

Opinia

O rozprawie doktorskiej pod tytułem
„Synteza i badanie nematycznych materiałów ciekłokrystalicznych o zwiększonej
fotochemicznej stabilności w zakresie promieniowania UVA-VIS”
wykonanej przez mgr Martę Pytlarczyk

Praca doktorska mgr Marty Pytlarczyk stanowi kontynuację badań nad substancjami ciekłokrystalicznymi prowadzonych na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej od wielu lat w aspekcie zarówno podstawowym jak i aplikacyjnym. Ciekłe kryształy są szeroko stosowane w wyświetlaczach i urządzeniach fonicznych. Oprócz typowych parametrów optoelektronicznych jednym z głównych problemów dla wszystkich tych urządzeń jest stabilność materiału ciekłokrystalicznego, ponieważ od niej zależy okres eksploatacji. Dlatego kluczowe znaczenie ma poszukiwanie struktur, które są odporne na dłuższą ekspozycję na promieniowanie UV, a także identyfikacja mechanizmu degradacji cząsteczek ciekłych kryształów.

Przedłożona praca doktorska ma formę typowej monografii, składającej się z przeglądu literatury, metodyki badawczej oraz opisu i dyskusji wyników. Autorka zajęła się zagadnieniem stabilności fotochemicznej substancji ciekłokrystalicznych. Postanowiła przebadać analogi deuterowe ciekłych kryształów, których struktura została zoptymalizowana pod względem właściwości elektrooptycznych w wyniku wieloletnich badań prowadzonych na WAT. Z danych literaturowych wiadomo, że energia rozpadu wiązania C-D jest nieco większa niż C-H. Z kolei biorąc pod uwagę strukturę typowych cząstek ciekłokrystalicznych, składających się najczęściej z pierścieni aromatycznych podstawionych grupą alkilową, najbardziej narażona na fotodegradację w łańcuchu węglowodorowym jest pozycja benzykowa (α) i sąsiadująca z nią (β). Zatem zakładając, że moc wiązania przełoży się w pewnym stopniu na stabilność wiązań sąsiadujących i/lub całej cząsteczki, mgr Marta Pytlarczyk podjęła próbę syntezy i zbadania właściwości analogów deuterowanych przede wszystkim w tych pozycjach.

Wstępne obliczenia wykonane dla alkilobenzenów potwierdziły słuszność powyższego założenia. Co więcej były one zgodne z wynikami fragmentacji w widmach masowych. Dobrym prognostykiem był także fakt, że dla związku deuterowanego

zaobserwowano mniejszy spadek napięcia VHR pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV.

Zasadniczą część pracy stanowiło zaplanowanie i wykonanie szeregu syntez deuterowanych ciekłych kryształów. Wymagało to zarówno wiedzy, pomysłowości jak i pracowitości, ponieważ stosowane dotychczas metody nie zawsze dały się wykorzystać bezpośrednio. Dodatkowo należało mieć na uwadze nieprzewidzianą wymianę izotopową, kinetyczny efekt izotopowy i kontrolować czystość izotopową produktu. Syntetyzowane związki były pochodnymi terfenylu lub bifenyłu, podstawionymi grupą alkilową oraz cyjanową lub izotiocyjanianową, a także 4,4'-dialkiloterfenylu zawierającego atomy fluoru w środkowym pierścieniu. W wersji wodorowej były to substancje o znanych i wielce korzystnych właściwościach (nematyki, o dość szerokim zakresie mezofazy) opublikowane przez zespół WAT, a stosunkowo niewielka ingerencja w strukturę pozwalała na zachowanie wysokiej anizotropii optycznej. Doktorantka zdecydowała się na otrzymanie pochodnych deuterowanych w pozycji α i β w łańcuchu alkilowym stosując dwie metody – przyłączenie deuteru do etynyloerfenylu lub zredukowanie deuterem grupy karbonylowej acyloerfenylu. Ze względu na cenę deuteru i deuterowanych odczynników wydawało się celowe przeprowadzenie reakcji deuterowania w końcowym etapie. To było możliwe tylko w przypadku części fluorowanych terfenyli. W związkach, w których obecna była grupa cyjanowa lub izotiocyjanianowa trzeba było zastosować inną taktykę ze względu na możliwość redukcji tych ugrupowań. Na przykładzie tego fragmentu pracy można ocenić ilość eksperymentów niezbędnych dla dobrania parametrów jednego etapu syntezy. W reakcji otrzymywania związków o podstawniku tetradeuteroalkilowym zawierającym do siedmiu atomów węgla samo opracowanie warunków reakcji Sonogashiry-Hagihary wymagało wykonania kilkunastu wariantów. Szczególnie wiele uwagi poświęcono reakcji deuterowania ze względów na koszty. Sprawdzone również różne warianty syntezy fluorowanych terfenyli, a przy okazji otrzymano szereg nowych nematyków zawierających grupy alkiloetynylowe jako podstawniki końcowe. Z godną podziwu wytrwałością i pomysłowością doktorantka dążyła do otrzymania dialkilodifluoterfenylu d_8 , ze względu na trudności w syntezie deuterowanego kwasu propylofenyloboronowego. Kluczowe okazało się tu zastosowanie magnezu Riekiego w reakcji Grignarda.

