

Opinia o rozprawie doktorskiej  
mgr inż. Eweliny Dmochowskiej pod tytułem:

Synteza i badanie właściwości chiralnych reaktywnych mezogenów  
oraz bimezogenów o uporządkowaniu antyklinicznym

Praca doktorska mgr inż. Eweliny Dmochowskiej poświęcona jest syntezie nowych materiałów ciekłokrystalicznych, których zadaniem jest stabilizacja faz antyferroelektrycznych i ferroelektrycznych. Najczęściej są to mezogeniczne akrylany, które po spolimeryzowaniu stabilizują położenie direktora, pełniąc tym samym funkcję szablonu struktury ciekłokrystalicznej.

Tego typu stabilizację zastosowano po raz pierwszy w przypadku nematyków i cholesteryków ok 30 lat temu; obecnie wykorzystuje się ją również w odniesieniu do innych faz ciekłokrystalicznych. Na przykład można w ten sposób poprawić funkcjonowanie urządzeń elektrooptycznych wykorzystujących fazy smektyczne. Polimeryzację przeprowadza się pod wpływem fotoinicjatora w mieszaninie z odpowiednią fazą ciekłokrystaliczną. Monomery powinny mieć wydłużony kształt i wykazywać anizotropię tak jak cząsteczki ciekłokrystalicznego gospodarza – zazwyczaj mają one także właściwości ciekłokrystaliczne. Praktyczna realizacja tej ogólnej strategii stanowi nadal poważne wyzwanie technologiczne; w szczególności dotyczy to umiejętnego zaplanowania struktur monomerów, znalezienia optymalnych dróg syntezy i weryfikacji skuteczności działania w odniesieniu do mieszanin ciekłokrystalicznych. Podobną rolę mogą odgrywać także ciekłokrystaliczne dimery stosowane w postaci domieszek.

W ramach pracy doktorskiej mgr inż. Ewelina Dmochowska otrzymała ponad dwadzieścia ciekłokrystalicznych reaktywnych monomerów, w skład których wchodziła grupa akrylowa; dodatkowo syntezowała też pięć dimerów ciekłokrystalicznych o podobnym rdzeniu mezogenicznym. W dalszej perspektywie, częściowo już zrealizowanej, było wykorzystanie otrzymanych związków do stabilizacji mieszanin ciekłokrystalicznych, co pozwoliłoby na skrócenie czasów odpowiedzi i symetryzację pomiędzy czasami  $t_{on}$  i  $t_{off}$ .

Szczegółowy opis badań poprzedzony został przeglądem literatury, w którym skrótowo poruszono zagadnienia ogólnie znane takie jak rodzaje faz ciekłokrystalicznych i chiralność. Więcej miejsca poświęcono problemom mniej znanym, ale bezpośrednio związanym z rozprawą np. polimerowym sieciom ciekłokrystalicznym, reaktywnym mezogenom, dimerom, a także zagadnieniom aplikacyjnym, których rozwiązanie miała na celu Doktorantka podejmując badania. Podstawę powyższego przeglądu stanowi około 180 publikacji.

Część eksperymentalna poświęcona jest głównie syntezie odpowiednich materiałów kompatybilnych z elementami składowymi mieszanin opracowanych w Wojskowej Akademii Technicznej. Projektując struktury monomerów Doktorantka wykorzystywała jako rdzeń ciekłokrystaliczny przemiennie benzoesan bifenyłu lub bifenylo-4-karboksylan fenylu, elementem chiralnym był fragment oktan-2-olu lub propan-1,2-diolu otrzymanego z (S)-mleczanu etylu, natomiast reaktywny element mezogenu stanowiła grupa akrylowa. Taki układ bazowy uzupełniany był łącznikami polimetylenowymi, czasem zawierającymi dodatkowo grupę perfluoropropylową. Otrzymane związki miały złożoną budowę, a ponadto były wielofunkcyjne zatem ich wieloetapowe syntezy wymagały od Doktorantki dużej pomysłowości i biegłości eksperymentalnej. Między innymi na przykład w syntezie rdzenia bazującego na benzoesanie bifenyłu (RM2) o wiele bardziej skuteczne okazało się zastosowanie sprzęgania krzyżowego pochodnej estru boronowego z odpowiednio podstawionym jodobenzenem (reakcja Suzuki-Miyaura) zamiast wydawałoby się oczywistej estryfikacji Mitsunobu. Procedura ta pozwoliła na uniknięcie wielu problemów takich jak konieczność zabezpieczania i odbezpieczania grup funkcyjnych oraz ograniczyła tworzenie się trudnych do usunięcia produktów ubocznych obniżających wydajność reakcji.

