

AUTOREFERAT pracy doktorskiej pt. „Synteza i właściwości fizykochemiczne ligandów ciekłokrystalicznych pochodnych 4,4'-bifenylu, do modyfikacji powierzchni nanocząstek złota”

Stan ciekłokrystaliczny jest określany jako faza przejściowa pomiędzy ciekłym, a stałym stanem skupienia. Molekuły zachowując pewien stopień uporządkowania, który jest charakterystyczny dla stanu krystalicznego, posiadają jednocześnie zdolność płynięcia. Molekuły w stanie ciekłokrystalicznym charakteryzują się niezwykle interesującą zdolnością do samoorganizacji. Proces ten, przebiegający nieustannie w przyrodzie, od poziomu molekularnego do planetarnego, jest szczególnie interesujący w przypadku ciekłych kryształów z tego powodu, iż człowiek jest w stanie sterować tym procesem przykładając odpowiednie warunki zewnętrzne. Stąd też idea wykorzystania substancji ciekłokrystalicznych w nanotechnologii, gdzie proces miniaturyzacji może być prowadzony bardzo wieloma metodami. Przemysłowo stosowana technologia elektronolitografii, pomimo powszechnego stosowania ma wiele ograniczeń. Wykorzystanie substancji ciekłokrystalicznych jako promotorów uporządkowania trójwymiarowego nanocząstek niesie nadzieję na przyszłe zastosowania tego typu układów w elektronice i inżynierii materiałowej. Podstawowym celem pracy była synteza nowych materiałów hybrydowych, składających się z dwóch elementów: rdzenia metalicznego oraz płaszcza organicznego. Nadrzędnym zaś celem było określenie wpływu architektury części organicznej na budowę przestrzenną materiału hybrydowego. Praca składała się z czterech kluczowych etapów:

- Syntezy mezogenicznych oraz promezogenicznych ligandów organicznych, będących pochodnymi 4,4'-bifenolu, a różniących się ilością i długością łańcuchów terminalnych oraz sposobem przyłączenia pierścienia terminalnego. Głównym elementem tych molekuł miała być także grupa merkaptanowa, będąca kotwicą na powierzchni nanocząstek złota.
- Syntezy pierwotnych nanocząstek złota pokrytych tiolami n-alkilowymi metodą Brust, których średnica byłaby kompatybilna z długością molekuły organicznej.
- Syntezy układu hybrydowego, poprzez reakcję częściowej wymiany ligandów, w celu zachowania mobilności ligandów wtórnych.
- Badań fizykochemicznych mających na celu określenie charakterystyki strukturalnej oraz dokładnego składu powstałych hybryd.

W pierwszej części przedłożonej pracy przedstawiłem aktualny stan wiedzy, podstawy teoretyczne oraz dokładnie sformułowałem problem, który jest przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej. W dalszej części opisałem procedury oraz warunki otrzymywania nowych materiałów, zaś w części ostatniej omówiłem wyniki prac badawczych oraz sformułowałem wnioski na temat syntezy i właściwości materiałów hybrydowych.

Chemiczne modyfikacje powierzchni nanocząstek złota mogą prowadzić do różnych układów przestrzennych powstających w wyniku samoorganizacji nanocząstek hybrydowych. Wytworzenie wielopłaszczyznowej struktury dielektrycznych stosów (struktura smektyczna) oraz sprzężonych prętów metalicznych (struktura kolumnowa) potwierdzają wcześniejsze przewidywania teoretyczne na temat zachowania tego typu struktur, mówiące o tym, iż kluczową rolę odgrywa tu zmniejszenie potencjału międzycząsteczkowego i naprężeń wewnątrzcząsteczkowych, zaś anizotropia kształtu i uporządkowanie orientacyjne są drugorzędnymi czynnikami wpływającymi na generowanie uporządkowania. Wykazałem, iż odpowiednio sfunkcjonalizowane nanocząstki metalu, pomimo sferycznego kształtu i znacznego rozrzutu wielkości są zdolne do samoorganizacji prowadzącej do różnych układów przestrzennych o strukturze dalekozasięgowej. Dla takich układów hybrydowych pokrytych różnymi rodzajami tioli pierwotnych, udowodniłem fakt tworzenia układów przestrzennych wytworzonych przez odpowiednio dostosowane przestrzenie pręty hybrydowe

zdolne do organizacji w układy 1D (fazy smektyczne), 2D (modulowany smektyk), 3D (faza kolumnowa).

W toku pracy syntetycznej otrzymałem:

- ✓ 26 molekuł mezogenicznych i promezogenicznych pogrupowanych w trzy serie,
- ✓ 7 serii pierwotnych nanocząstek złota pokrytych różnej długości łańcuchami alkilowymi,
- ✓ 94 hybrydy, będące połączeniem pierwotnych nanocząstek złota oraz organicznych molekuł mezogenicznych i promezogenicznych, z czego 47 pochodnych wykazywało uporządkowanie ciekłokrystaliczne.

Otrzymane substancje zostały poddane pełnej analizie fizykochemicznej mającej na celu określenie składu oraz budowy przestrzennej badanych układów. Badania te obejmowały: rentgenowską analizę strukturalną, analizę elementarną, analizę NMR, analizę mas, analizę zachowania ciekłokrystalicznego, spektrofotometrię w zakresie fal podczerwonych.