Sporo trudności nastęczyła również synteza fluorowanych terfenyli z atomami deuteru w pozycji benzylowej. Po szeregu niepowodzeń otrzymano je przeprowadzając dwie niezależne redukcje deuterem grup karbonylowych (w pochodnej bifenyłu i po dołączeniu trzeciego pierścienia). Okazało się też, że odpowiednią metodą redukcji była reakcja ciśnieniowa. I tu, tak jak poprzednio, substraty do końcowej redukcji miały właściwości ciekłokrystaliczne, z tym, że w związku z obecnością grupy karbonylowej zaobserwowano fazę smektyczną. Przy syntezie związków z podstawnikiem cyjanowym lub izotiocyjanianowym pojawił się dodatkowo problem zabezpieczania grup funkcyjnych.

Po szczegółowym przeanalizowaniu wyników stwierdzono, że z reguły obecność deuteru w niewielkim stopniu modyfikuje zarówno temperatury przejść fazowych (zwykle nieznacznie obniża) jak i ich entalpie. Stopień deuterowania potwierdzono analizując widma NMR. Najczęściej wynosił on ponad 90% z wyjątkiem jednej pochodnej terfenylu. W sumie mgr Marta Pytlarczyk otrzymała 35 związków deuterowanych i posługując się nimi przygotowała cztery mieszaniny ciekłokrystaliczne.

Jednak sama synteza, która zajmuje lwią część pracy, była tylko środkiem do realizacji głównego zamierzenia Doktorantki, dla której celem było zbadanie wpływu deuterowania na stabilność fotochemiczną produktów.

Badania bezpośredniej ekspozycji na promieniowanie UV mgr Marta Pytlarczyk przeprowadziła w ramach stażu naukowego w Toyohashi University of Technology. Porównania dokonano z niedeuterowanymi analogami pochodzącymi z zasobów WAT. Rejestrowano zmiany temperatur przemiany fazowej Kr-N i N-I w funkcji czasu naświetlania w różnych temperaturach (70-86 °C).

W szeregu 2T3 obecność deuteru w porównaniu ze zwykłymi podstawnikami alkilowymi skutkowało mniejszym obniżeniem temperatury przemian fazowych po standardowym (1 godz.) okresie naświetlania. Wyczerpujące deuterowanie podstawnika propylowego, w porównaniu z tetrapodstawionym związkiem nie zawsze przyczyniało się do poprawienia rezultatów. W szeregu pochodnych izotiocyanianowych i cyjanowych wyniki w obu przypadkach były korzystniejsze dla związków deuterowanych. W próbkach po naświetlaniu monitorowano także ubytek masy, rejestrowano widma IR i NMR, ale nie stwierdzono istotnych zmian. Również z badań widm UV, fluorescencyjnych i chromatografii żelowej nie uzyskano znaczących zależności.

Kolejnym aspektem porównania trwałości testowanych próbek było badanie rozpadu wybranych związków i ich deuterowanych analogów metodą tandemowej spektrometrii GC-MS-MS. Rzeczywiście dla alkiowanych terfenyli uzyskano znaczne różnice, a skład produktów potwierdzono chromatograficznie. Natomiast w przypadku pochodnych izotiocyanianowych różnica była minimalna. Może na pierwszy ogień rozpadowi ulegała grupa izotiocyanianowa, która jest taka sama w obu przypadkach? Kolejne porównanie tetradeuteropentylocyanoterfenylu z jego perdeuterowanym analogiem w podstawniku alkiowym nie wskazuje na większą trwałość tego ostatniego, co oznacza kluczową rolę benzylowych atomów węgla w procesach fotodegradacji. Szczegółową analizę wraz z identyfikacją produktów fotodegradacji przeprowadzono dla 6T6. Wszystkie te rezultaty jednoznacznie sugerują większą stabilność związków z wiązaniami C-D

