

Dr Jolanta Konieczkowska

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk

Azo polimery amorficzne - modyfikacja strukturalna a możliwość sterowania wybranymi właściwościami indukowanymi promieniowaniem UV-Vis w aspekcie aplikacyjnym

Zgodnie ze stanem prawnym obowiązującym na dzień zgłoszenia, dokumentacja została przygotowana na podstawie przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668), w szczególności artykułów 218-226 wspomnianej Ustawy ze zmianami obowiązującymi w dniu 30.09.2023.

Kandydatka spełnia wymogi stawiane w art. 219. w/w Ustawy, czyli:

- 1) **posiada stopień doktora;** (strona 2 Autoreferatu)
- 2) posiada w dorobku osiągnięcia naukowe albo artystyczne, stanowiące znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny, w tym co najmniej:
 - a) **1 monografię naukową** wydaną przez wydawnictwo, które w roku opublikowania monografii w ostatecznej formie było ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. a, lub
 - b) **1 cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych lub w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. b,** (strony 3 – 69 Autoreferatu) lub
 - c) 1 zrealizowane oryginalne osiągnięcie projektowe, konstrukcyjne, technologiczne lub artystyczne;
- 3) **wykazuje się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej** (strony 78 – 80 Autoreferatu).

Autoreferat

Załącznik nr 2

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

1. Imię i nazwisko habilitanta

Jolanta Konieczkowska

ORCID: 0000-0001-8096-2661

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Stopień naukowy/ zawodowy (Data nadania)	Podmiot nadający	Tytuł pracy (Promotor)	Informacje dodatkowe
Doktor (nauki chemiczne) 25.06.2017	Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach	<i>Nowe azo poliamidoimidy i azo poliesteroidimidy: badania wpływu budowy chemicznej na właściwości fizyczne, w tym fotoindukowaną dwójłomność optyczną.</i> Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak Promotor pomocniczy: prof. PW dr hab. inż. Anna Kozanecka-Szmigiel (Politechnika Warszawska)	Praca wyróżniona Praca realizowana w CMPW PAN w Zabrze
Magister (chemia) 26.06.2013	Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach	<i>Poliimidy fotochromowe – wpływ sposobu przyłączenia chromoforu i jego zawartości na wybrane właściwości fizykochemiczne</i> Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak	Praca realizowana w CMPW PAN w Zabrze
Licencjat (chemia) 20.06.2011	Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach	<i>Otrzymywanie poliimidów zawierających pochodne azobenzenu w wyniku funkcjonalizacji post-polimeryzacyjnej</i> Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak	

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

Okres zatrudnienia	Stanowisko i miejsce zatrudnienia
03.2018 – obecnie	Adiunkt Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze
10.2014 – 02.2018	Asystent Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze

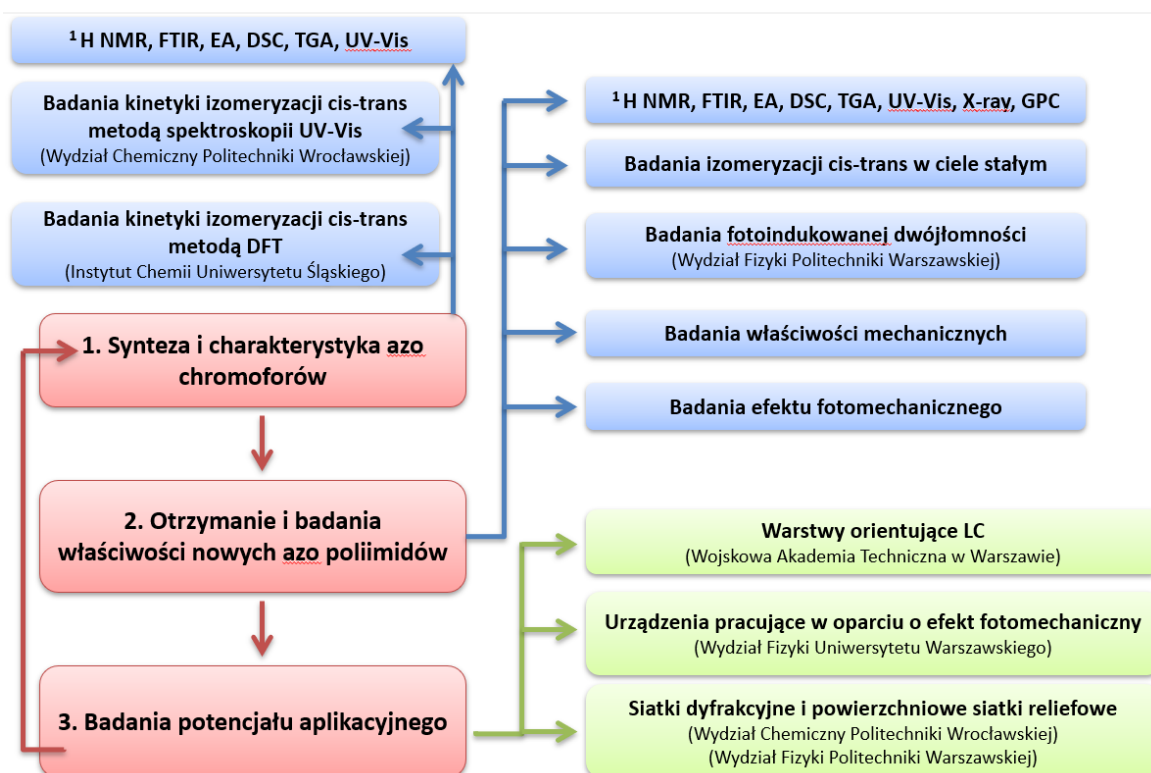
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

