

Opinia o rozprawie doktorskiej
mgr inż. Anny Drzewicz pod tytułem:
Wpływ struktury związków na skrętność helisy
ciekłokrystalicznej fazy smektycznej SmC_A^*

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Anny Drzewicz stanowi typową rozprawę, składającą się z przeglądu literatury, metodyki badawczej oraz opisu i dyskusji wyników. Dotyczy ona problematyki substancji ciekłokrystalicznych, rozwijanej w Zakładzie Chemii WAT od ponad 50 lat, zarówno pod kątem badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Doktorantka zajęła się wpływem struktury związków na skrętność helisy ciekłokrystalicznej fazy smektycznej SmC_A^* , który to trend zaliczyłabym do badań o podstawowym znaczeniu.

W przypadku związków ciekłokrystalicznych wprowadzenie do cząsteczki elementów chiralnych wywiera olbrzymi wpływ na ich właściwości - powstają nowe interesujące fazy o potencjalnie użytecznym charakterze. Pierwszy termotropowy ciekły kryształ – benzoesan cholesterylu - tworzył chiralną fazę nematyczną. Obecnie znanych jest również wiele chiralnych faz smektycznych, spośród których szczególne zainteresowanie budzą ciekłe kryształy ferroelektryczne i antyferroelektryczne SmC^* i SmC_A^* ze względu na możliwości poprawy jakości obrazu wyświetlaczy. Fazy te, tak jak i inne fazy chiralne, wykazują strukturę helikoidalną, którą charakteryzuje się za pomocą skoku helisy i kierunku jej skręcenia.

Znajomość wielkości skoku helisy jest istotna z punktu widzenia właściwości elektrooptycznych związku i bezpośrednio wiąże się z możliwościami jego wykorzystania. Wielkość skoku ulega zmianie wraz ze wzrostem temperatury w sposób zróżnicowany, prawdopodobnie wynikający z sekwencji fazowej dla danego związku; ponadto czasami zmianom temperatury towarzyszy zjawisko zmiany kierunku skręcenia helisy (tzw. inwersja skręcalności), którego przyczyna dla pojedynczych substancji nie została do końca wyjaśniona.

W przypadku chiralnych nematyków kierunek skręcenia helisy zależy od konfiguracji absolutnej asymetrycznego atomu węgla i jego odległości od sztywnego rdzenia cząsteczki (Gray i McDonnell 1977). Goodby i współautorzy (1986) podjęli to zagadnienie w odniesieniu do chiralnych faz smektycznych w ferroelektrykach i doszli do wniosku, że dla związku

o określonej konfiguracji bezwzględnej skrętność helisy związana jest przede wszystkim z wartością polaryzacji spontanicznej. Równocześnie Autorzy zwracali uwagę na możliwość korelacji ze zmianami konformacji cząsteczek związku ciekłokrystalicznego.

Od tamtej pory, chociaż zidentyfikowano nowe chiralne fazy ciekłokrystaliczne, to nie została opracowana ogólna teoria wyjaśniająca zależności pomiędzy skrętnością helisy, budową cząsteczki i konfiguracją centrum chiralnego w molekułach związków ciekłokrystalicznych. Mgr inż. Anna Drzewicz w swojej pracy doktorskiej podjęła próbę wyjaśnienia tego problemu na przykładzie fazy SmC_A^* stawiając tezę, że skrętność helisy zależy od populacji konformerów, których zawartość zmienia się wraz z temperaturą.

W części literaturowej Autorka starała się ograniczyć do minimum ogólnie znane wiadomości koncentrując się na właściwościach i strukturze chiralnych faz smektycznych oraz, co najważniejsze, na wpływie budowy na skok i skrętność helisy. Dokonany także został przegląd metod pomiaru skrętności i skoku helisy oraz określania temperatury inwersji. Należy podkreślić, że cytując 200 artykułów Autorka potrafiła nadać temu przeglądowi dość zwartą formę. Najbardziej interesująca część, dotycząca wpływu struktury mezogenu na skrętność helisy, jest właściwie przeglądem prac wykonanych przez zespół Zakładu Chemii Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT w ciągu ostatnich kilkunastu lat. Badania te były prowadzone na przykładach cząsteczek zawierających w rdzeniu mezogenicznym trzy pierścienie benzenowe połączone grupą estrową; natomiast element chiralny stanowił ester enancjomeru oktan-2-olu. Syntetyzowane związki istotnie różniły się budową drugiego podstawnika końcowego i ewentualną obecnością atomu fluoru jako podstawnika bocznego. Na tej podstawie wyprowadzono szereg wniosków, kładąc także nacisk na zagadnienia związane z inwersją skrętności helisy. W tym ostatnim przypadku zwrócono także uwagę na możliwość znaczenia zmian konformacyjnych.

