

Warszawa, 5 września 2019r.

Prof. dr hab. Adam Krówczyński
Pracownia Fizykochemii
Dielektryków i Magnetyków
Wydział Chemii UW

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Zep pt.: „Synteza i fizykochemia ciekłych kryształów zawierających ugrupowania steroidowe, azobenzenowe, N-benzylidenoanilinowe i bifenylowe oraz ich zastosowanie do modyfikacji powierzchni nanocząstek złota i srebra”

Mezogeny – ze względu na ich właściwości elektrooptyczne bądź termooptyczne – znajdują bardzo rozległe zastosowanie w konstrukcji różnego rodzaju wyświetlaczy i wskaźników temperatury.

Stosowane w tych celach mezogeny są przeważnie jednordzeniowe tj. złożone ze sztywnego rdzenia, do którego przyłączone są jeden lub dwa terminalne podstawniki łańcuchowe. Gdy dwa rdzenie (jednakowe lub różne) są połączone wspólnym mostkiem łańcuchowym tworzą one dimer mezogeniczny o innych właściwościach niż odpowiadające im monomery.

Syntezy nowych dimerów i badanie ich właściwości są obecnie bardzo aktualne; są one też przedmiotem pracy doktorskiej Pani mgr Anny Zep; rdzenie mezogeniczne opisanych w rozprawie dimerów są przedstawione w tytule rozprawy. Odrębnym przedmiotem tej pracy jest synteza tiolowych związków promezogenicznych z wymienionym w tytule ugrupowaniem azobenzenowym, przyłączenie ich do nanocząstek srebra i złota w celu wytworzenia materiałów hybrydowych oraz zbadanie ich właściwości.

Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów. W pierwszym przedstawiony jest wspomniany już cel pracy, rozdział drugi stanowi bardzo szczegółowy przegląd literaturowy na temat fizykochemii ciekłych kryształów ze szczególnym uwzględnieniem dimerów mezogenicznych, dla których niekiedy występuje szczególny rodzaj fazy nematycznej *twist-bend*, jak też nanocząstek hybrydowych. Jest to zdecydowanie współczesna literatura ostatnich kilkunastu lat.

W rozdziale trzecim Doktorantka wymieniła stosowane przez Nią metody badawcze tj. mikroskopia polaryzacyjna, kalorymetria, rentgenografia – zarówno dla wszystkich otrzymanych związków w fazie ciekłokrystalicznej, jak również w fazie krystalicznej dla tych, dla których uzyskanie monokryształów było możliwe. Do badania powierzchni uzyskanych preparatów stosowana była skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Struktury otrzymanych związków zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii ^1H NMR i ^{13}C NMR.

Rozdział czwarty stanowi opis badań własnych; składa się on z czterech podrozdziałów. W trzech pierwszych są opisane syntezy i badania fizykochemiczne odrębnych grup dimerów mezogenicznych; w czwartym – ciekłokrystalicznych materiałów hybrydowych. Rozdział piąty zawiera podsumowanie wyników, szósty przedstawia dane krystalograficzne dla uzyskanych kryształów, przepisy preparatywne oraz dane spektroskopowe otrzymanych związków.

Podstawą recenzji niniejszej rozprawy są wyniki badań własnych przedstawionych w rozdziale czwartym. Pierwszy jego podrozdział zawiera opis syntezy i właściwości

symetrycznych dimerów mezogenicznych. Doktorantka otrzymała ich dwie serie. Są to estry kwasów alkanodikarboksylowych z 4-decyloksy-4'-hydroksybifenolem oraz z 4-decyloksy-4'-hydroksyazobenzenem. Związki pierwszej serii były już opisane w literaturze; zostały one jednak dla dalszych badań otrzymane przez Doktorantkę nieco inną metodą, wyłącznie z kwasów o nieparzystej liczbie grup metylenowych (3, 7 i 9) oraz ponownie scharakteryzowane za pomocą widm ^1H NMR. Mezogeny te – mimo braku sztywnego, zgiętego rdzenia - wykazywały fazy bananowe B_4 i B_4' ; ostatnia z tych faz jest trwała w temperaturze pokojowej, co daje możliwość ewentualnych zastosowań praktycznych.