Innym problemem, z sukcesem rozwiązany przez Doktorantkę, było odpowiednie zabezpieczanie grup alkoholowych w syntezach z wykorzystaniem mleczanu etylu - dotyczyło to podstawników hydroksylowych, które musiały być odbezpieczane na różnych etapach syntezy. Z kolei uczestniczący w polimeryzacji element mezogenu, tj podstawnik akrylowy, wprowadzano zawsze w ostatnim etapie ze względu na jego reaktywność, a w szczególności procesy autopolimeryzacji reaktywnych mezogenów pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak np. temperatura. Większość problemów została szczęśliwie pokonana, ale wymagało to olbrzymiego nakładu pracy (przepisy preparatywne zajmują ok. 50 stron), tym bardziej, że niezbędne było wyprodukowanie związków o wysokiej czystości, którą określano za pomocą metod chromatograficznych wykorzystując chromatografię cienkwarstwową, cieczową i gazową sprzężoną ze spektrometrią mas. Ta ostatnia posłużyła do potwierdzenia struktury otrzymanych związków. Czystość chemiczna wynosiła 96-98%; Autorka pisze także na str.55 o czystości optycznej, ale nie znalazłam

żadnych danych w tej kwestii. Nie sądzę jednak, żeby były one bezwzględnie konieczne ponieważ żadna z wykonanych reakcji nie dotyczyła centrów asymetrii.

Syntezy dimerów udało się zaplanować w ten sposób, żeby przynajmniej częściowo wykorzystać wyprodukowane wcześniej półprodukty. Zastosowano wymienione poprzednio układy mezogeniczne, a elementy chiralne umieszczone były na końcach lub w środku cząsteczki. Tu również przydatna okazała się metoda utworzenia ciekłokrystalicznego rdzenia za pomocą reakcji sprzęgania krzyżowego. Otrzymane przez Doktorantkę dimery nie stanowiły serii homologicznej, a rolę centralnego łącznika spełniał częściowo fluorowany łańcuch węglowy i/lub grupy metylenowe.

Autorka dobrze poradziła sobie z nomenklaturą tych dość złożonych związków; można jedynie dyskutować prawidłowość stosowania nawiasów w niektórych nazwach np. na str.137 związek 38a użyto wyłącznie nawiasy okrągłe, podczas gdy „Przewodnik do nomenklatury związków organicznych” PTCh 1994 podaje, że powinno się stosować w kolejności nawiasy okrągłe, kwadratowe, klamrowe i w razie potrzeby od nowa okrągłe itd.