Na zakończenie doktorantka przygotowała cztery mieszaniny ciekłokrystaliczne składające się z otrzymanych przez nią deuterowanych związków i porównała ich zachowanie z analogami niedeuterowanymi. Poszczególne mieszaniny powstawały na bazie związków o zbliżonej budowie, a ich skład w dwóch przypadkach był inspirowany

opracowanymi wcześniej mieszaninami nematycznymi. Mieszaniny deuterowane dawały korzystniejsze różnice, a być może dałoby się jeszcze udoskonalić ten wynik ponieważ punkt odniesienia (czyli mieszaninę niedeuterowaną) stanowił układ zoptymalizowany poprzednio pod względem jakościowym. Może dałoby się dokonać dalszych poprawek modyfikując ich skład? Mieszaniny z podstawnikami NCS i CN wykazywały skomplikowaną, a w każdym razie nie monotoniczną, zależność od czasu naświetlania zwłaszcza w wyższych temperaturach. Przyczyną mogą być produkty degradacji, a może śladowe zanieczyszczenia. Jednak zawsze stabilniej zachowywały się pochodne deuterowane.

Podsumowując tę część pracy należy powiedzieć, że Doktorantka zrealizowała swoje plany udowodniając większą odporność na fotodegradację deuterowanych łańcuchów alkilowych. Szczególnie ważne jest potwierdzenie celowości postawienia deuterem pozycji benzylovej i sąsiadującej z nią pozycji β , ze względu na większą podatność na degradację w tych punktach. Nie ma zatem konieczności deuterowania całego podstawnika alkilowego, a możliwości wprowadzenia deuteru w pozycję α i β zostały przez Doktorantkę dokładnie opracowane. Równie korzystnie przedstawia się obecność pochodnych deuterowanych w mieszaninach przygotowanych do pomiarów przez Doktorantkę.

Praca została napisana i przygotowana bardzo starannie, wyniki przedstawione na wykresach w sposób klarowny i przemyślany. Z przyjemnością przeczytałam część literaturową dotyczącą deuterowania i fotochemii - Autorka słusznie założyła, że podstawowa wiedza o ciekłych kryształach jest już powszechna. Opisy syntez i zmagających z opornymi reakcjami są wyczerpujące, a dwukrotne przedstawianie właściwości mezomorficznych w tabeli i na wykresie jest moim zdaniem uzasadnione, ze względu na ilość i różnorodność związków. Do identyfikacji związków zastosowano całą paletę metod spektroskopowych, co pozwoliło także ocenić czystość izotopową. Mam jedynie kilka zastrzeżeń co do pewnych stwierdzeń lub sformułowań jak np.

- str. 14 – czy zdanie elektronach krążących po orbicie nie jest nieco szkolne?
- str. 22 – enancjomery wchodzące w skład mieszaniny racemicznej mają centra chiralności, tylko mieszanina nie wykazuje czynności optycznej;
- str. 91 - czy komplikacje w reakcji 1-bromo-4-etynylobenzenu są spowodowane tylko wymianą bromu? Czy nie należałoby wziąć pod uwagę reakcji eliminacji-addycji?
- str. 128 w związku 2T3 jest rzeczywiście pięć grup protonów alifatycznych, ale nie nazwałabym ich równocennymi;
- str. 139 tabela przedstawia alkilooligofenylonitryle (lub cyjanki) a nie cyjaniany;

W ostatecznym podsumowaniu należy podkreślić, że wykonano ciekawą i dużą pracę syntetyczną wymagającą zarówno wiedzy chemicznej jak i umiejętności preparatywnych, a następnie szereg pomiarów fotochemicznych i co najważniejsze wynik potwierdził wstępne założenia. Czy ten rezultat przełoży się na zastosowanie praktyczne o tym zadecydują

koszty (niebagatelne, jak pisze doktorantka), ale niewątpliwie perspektywiczna jest obserwacja, że najistotniejsze jest podstawienie w pozycjach α i β łańcucha alkilowego.

Na zakończenie trzeba jeszcze poświęcić kilka słów dotychczasowym osiągnięciom mgr Marty Pytlarczyk. Jest Ona autorką pięciu publikacji (w *Liquid Crystals* i *Journal of Molecular Liquids*) z lat 2018-19 oraz 11 komunikatów na konferencjach z lat 2016-2019. Dotyczą one syntezy i badania właściwości ciekłych kryształów i tylko niektóre z nich mają bezpośredni związek z syntezą półproduktów wykorzystywanych w doktoracie. Brała udział w realizacji siedmiu grantów, w tym w dwóch jako kierownik: najpierw RMN 2017-18 oraz w przyznanym w 2019 r grantie Etiuda 7. Na rozwój naukowy Doktorantki na pewno miały wpływ staże naukowe, w których uczestniczyła w 2020 roku: półroczny staż w Japonii, w ramach którego wykonała część pomiarów przedstawionych w pracy i krótkoterminowy pobyt w Pradze.

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

E. BiJedla - Floyanowicz