Bazując na takich dokonaniach swoich poprzedników Doktorantka postanowiła rozwinąć i udowodnić tezę dotyczącą wpływu temperatury na zawartości różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy. Jako metody badawcze oprócz klasycznych pomiarów kalorymetrycznych i parametrów struktury helikoidalnej zastosowała analizę widm IR, Ramana i NMR wykonanych dla odpowiednich związków lub mieszanin w wybranych temperaturach. Wybór tej metodyki był prawidłowy, ponieważ właśnie techniki spektroskopowe pozwalają wnikać w oddziaływania międzycząsteczkowe i zmiany konformacyjne. Wykonane pomiary zostały wsparte metodami obliczeniowymi. Badania przeprowadzono dla ponad pięćdziesięciu związków w których sztywny rdzeń stanowił benzoesan bifenyli, a różnice polegały na długości grupy alkilowej w łańcuchu chiralnym połączonym z układem bifenyli grupą estrową, obecności podstawnika fluorowego w fragmencie fenyliowym kwasu benzoesowego oraz w długości łącznika oksymetylenowego wiążącego pozycję *para* w kwasie benzoesowym z końcową grupą heptafluoropropylową.

W opisie poszczególnych związków Doktorantka posługuje się czytelnymi akronimami, ale ogólna nazwa tego szeregu nigdzie się nie pojawiła. Ten niewątpliwie interesujący typ związków został wybrany z całej gamy substancji syntetyzowanych w Zakładzie Chemii WAT, jednak nie znalazłam w pracy wyjaśnienia co zdecydowało o tym wyborze, a warto byłoby go uzasadnić.

W ramach pracy Doktorantka zmierzyła kolejno parametry helisy badanych grup związków, stwierdzając w wielu przypadkach zjawisko inwersji (tab. 3). Na podstawie tych pomiarów wywnioskowała, że największy wpływ na strukturę helisy ma liczba grup metylenowych w łańcuchu łączącym podstawnik perfluoropropylowy z pierścieniem kwasu benzoowego. Najpełniejsze są wyniki dla grupy mX_1X_26 gdzie liczbę jednostek metylenowych zmieniała kolejno od 2 do 7 i dla nich oraz dla związków z podstawnikiem fluorowym w pozycji *orto* pierścienia kwasu benzoowego oraz wybranych związków z dłuższym łańcuchem chiralnym przeprowadzone zostały dalsze badania. Po wstępnie wykonanej analizie konformacyjnej okazało się, że wartości minimów energii potencjalnej są porównywalne dla wszystkich konformerów, w układzie bifenylu pierścienie zajmują względem siebie skręconą pozycję, a także, że istotne znaczenie ma obecność atomu fluoru w pozycji *orto* do grupy estrowej, co intuicyjnie jest dość oczywiste ze względu na elektroujemność i wielkość atomu fluoru w porównaniu z atomem wodoru.

W następnej kolejności Doktorantka przeanalizowała obliczone (SCIGRESS) i zmierzone widma w podczerwieni wybranych związków. W szczególności obiektem zainteresowań były zmiany zakresu pasm pochodzących od drgań rozciągających grup C=O, drgań szkieletowych pierścieni fenylowych i wiązań C-O-C w poszczególnych mezogenach. Obliczenia wykazały dla indywidualnych związków zmiany w położeniu pasm pochodzących od wiązań estrowych znajdujących się w sztywnym rdzeniu; zarejestrowano także obecność dwóch konformerów w przypadku związków zawierających atom fluoru w pozycji *orto*. Rzeczywiste widma okazały się bogatsze w szczegóły i ich analiza pozwoliła na zaobserwowanie dodatkowo różnic w zakresie charakterystycznym dla pozostałych wymienionych rodzajów drgań. W szczególności wykonanie widm Ramana umożliwiło przeprowadzenie analizy drgań szkieletowych. W obu przypadkach został potwierdzony istotny wpływ łącznika oligometylenowego i podstawnika fluorowego w pozycji *orto*. Dodatkowe przesłanki uzyskano stosując metodę dekonwolucji widm – podobny charakter zmian zaobserwowanych w pasmach oscylacyjnych dla związków charakteryzujących się taką samą skrętnością helisy wskazuje na obecność tych samych konformerów.

Ponadto na przykładzie związków typu $mHF7$ gdzie $m = 3, 5$ lub 7 , z których pierwszy tworzy helisę prawoskrętną, ostatni lewoskrętną, a środkowy wykazuje efekt inwersji, przeanalizowano zmiany położenia sygnałów w widmach 1H , ^{13}C i widmach korelacyjnych NMR. Potwierdzono, że za zmiany konformacyjne odpowiada rdzeń mezogeniczny i łańcuch

oligometylenowy, ale tym razem rejestrując widma w różnych temperaturach zaobserwowano także pewne zmiany dotyczące przesunięcia sygnałów pochodzących od chiralnego atomu węgla. Najistotniejsza była obserwacja dotycząca kierunku zmiany przesunięć dla związków wykazujących jednakową skrętność helisy. Był on zgodny dla prawoskrętnej helisy w związku 3HF7 i w 5HF7 również tworzącym prawoskrętną helikoidę poniżej temperatury inwersji, a przeciwny dla 7HF7 i 5HF7 lewoskrętnej powyżej temperatury inwersji.