Temperatury przejść fazowych (wyznaczone przy pomocy DSC) wszystkich 25 otrzymanych związków przedstawiono w tabelach i na wykresach. Należy zauważyć, że część reaktywnych mezogenów wykazywała znaczną tendencję do polimeryzacji nawet poniżej temperatury klarowania. Zdolność do tworzenia większego spektrum chiralnych faz smektycznych, jak również temperatura izotropizacji wśród dwufunkcyjnych mezogenów wyraźnie związana jest ze wzrastającą długością łącznika wiążącego podstawnik akrylowy i Doktorantka próbuje znaleźć tu pewne uogólnienia nawiązując do efektu parzysto-nieparzystego. Generalnie jest to słuszne spostrzeżenie, jednak muszę zwrócić uwagę na istotną rozbieżność pomiędzy rozważaniami na str. 87 i wzorami umieszczonymi np. w tabeli 4, które wyraźnie wskazują na parzystą liczbę atomów węgla w łączniku, bowiem wstawiono tam zamiast grupy metylenowej  $-CH_2-$  podstawnik etylenowy  $-CH_2CH_2-$  (zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami pisania strukturalnych wzorów szkieletowych, zastosowanymi w tym fragmencie cząsteczek, na styku dwóch wiązań znajduje się jeden atom węgla). Co więcej ten błąd powtórzony jest w rozprawie kilkakrotnie (np. tab. 3, 7 i 8, rys. 27, 28 i inne); znajduje się także w dwóch publikacjach obejmujących materiał z doktoratu. Z reguły tam, gdzie narysowany jest cały łańcuch węglowy wzór jest prawidłowy (np. opisy syntez w rozprawie), a błąd pojawia się w zapisach skróconych. Ponieważ jednak opis metod syntezy i np. dane NMR zamieszczone w publikacji *J.Mol.Liq.*2018 oraz MS w doktoracie jednoznacznie wskazują na obecność łącznika składającego się z maksymalnie 7 grup metylenowych w dalszej części recenzji uwzględniłam tę poprawkę.

Otrzymane przez Doktorantkę czterofunkcyjne diakrylany charakteryzowały się występowaniem wyłącznie fazy smektycznej  $SmA^*$  i także miały tendencję do polimeryzacji po przekroczeniu temperatury przemiany do fazy izotropowej. Ze względu na ciekawszy

polimorfizm monomerów z dłuższymi łącznikami zdecydowano się na przeprowadzenie dalszych badań aplikacyjnych dla łączników penta- i heksametylenowych.

Z kolei w dimerach stwierdzono obecność różnych chiralnych faz smektycznych, a na szczególną uwagę zasługiwał związek 4 z dziewięćdziesięciostopniowym zakresem występowania fazy  $SmC_A^*$ . W trzech dimerach zaobserwowano obecność nie do końca zidentyfikowanej fazy  $SmX$  (badania trwają). Autorka dyskutuje właściwości dimerów w kontekście parzystej lub nieparzystej liczby atomów w łączniku, co nie wydaje mi się uzasadnione przy tak długich łańcuchach, gdzie oprócz fragmentu polifluorowanego mamy do czynienia z elementami heksametylenowymi połączonymi z resztą cząsteczki przez atomy tlenu, co w sumie daje od kilkunastu do dwudziestu atomów węgla; poza tym wniosek taki jest wyciągany na podstawie jedynie dwóch przykładów. Może warto by zastanowić się nad wpływem większej ilości grup  $CF_2$  w dimerze 4 i usztywnieniem tego elementu łącznika z powodu specyficznej budowy łańcucha perfluorowanego?

Otrzymując 25 nowych związków ciekłokrystalicznych o niebanalnej budowie Doktorantka zrealizowała tylko jeden z założonych celów. Drugim było określenie ich wpływu na stabilność faz smektycznych oraz na właściwości elektrooptyczne wcześniej opracowanych mieszanin bazowych. Do badań wybrano trzy chiralne reaktywne mezogeny (dwa dwufunkcyjne i jeden czterofunkcyjny) oraz dwie mieszaniny bazowe (W443 i W449) z szerokimi zakresami temperaturowym fazy  $SmC_A^*$  opracowane w Wojskowej Akademii Technicznej. Dla porównania wykonano także próby z niechiralnym, komercyjnym reaktywnym nematykiem RM82. Reaktywne mezogeny dodawano w różnych ilościach (2,0, 4,0 i 8,0 % wag.), po czym przeprowadzano fotopolimeryzację w porównywalnych warunkach dla każdego przypadku.