Badania strukturalne pozwoliły wyciągnąć następujące wnioski na temat budowy i zachowania syntetyzowanych w toku niniejszej pracy doktorskiej substancji hybrydowych będących połączeniem organicznych ligandów mezogenicznych z nanocząstkami złota:

- ✓ Dane otrzymane dla przebadanych próbek w pełni pozwoliły na określenie modelu samoorganizacji ciekłokrystalicznych układów hybrydowych. Ponad połowa otrzymanych hybryd wykazywała zachowanie ciekłokrystaliczne,
- ✓ W przeważającej większości hybrydy charakteryzowały się uporządkowaniem smektycznym, w którym warstwy nanocząstek o dużej gęstości elektronicznej były przedzielone za pomocą molekuł organicznych przyłączonych do powierzchni złota za pomocą dziesięciowęglowego łańcznika. Uporządkowanie ma cechy systemu dalekozasięgowego,
- ✓ W fazie smektycznej molekuły organiczne nie wykazywały uporządkowania, a o ich cieczopodobnym charakterze świadczył szeroki dyfuzyjny sygnał w położeniu wertykalnym na rentgenogramach,
- ✓ Fazy ciekłokrystaliczne tworzone przez hybrydowe nanocząstki złota są wynikiem segregacji mobilnych ligandów ciekłokrystalicznych na powierzchni nanocząstek. Jak wskazują badania rentgenograficzne ligandy ciekłokrystaliczne lokują się głównie w obszarach przeciwnych biegunów klastra metalicznego, przez co ogólny kształt układu można przybliżyć jako cylinder,
- ✓ Niektóre próbki, w szczególności hybryd Serii II, charakteryzowały się uporządkowaniem kolumnowym, heksagonalnym lub ortorombowym,
- ✓ Wysokość cylindrów tworzących poszczególne elementy fazy ciekłokrystalicznej jest ściśle zależna od średniej długości ligandów wtórnych i nie ma na nią wpływu długość łańcuchów pierwotnych,
- ✓ Ligandy mezogeniczne o bardzo rozbudowanym fragmencie terminalnym, a więc molekuły polikatenarne nie są dobrymi promotorami ciekłokrystaliczności. Jest to najprawdopodobniej wywołane mniejszą podatnością na zmianę geometrii fragmentu terminalnego, gdzie łańcuchy są przyłączone wiązaniem eterowym w pozycji 3,4 pierścienia fenylowego,
- ✓ Obecność i parametry uporządkowania ciekłokrystalicznego są zależne, także od pierwotnie zastosowanego ligandu alkilowego. Przy zmianie długości łańcucha alkilowego

liganda pierwotnego dochodzi do zmniejszenia odległości pomiędzy klastrami w warstwach. Oznacza to, iż molekuly mezogeniczne ulokowane w częściach peryferyjnych nie występują praktycznie w środkowej części cylindra, gdzie główny wpływ na odległości mają pierwotne łańcuchy,

- ✓ Wydłużanie łańcuchów pierwotnych powoduje zwiększanie objętości centralnego fragmentu cylindra. Wynikiem tego zjawiska jest transformacja występujących faz od typowego smektyka (pełen cylinder), przez fazę smektyka modulowanego, a kończąc na fazie kolumnowej, która jest zbudowana z obiektów trójcylindrycznych z szerszym cylindrem ulokowanym w części centralnej,
- ✓ Zastosowanie molekuł polikatenarnych prowadzi do zwiększenia objętości przeciwległych fragmentów cylindra, przez co powstaje odwrócona forma cylindra, gdzie w środkowej części występuje swoiste wcięcie,
- ✓ Hybrydy Serii II wykazywały niespotykany dotąd w literaturze polimorfizm temperaturowy. Dla części próbek tej serii nie określono dokładnie symetrii poszczególnych sekwencji fazowych,
- ✓ Sekwencja fazowa próbek o dopasowanym układzie geometrycznym zmieniała się od układu mniej symetrycznego do bardziej symetrycznego, wbrew wzrastającej temperaturze. Zjawisko jest spowodowane tym, iż przemiany pochłaniające większą część energii dotyczą zaburzenia, głównie uporządkowania fragmentów organicznych, a symetria obiektów o wyższej gęstości elektronicznej (nanocząstek) jest wynikiem tego zaburzenia,
- ✓ Wszystkie przedstawione wnioski i modele zostały opracowane na podstawie badań eksperymentalnych prowadzonych w ramach przedłożonej pracy doktorskiej i wykraczają ponad dotychczas odnotowaną wiedzę literaturową.

Większość wyników opisanych w pracy znajdują się w następujących publikacjach:

1) **M.Wojcik**, M.Gora, D.Pociecha, J.Mieczkowski, E.Gorecka; „Temperature-controlled liquid crystalline polymorphism of gold nanoparticles” - **przyjęta do druku w czasopiśmie Soft Matter**, DOI: 10.1039/c1sm06436c (2011)

2) **M.Wojcik**, M.Kolpaczynska, D.Pociecha, J.Mieczkowski, E.Gorecka; „Multidimensional structures made by gold nanoparticles with shape-adaptive grafting layer” - **Soft Matter**, 2010, 6, 5397-5400

3) **M. Wojcik**, W. Lewandowski, J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Borysiuk, D. Pociecha, E. Gorecka, 'Liquid-Crystalline Phases Made of Gold Nanoparticles', **Angew. Chem. Int. Ed.** 2009, 48, 5167-5169

Inne prace związane z tematem, nie zawarte w pracy doktorskiej:

4) J. Paczesny, **M. Wójcik**, K. Sozański, K. Nikiforov, C. Tschierske, E. Gorecka, J. Mieczkowski, R. Hołyst, „Self-assembly of gold nanoparticles with bolaamphiphilic moieties in thin films” - **wysłana do recenzji**

5) E.Jaworska, **M.Wojcik**, A.Kisiel, J.Mieczkowski, A.Michalska “Gold nanoparticles solid contact for ion-selective electrodes of highly stable potential reading” – **Talanta**, 2011, 85(4):1986-9