Oprócz badań wykonanych dla pojedynczych związków mgr inż. Anna Drzewicz przygotowała, używając wybranych związków typu mHHr i mHFr, jedenaście mieszanin dwuskładnikowych, dla których zmierzono parametry struktury helikoidalnej, wykonano wykresy równowag fazowych i przeanalizowano widma IR wykonane techniką ATR. Doktorantka skupiła się tu na zjawisku inwersji pojawiającym się przy mieszaniu substancji o różnej skrętności helisy lub w układach, gdy jeden ze składników wykazuje efekt inwersji w fazie SmC_A^* .

Dla wybranych mieszanin (sześć typów uwzględniających wszystkie możliwe kombinacje skrętności i inwersji helisy) wykonano pomiary mikrokalorymetryczne i porównano krzywe DSC dla pojedynczych związków i trzech różniących się składem ich mieszanin. Obliczone na ich podstawie nadmiarowa entalpia mieszania i nadmiarowe molowe ciepło mieszania przyjmują różne wartości w zależności od tego czy skrętności składników w fazie SmC_A^* są różne czy jednakowe. Pozwala to na wyciągnięcie wniosku, że w pierwszym przypadku oddziaływania pomiędzy cząsteczkami w mieszaninie są mniejsze, a w drugim większe niż w pojedynczych związkach.

W podsumowaniu Doktorantka formułuje szereg wniosków, które spójnie wynikają z poszczególnych etapów pracy i prowadzą do stwierdzenia, że za zmianę skrętności helisy odpowiada zmiana stężenia konformerów promujących poszczególne kierunki skręcenia. I z tym stwierdzeniem niewątpliwie należy się zgodzić. Trzeba jednak zauważyć, że założoną hipotezę udowodniono dla związków jednego typu i o jednej określonej (S) konfiguracji centrum chiralnego. Uzyskane wyniki warto by potwierdzić na innym przykładzie, nie zaniebując wpływu podstawnika fluorowego w pozycji *orto* do grupy estrowej na polaryzowalność cząsteczki. Ponadto nie jestem do końca przekonana czy położenie grupy estrowej w związkach typu HH może odgrywać aż tak istotną rolę. Na pewno jest tak w związkach typu HF (wykres 54c), ale na wykresie 54a nie widać różnic energetycznych pomiędzy skrajnymi położeniami. Drugim problemem, na który chciałabym zwrócić uwagę jest specyfika podstawnika perfluoropropylowego, którego właściwości nie były wzięte pod uwagę. Wydaje mi się, że jest to dość sztywne ugrupowanie o zahamowanej rotacji wokół wiązań węgiel-węgiel ze względu na wielkość atomów fluoru i może należałoby rozważyć tu możliwe zmiany konformacyjne w wyższych temperaturach. Warto by może także poświęcić kilka słów roli tego ugrupowania w tworzeniu faz smektycznych, ze względu na jego małą

kompatybilność z łańcuchami węglowodorowymi. Reasumując można powiedzieć, że jest jeszcze wiele do zrobienia w tej dziedzinie, a biorąc pod uwagę złożoność przedstawionych zagadnień należy zgodzić się z tytułem rozdziału w podręczniku Collings'a i Hird'a dotyczącego chiralnych ciekłych kryształów – *Chiral liquid crystals – art and science*.

Przechodząc do spraw edytorskich muszę podkreślić staranność w przedstawieniu i omówieniu wyników. Wykresy (nieprzeliczalna ilość) przedstawione są czytelnie pod względem opisu i barw, może trochę mniej w niektórych przypadkach jeżeli chodzi o rozmiar. Zastosowana metodyka pomiarów była odpowiednio dobrana, a o zdolnościach eksperymentatorskich Autorki mogą świadczyć wartości temperatur inwersji helisy porównywalne mimo, że otrzymane dwiema różnymi metodami (str. 121). Nielicznych drobnych błędów literowych, na które udało mi się trafić podczas lektury pracy, nie warto tu przytaczać.

Na zakończenie należy podkreślić, że mgr inż. Anna Drzewicz ma już na swoim koncie sześć publikacji w tym cztery z listy JCR, a w jednej z nich jest pierwszą Autorką. Jest także współautorką siedmiu wystąpień ustnych i trzech posterowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Reasumując rozprawa doktorska i dorobek naukowy mgr inż. Anny Drzewicz zasługuje na wysoką ocenę. Zwracam się zatem do Rady Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

E. Białucha