztworze jest stabilna przez wiele godzin, podczas gdy izomeryzacja formy *cis* do formy *trans* dla molekuł przyłączonych do powierzchni nanocząstek zachodzi w kilka minut. Ze względu na zatłoczone środowisko, ligandy azowe przyłączone do powierzchni metalu zachowują się tak, jakby znajdowały się w fazie skondensowanej.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań zostały opublikowane w pięciu pracach:

1. Anna Zep, Mirosław Salamończyk, Natasa Vaupotic, Damian Pocięcha, Ewa Górecka, *Chem. Commun.*, **49**, 3119-3121 (2013).
2. Anna Zep, Kaja Sitkowska, Damian Pocięcha, Ewa Górecka, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 2323-2327 (2014).
3. Anna Zep, Michał M. Wójcik, Wiktor Lewandowski, Kaja Sitkowska, Aleksander Promiński, Józef Mieczkowski, Damian Pocięcha, Ewa Górecka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 13725-13728 (2014).
4. Ewa Górecka, Nataša Vaupotič, Anna Zep, Damian Pocięcha, Jun Yoshioka, Jun Yamamoto, Hideo Takezoe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 10155-10159 (2015).
5. Anna Zep, Kamila Pruszkowska, Łukasz Dobrzycki, Katarzyna Sęktas, Piotr Szałański, Paulina H. Marek, Michał K. Cyrański, Rafał R. Siciński, *CrystEngComm*, **21**, 2779-2789 (2019).