Diagramy fazowe z reguły nie wskazywały na znaczną destabilizację termiczną fazy antyferroelektrycznej mieszanin bazowych, przy czym korzystniejszy był wpływ dodatku monomeru dwufunkcyjnego. Wydaje się również, że sam proces polimeryzacji nie wywiera dużego wpływu na parametry przemiany fazowej dla fazy  $SmC_A^*$ . Niechlubnym wyjątkiem był tu mezogen komercyjny, ze względu na niekompatybilność struktury. Wyznaczenie czasów przełączania po zakończonym procesie polimeryzacji reaktywnego mezogenu wykazało, że w konkretnych wybranych przypadkach stabilizacja antyferroelektrycznych ciekłych kryształów siecią polimerową wpływa dodatnio na skrócenie czasów przełączania (zmniejszając czas relaksacji  $t_{off}$ ) oraz zwiększa ich symetryzację. Szczególnie korzystne wyniki otrzymano dla mieszanin z udziałem W449, którą cechuje bezpośrednia przemiana z fazy antyferroelektrycznej  $SmC_A^*$  do cieczy izotropowej.

Można zatem powiedzieć, że Doktorantka spełniła postawione zadania i otrzymane przez nią chiralne smektyczne reaktywne mezogeny mogą, po utworzeniu sieci polimerowej, być zastosowane do stabilizacji stanu antyklinicznego mieszaniny ciekłokrystalicznej

wpływając na skrócenie czasów odpowiedzi oraz zwiększając symetryzację czasów  $t_{on}$  i  $t_{off}$ . Analogiczne pomiary dla mieszanin stabilizowanych obecnością dimerów, których synteza pochłonęła tyle czasu i energii, nie zostały niestety jak dotąd zakończone. Pozostaje jedynie ufać intuicji Autorki, że spełnią one pokładane nadzieje.

Pod względem edytorskim praca została przygotowana starannie w sposób nie odbiegający od tradycyjnych wzorów (przegląd literatury, metodyka badawcza oraz opis i dyskusja wyników). W załącznikach oprócz przepisów preparatywnych podano wykresy ilustrujące pomiary dielektryczne, krzywe DSC oraz zdjęcia reprezentatywnych tekstur dla poszczególnych związków, a także wykaz zastosowanych skrótów. Oczywiście można znaleźć (poza wymienionymi już błędami we wzorach) różne drobne potknięcia – przykładowo kilka z nich wymieniam poniżej:

str. 18 w3d czy słowo „heliczność” jest stosowane?

str. 22 nie powinno się używać terminu spirala na określenie struktury helikalnej

str. 30 w14g styl, w10d brak spacji

str. 70 rys.34 brak tlenu we wzorze 36

str. 117 zbędny atom węgla w podstawniku akrylowym w ostatnim wzorze

str. 122 dlaczego wydajność założono 100%?

wielokrotnie w części preparatywnej powtórzony fragment "mieszaninę wylano na roztwór HCl" np. str. 127 można by sformułować inaczej

nadużywanie słowa „poprzez”, które można by zastąpić zwrotami: przy pomocy, przy użyciu, za pomocą.

Niezależnie od przytoczonych drobnych potknięć uważam, że rozprawa mgr inż. Eweliny Dmochowskiej stoi na wysokim poziomie i spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim. Jeżeli jeszcze uwzględnimy, że mgr inż. Ewelina Dmochowska ma już na swoim koncie dwanaście publikacji naukowych, to Jej dorobek należy ocenić bardzo wysoko. Cztery artykuły pochodzą z zakresu rozprawy doktorskiej, a w jednym z nich Doktorantka jest pierwszą Autorką. Uczestniczyła także jako wykonawca w realizacji trzech projektów i odbyła staż naukowy w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze.

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

E. Białucha