Związki o tych fazach są dobrymi żelatorami dla rozpuszczalników organicznych. Badając strukturę tych żeli metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, jak też powierzchnię fazy B_4 w czystym materiale metodą mikroskopii sił atomowych Doktorantka potwierdziła uporządkowanie cząsteczek w tej fazie w formie helikoidalnych włókien: nanotubul dla żelu oraz wstążkowych nanofilamentów dla czystego materiału. Same włókna tak uzyskanej fazy nie tworzą żadnej uporządkowanej struktury.

Związki serii drugiej zostały otrzymane i zbadane przez Doktorantkę po raz pierwszy. Zawierają one promezogeniczne ugrupowania azobenzenowe, które pod wpływem światła UV ulegają odwracalnej izomeryzacji *trans-cis*. Są to także estry kwasów alkanodikarboksylowych, w których liczba grup metylenowych zmienia się kolejno od 3 do 11. Dimery parzyste wykazują wyłącznie fazy smektyczne – w jednym przypadku również fazę nematyczną. Dla dimerów nieparzystych, podobnie jak w serii poprzedniej, występują fazy B_4 ; związki te są także dobrymi żelatorami. Fazy te złożone są także z helikoidalnych włókien bez uporządkowanej wzajemnej orientacji. Szczególnym osiągnięciem tej części pracy jest znalezienie sposobu uporządkowania tych włókien za pomocą promieniowania UV. Przy naświetlaniu izomeryzacja *trans-cis* powoduje zanik fazy B_4 ; po zaprzestaniu naświetlania, dzięki izomeryzacji *cis-trans*, następuje odtworzenie tej fazy, przy czym ponownie tworzone włókna są zorientowane prostopadle do powierzchni podłoża, a zatem wzajemnie równoległe.

Materiały złożone z uporządkowanych nanowłókien chiralnych mogą wykazywać bardzo interesujące właściwości: opisana w tej pracy zmiana dwójłomności optycznej jak też ewentualna możliwość selektywnego odbicia światła. Ta właściwość nie została uwzględniona w niniejszej rozprawie; możliwość praktycznego zastosowania tego zjawiska została przedstawiona w najnowszej publikacji z udziałem Doktorantki. Nie byłoby to jednak możliwe bez przedstawionych uprzednio badań.

Kolejne dwa podrozdziały dotyczą syntezy i właściwości dimerów asymetrycznych. W każdym z nich jednym z rdzeni jest estrowy układ cholesterolowy. Dla dimerów opisanych w drugim podrozdziale pozostałe rdzenie są estrami kwasów 4-(4'-alkilofenyloiminometylideno)benzoesowych; opisane zaś w podrozdziale trzecim są estrami kwasów 4-(4'-alkoksyfenyloazo)benzoesowych. Ugrupowania estrowe obu rodzajów połączone są w cząsteczce każdego dimeru łańcuchem złożonym z pięciu grup metylenowych. Ten wybór nie był przypadkowy. Wynikał on z badań Doktorantki w ramach pracy magisterskiej, w której wykazała, że dimery o wymienionych rdzeniach z łącznikiem o nieparzystej liczbie grup metylenowych wykazują oprócz nematyka chiralnego, fazę nematyczną typu *twist-bend*. W tamtej pracy podstawnikiem terminalnym była grupa metylowa; w niniejszej są to podstawniki n-alkilowe zawierające od 2 do 8 grup metylenowych. W tak zaprojektowanej serii istnieje niezwykle bogaty polimorfizm: zależnie od długości podstawnika terminalnego pojawiają się fazy: N^* , N_{tb} , interkalowany SmA oraz dwa rodzaje smektyków modulowanych.

Podrozdział trzeci zawiera opis syntezy i badań analogicznych dimerów, tylko z mezogenicznym rdzeniem azobenzenowym. Mezomorfizm tej grupy związków jest zdecydowanie mniej złożony: obserwowany jest SmA, nematyk chiralny, a tylko w jednym

przypadku faza N_{tb} . Ze względu na obecność grup azowych ich struktury ciekłokrystaliczne mogą być odwracalnie przeprowadzane w ciecz izotropową pod wpływem promieniowania UV. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż Doktorantce udało się otrzymać monokryształy dla sześciu związków badanej serii, dzięki czemu możliwe było określenie ich struktur krystalicznych. W większości badanych dimerów ich kształt jest lekko wygięty. Na tym tle wyjątkowo wyróżnia się struktura związku Ch-AB-3, w której występują molekuly bardzo silnie wygięte. Grubość warstwy smektyka A dla dimerów z krótkimi podstawnikami terminalnymi jest zbliżona do długości całkowicie wygiętej molekuly. Doktorantka zaproponowała, więc dla tej fazy istnienie warstw zbudowanych z silnie wygiętych konformerów o nieznacznej interkalacji łańcuchów terminalnych. Taki sposób organizacji molekularnej nie był dotychczas rozważany w badaniach dimerów ciekłokrystalicznych.

