

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Pracownia Syntezy Organicznych Nanomateriałów i Biomolekuł

[mieczkow@chem.uw.edu.pl](mailto:mieczkow@chem.uw.edu.pl)

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Krzyczkowskiej pt.: „Mezogeny oraz metalomezogeny modyfikowane ugrupowaniami elektronoakceptorowymi do funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek nieorganicznych” przedstawionej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych.

Celem większości opublikowanych prac dotyczących syntezy i fizykochemii ciekłych kryształów jest próba powiązania – wyjaśnienia zmian właściwości fizykochemicznych związków wraz ze zmianami strukturalnymi. Czasem niewielka zmiana struktury powoduje drastyczne zmiany uporządkowania molekuł, a co za tym idzie pojawienie się lub zanik mezofazy. Wprawdzie obecna wiedza pozwala na próbę przewidywania obecności niektórych przemian fazowych, które na ogół wymusza kształt molekuły, to występowanie zakres i trwałość mezofazy dla każdego związku musi być ustalone eksperymentalnie. Takie czynniki jak: obecność grup polarnych generująca silne momenty dipolowe, obecność oddziaływań wiązań wodorowych, oddziaływania pierścieni ( $\pi - \pi$ ), obecność centrum chiralnego znakomicie uniemożliwiają przewidzenie rodzajów przemian fazowych. Dodatkowym elementem ograniczającym ilość stopni swobody molekuły są kompleksy ligandów organicznych z metalami, co prowadzi do nowej klasy ciekłych kryształów, nazywanej metalomezogenami.

Takim właśnie zagadnieniom, tj. syntezie nowych generacji metalomezogenów a następnie zbadaniu ich właściwości fizykochemicznych jest poświęcona rozprawa pani magister Pauliny Krzyczkowskiej wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Pracowni Fizykochemii Dielektryków i Magnetyków pod kierunkiem prof. dr hab. Adama Krówczyńskiego, przedstawiona Radzie Wydziału UW w celu nadania stopnia doktora nauk chemicznych.

Rozprawa napisana jest w sposób klasyczny, tj. składa się z rozdziału określającego cel pracy, przeglądu literaturowego (16 stron, 155 pozycji literaturowych), badań własnych (33 strony), podsumowania i części eksperymentalnej (18 stron).

Część literaturowa pracy składa się z trzech podrozdziałów. Podrozdział pierwszy dotyczy zjawiska ciekłokrystaliczności i możliwości powstawania różnych faz w zależności od kształtu molekuly. Szczególną uwagę doktorantka poświęciła tworzeniu faz kolumnowych. Podrozdział drugi to historyczny przegląd otrzymywania i fizykochemii metalomezogenów. Jest to także wprowadzenie do zagadnień, które doktorantka realizowała w swojej pracy doktorskiej. W pracy znajduje się również krótki podrozdział dotyczący ciekłokrystalicznych żeli, ale ta tematyka stanowi drobny fragment przedstawionych przez doktorantkę badań.

Podstawowym celem prowadzonych przez doktorantkę badań była w etapie pierwszym wieloetapowa synteza metalomezogenów, tj. kompleksów niklu z ligandami organicznymi. W etapie drugim zbadano właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanych kompleksów a następnie w etapie trzecim zbadano wpływ położenia podstawników alkilowych lub alkoksyloowych na zakres i trwałość tworzonych faz ciekłokrystalicznych. Trapezoidalny kształt metalomezogenów niejako wymuszał tworzenie faz kolumnowych.

Startując z 1,2-diamino-4,5-dioktyloksybenzenu oraz wykorzystując N,N-dimetylo lub N,N-dietylo pochodne kwasu barbiturowego lub tiobarbiturowego otrzymano fragment organiczny będący „ramionami” związku docelowego. Związki te kondensowano z solami odpowiednich enoli otrzymując asymetrycznie podstawione pochodne 1,2-diaminooktyloksybenzenu. Fragmenty te w reakcji z octanem niklu doprowadziły do nowej klasy metalomezogenów. W wyniku przedstawionej powyżej syntezy otrzymano asymetrycznie podstawione kompleksy niklu, będące pochodnymi barbiturylideno-aroilowinyloowych 1,2-fenyleneodialkoksyaminy. Otrzymano cztery serie kompleksów, w

których praktycznie wszystkie związki wykazywały fazy kolumnowe. Doktorantka zsyntetyzowała również, jako związki referencyjne, symetrycznie podstawione aroilowinyłowe pochodne 1,2-difenylenodialkoksyaminy, które jednak nie wykazywały właściwości ciekłokrystalicznych. Moim zdaniem byłoby interesujące wykonanie syntezy przynajmniej jednego związku symetrycznego – pochodnej barbiturylidenu 1,2-diamino-4,5-diaryłowej benzenu.

