

Mgr Paulina Krzyczkowska

Warszawa, 15.11.2016

Pracownia Fizykochemii

Dielektryków i Magnetyków

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

**Autoreferat rozprawy doktorskiej pt. „Mezogeny oraz metalomezogeny modyfikowane ugrupowaniami elektronoakceptorowymi oraz ich zastosowanie do funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek nieorganicznych”**

*Promotor: prof. dr hab. Adam Krówczyński*

Metalomezogeny są to kompleksy metali z ligandami organicznymi: łączą w sobie właściwości ciekłokrystaliczne takie jak płynność, dwójłomność, częściowe uporządkowanie translacyjne z właściwościami, które wynikają z obecności metalu takimi jak paramagnetyzm czy kolor. Ligandy organiczne kompleksujące jon metalu mogą być jednokleszczowe; np. pochodne pirydyny czy benzonitrylu, dwukleszczowe: np.  $\beta$ -diketony, lub czterokleszczowe: enaminoketonowe pochodne diamin aromatycznych lub alifatycznych, ftalocyjaniny lub porfiryny. Same ligandy mogą być mezogenami, ale nie jest to warunek konieczny by kompleks metalu wykazywał właściwości ciekłokrystaliczne. Atom metalu jest zazwyczaj umieszczony w pobliżu środka ciężkości molekuly. Kompleksy mezogeniczne mają najczęściej kształt rdzenia zbliżony do koła, kwadratu, prostokąta lub trójkąta, rzadziej tetraedru, piramidy kwadratowej czy trygonalnej bądź oktaedru. Większość metalomezogenów ma do sztywnego rdzenia przyłączonych kilka podstawników łańcuchowych najczęściej alkilowych lub/i alkoksylowych. Zależnie od wprowadzonego w strukturę jonu metalu substancje te mogą być diamagnetyczne lub paramagnetyczne. Odpowiednio zaprojektowane metalomezogeny mogą też być dobrymi donorami lub akceptorami elektronów, co powoduje że fazy kolumnowe tworzone przez te materiały wykazują przewodnictwo elektryczne; dziurowe lub elektronowe. Do ciekawych właściwości metalomezogenów należy także ich silny dichroizm, związany z ich absorpcją w zakresie widzialnym.

Wśród substancji mezogenicznych, kompleksy metali stanowią nadal jedynie niewielką grupę materiałów, stosunkowo rzadko wykorzystywaną i nadal słabo poznaną, mimo że ich właściwości takie jak łatwość 'programowania' geometrii molekuly, paramagnetyzm, kolor czy fotoprzewodnictwo wydają się być obiecujące z punktu widzenia przyszłych zastosowań.

W ramach pracy doktorskiej otrzymałam dwie grupy kompleksów Ni(II): karbonylowinyłowych pochodnych 1,2-fenylenodiaminy oraz diamin heterocyklicznych - 6,7-diaminochinoksaliny oraz 1,2:3,4-dibenzo-7,8-diaminofenazyny. Architektura molekularna zsyntezowanych związków była tak modyfikowana aby umożliwić określenie wpływu różnych czynników molekularnych – przede wszystkim sterycznych i elektronowych - na stabilność faz ciekłokrystalicznych.

Kompleksy pierwszej grupy - pochodne 1,2-fenylenodiaminy (33 związki) zawierały w cząsteczce zarówno ugrupowania aroilowinyłowe jak i barbiturylidenometinowe, dzięki czemu otrzymane związki miały duży moment dipolowy w płaszczyźnie cząsteczki. Porównanie właściwości niesymetrycznych barbiturylidenometinowych kompleksów z ich symetrycznymi analogami bis-aroilowinyłowymi wykazało bardzo duży wpływ momentu dipolowego cząsteczek na stabilność tworzonych faz ciekłokrystalicznych. Pochodne barbiturowe tworzyły fazę kolumnową heksagonalną w szerokim zakresie temperatur, natomiast większość ich symetrycznych analogów nie była mezogeniczna. Rolę momentu dipolowego dodatkowo potwierdziłam wymieniając w niektórych kompleksach, w ugrupowaniu barbiturowym, jeden z atomów tlenu na atom siarki, zwiększając przez to moment dipolowy cząsteczki, co dodatkowo stabilizowało fazę kolumnową. Innym czynnikiem molekularnym, który istotnie wpływał na stabilność mezofazy była sztywność i płaskość rdzenia mezogenicznego. W badanych kompleksach labilną część rdzenia mezogenicznego stanowił fragment aroilowinyłowy, którego ustawienie względem pozostałego fragmentu rdzenia można było łatwo zmieniać wprowadzając do struktury molekularnej odpowiednie podstawniki. Koplarność obu fragmentów rdzenia, którą osiągnięto przez wprowadzenie grup mostkowych, stabilizowała silnie fazę kolumnową: dla niektórych materiałów fazę Col<sub>h</sub> obserwowałam od temperatur pokojowych do temperatury dekompozycji materiału ok. 350°C. Odwrotnie zaś - zakłócenie płaskości rdzenia przez oddziaływanie steryczne podstawników alkilowych prowadziło do destabilizacji mezofazy. Określiłam też wpływ rodzaju podstawnika; alkilowego lub alkoksylowego na właściwości ciekłokrystaliczne. Zwykle uważa się, że wymiana łańcuchów alkilowych na alkoksylowe sprzyja tworzeniu fazy ciekłokrystalicznej ze względu na efekt mezomeryczny.. Moje badania

wykazały, że wpływ jest bardziej złożony - zależy silnie od pozycji podstawnika w molekuale. Stwierdziłam, że w przypadku podstawników w pozycji *para* względem grupy silnie elektonoakceptorowej (grupy karbonylowej) wymiana grupy alkoksylowej na alkiłową nie destabilizuje mezofazy – przyczyną jest silny efekt hiperkoniugacji.

O ile pierwsza grupa związków - pochodne 1,2 fenylendiaminy, wykazywały prostą sekwencję fazową (związki te tworzyła jedynie fazę Col<sub>h</sub>) to druga grupa otrzymanych przeze mnie materiałów - pochodne chinoksaliny i fenazyny (12 związków) miała bardziej zróżnicowane właściwości. Zgodnie z oczekiwaniami pochodne fenazyny, ze skondensowanym układem pierścieni aromatycznych, miały znacznie silniejsze właściwości ciekłokrystaliczne. Kompleksy Ni(II) fenazyny miały temperaturę klarowania niemal o 100K wyższą niż ich odpowiedniki chinoksalinowe. Niemetaliczne pochodne kwasowe chinoksaliny nie były ciekłokrystaliczne. Dla karboksylowej pochodnej fenazyny zaobserwowałam sekwencję mezofaz: nematyk-Col<sub>h</sub>-Col<sub>r</sub>.. Sieć wiązań wodorowych dla tego materiału odpowiadała za superstrukturę fazy Col<sub>h</sub>. Materiały te miały również silne właściwości żelujące i luminescencyjne.

Ponadto karboksylowe pochodne chinoksaliny i fenazyny użyte zostały do sfunkcjonalizowania nanocząstek tlenku tytanu i fosforanu lantanu. Próby wykorzystania tiolowych pochodnych kompleksów barbiturowych do sfunkcjonalizowania powierzchni nanocząstek złota nie zakończyły się powodzeniem.

Wszystkie otrzymane materiały zostały przebadane i scharakteryzowane za pomocą różnorodnych metod fizykochemicznych.