W czwartym podrozdziale została opisana synteza 4 tiolowych związków promezogenicznych - pochodnych azobenzenu, które następnie zostały użyte do uzyskania ciekłokrystalicznych nanocząstek hybrydowych (złota i srebra). Poprzez wprowadzenie fotoaktywnego ugrupowania azowego stały się możliwe zmiany struktury ciekłokrystalicznej z jednoczesnymi zmianami odległości między centrami metalicznymi przy pomocy światła. Dla dotychczas otrzymywanych nanocząstek ciekłokrystalicznych zmiany te zachodziły jedynie poprzez zmiany temperatury.

Syntezy otrzymanych w rozprawie związków wymagały stosowania bardzo licznych i złożonych metod. Dla ich oczyszczania często była stosowana chromatografia kolumnowa. W połączeniu z badaniami fizykochemicznymi powstanie niniejszej rozprawy związane było z ogromnym nakładem pracy.

Do najistotniejszych osiągnięć doktorantki zaliczam:

- 1) Otrzymanie dimerów mezogenicznych z ugrupowaniem azobenzenowym tworzącym fazy B_4 oraz znalezienie sposobu uporządkowania równoległego składających się na te fazy włókien helikoidalnych.
- 2) Otrzymanie i zbadanie chiralnych dimerów tworzących oprócz fazy N^* również fazę N_{tb} , jaką wykazują także pewne dimery achiralne.
- 3) Wykazanie możliwości tworzenia przez cząsteczki dimerów chiralnych zawierających ugrupowanie azowe fazy smektycznej A złożonej z silnie wygiętych konformerów.
- 4) Syntezy nieznanymi dotychczas nanocząstek hybrydowych złota i srebra z fotoaktywnymi ugrupowaniami azowymi.

Osiągnięcia te zostały opublikowane w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania. Należy podkreślić, że opublikowane prace były już wielokrotnie cytowane. Bardzo złożony cel pracy przedstawiony w tytule i w pierwszym rozdziale został więc osiągnięty znakomicie. Opracowanie graficzne i estetyka pracy są również znakomite. Proponuję zatem wyróżnienie tej rozprawy.

Uważam, że praca doktorska mgr Anny Zep spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późniejszymi zmianami. Wnoszę do Rady Wydziału Chemii UW o dopuszczenie Pani mgr Anny Zep do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Warszawa, 5 września 2019r.

Prof. dr hab. Adam Krówczyński
Pracownia Fizykochemii
Dielektryków i Magnetyków
Wydział Chemii UW

Do Rady Wydziału Chemii UW
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Ze względu na przedstawione w niniejszej rozprawie doniosłe osiągnięcia naukowe:

- 1) Otrzymanie dimerów mezogenicznych z ugrupowaniem azobenzenowym tworzącym fazy B_4 oraz znalezienie sposobu uporządkowania równoległego składających się na te fazy włókien helikoidalnych.
- 2) Otrzymanie i zbadanie chiralnych dimerów tworzących oprócz fazy N^* również fazę N_{tb} , jaką wykazują także pewne dimery achiralne.
- 3) Wykazanie możliwości tworzenia przez cząsteczki dimerów chiralnych zawierających ugrupowanie azowe fazy smektycznej A złożonej z silnie wygiętych konformerów.
- 4) Syntezy nieznanych dotychczas nanocząstek hybrydowych złota i srebra z fotoaktywnymi ugrupowaniami azowymi,

które zostały opublikowane w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (w większości publikacji Doktorantka jest pierwszym autorem, a w jednej również korespondencyjnym) oraz wyjątkowo staranną oprawę graficzną wnioskuje o jej wyróżnienie.


Adam Krówczyński