W każdym etapie badań doktorantka wyjaśniała wpływ szeregu czynników, takich jak: położenie podstawników (alkilowego lub alkoksylowego), zastąpienie atomu tlenu w kwasie barbiturowym atomem siarki (kwas tiobarbiturowy), zmiana podstawnika metylowego na etylowy na zakres i trwałość mezofaz. Obserwowane efekty wyjaśniono za pomocą efektu rezonansowego (dla pochodnych alkoksylowych) i hyperkoniugacji (dla pochodnych alkilowych). Opisane powyżej wyniki tj. syntezę i dyskusję właściwości fizykochemicznych otrzymanych metalomateriałów (seria I – IV) uważam za najważniejsze osiągnięcia pracy, choć nie wyczerpują one materiału eksperymentalnego przedstawionego przez doktorantkę w rozprawie.

Kolejnym etapem pracy była synteza 1,2,3,4-di(4,5-oktylloksobenz)-7,8-diamino fenazyny i 2,3-di(3,4-dioktylloksyfenylo)-6,7-diamino chinoksaliny, które kondensowano z solami enoli otrzymując nowy typ ligandów organicznych. Następnie uzyskane pochodne poddano reakcji z octanem niklu prowadzącej do otrzymania nowej klasy metalomezogenów, z których praktycznie wszystkie pochodne wykazywały fazy kolumnowe w szerokim zakresie temperaturowym (serie VI i VII), co udowodniono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Mezogeny serii VI, w której pierścienie fenylowe są połączone, wykazywały wyższe temperatury klarowania i szerszy zakres mezofaz niż ich analogi z serii VII, co można wyjaśnić „wypłaszczeniem” układu wspomagającym powstawanie fazy kolumnowej.

Integralną częścią rozprawy była synteza pochodnych dibenzenofenazyny i difenylchinoksaliny w celu sprawdzenia ich zdolności żelowania. Udowodniono, że uzyskane materiały miały silne właściwości żelujące i luminescencyjne.

W ostatnim etapie badań doktorantka otrzymała dwa związki organiczne oznaczone w pracy jako X-1 i X-2, które posiadały w swej strukturze „kotwicę” tiolową do opłaszczania nanocząstek złota. Niestety próby sfunkcjonalizowania powierzchni nanocząstek złota za

pomocą związków X-1 i X-2 nie powiodły się, co można wyjaśnić zawadą steryczną wynikającą z relatywnie dużego rozmiaru stosowanych metalomezogenów.

Przedstawiony w rozprawie materiał eksperymentalny dotyczący zarówno syntezy nowych ligandów organicznych jak i dalej zbadania ich właściwości ciekłokrystalicznych jest oryginalny i dobrze udokumentowany ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, AE). Dyskusja wyników nad wpływem zmian elementów struktury na zakres i trwałość mezofaz prawidłowa (spektroskopia rentgenowska). Wyniki badań zostały opublikowane w czterech pracach w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Przedstawione wyniki stanowią obszerny i oryginalny wkład doktorantki do chemii metalomezogenów.

Z obowiązku recenzenta jestem zobligowany do uwag krytycznych, ale jest ich niewiele. Praca napisana jest w sposób staranny poprawną polszczyzną. W niewielkim stopniu występuje też żargon laboratoryjny. Zauważyłem też niewiele błędów edytorskich, które wymieniam poniżej:

- str. 1 – jest: mezeogenicznych

powinno być: mezogenicznych

- str. 5 – jest: eliptyczny

powinno być: Eliptyczny

- str. 23 – jest: 1,3-dialiklobarbiturowy

powinno być: 1,3-dialkilobarbiturowy

- str. 28 – jest: dwuatmową

powinno być: dwuatomową

- str. 34 – jest: 3,3',4,4'-tetraoktyloksydibenzoilu

powinno być: 3,3',4,4'-tetraoktyloksydibenzoilu

- str. 53 – jest: akloksylowe

powinno być: alkoksylowej

- str. 123 – jest fluorek tetrabutylomaniowy

powinno być: fluorek tetrabutylamoniowy

Wskazane przeoczenia nie umniejszają wagi otrzymanych rezultatów. Sposób prezentacji, umiejętne interpretacja oraz krytyczny stosunek do otrzymanych rezultatów świadczą o dojrzałości naukowej doktorantki.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia zarówno ustawowe jak i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych i proszę Wysoką Radę o dopuszczenie pani mgr Pauliny Krzyckowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Józef Mieczkowski