Streszczenie

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego polegało na zaprojektowaniu i otrzymaniu szeregu nowych polimerów fotochromowych zawierających ugrupowania imidowe oraz wiązania azowe (-N=N-) między pierścieniami aromatycznymi – azo poliimidy, w których można kontrolować zjawiska indukowane światłem spolaryzowanym tj. izomeryzację *trans-cis-trans*, odkształcenie folii polimerowej, czyli efekt fotomechaniczny oraz deformację powierzchni polimeru, czyli powstawanie powierzchniowych siatek reliefowych (SRG – z ang. Surface Relief Grating), poprzez odpowiednią modyfikację ich budowy chemicznej. Opracowanie możliwości sterowania odpowiedzią fotochromową polimerów jest kluczowe w obszarze fotoniki, która jest w coraz większym stopniu wykorzystywana, jako element uzupełniający lub zamienny wobec elektroniki. Celem badań było określenie zależności pomiędzy architekturą azo polimerów a ich wybranymi właściwościami fotoindukowanymi, co jest konieczne do otrzymania materiału o przewidywalnych właściwościach indukowanych energią fotonów.

Na pierwszym etapie badań zaprojektowałam i syntezowałam serię azo chromoforów będących pochodnymi azobenzenu i azo pirydyny, dla których przeprowadzono pomiary kinetyki izomeryzacji *cis-trans* w roztworze. Wyniki tych badań pozwoliły określić związki, dla których konwersja izomeru *cis* do *trans* przebiega szybko, a dla których jest to długi

proces. Wykorzystując elementy inżynierii materiałowej, otrzymałam serię azo poliimidów różniących się mikrostrukturą łańcucha głównego oraz rodzajem, zawartością i miejscem przyłączenia azo barwnika. Syntezowane azo poliimidy były wszechstronnie charakteryzowane w szczególności biorąc pod uwagę ich kluczowe właściwości dla zastosowań w fotonice i optoelektronice – termiczne, optyczne oraz fotoindukowane tj. izomeryzacja *trans-cis-trans*, dwójłomność, deformacja powierzchni polimeru oraz odkształcenie folii polimerowej. Zwieńczeniem przeprowadzonych badań było wytypowanie azo poliimidów o najkorzystniejszych właściwościach fizykochemicznych, w tym indukowanych światłem spolaryzowanym, w celu określenia ich potencjału aplikacyjnego. Badania aplikacyjne prowadzono w kierunku wytwarzania efektywnych struktur fonicznych o kontrolowanej amplitudzie modulacji powierzchni warstwy polimeru, wykorzystania azo poliimidów jako warstw orientujących mieszaninę ciekłokrystaliczną (LC) w komórkach ciekłokrystalicznych, oraz na dalszym etapie zastosowania otrzymanych komórek LC w konkretnych urządzeniach. Badania prowadziłam w „sprzężeniu zwrotnym”, tzn. wyniki badań określonych właściwości fizykochemicznych, w szczególności właściwości indukowanych światłem z zakresu UV-Vis, stanowiły inspirację do dalszej modyfikacji chemicznej otrzymanych związków. Cel i zakres badań stanowiący osiągnięcie naukowe w postaci schematu prezentuje rys. 1.



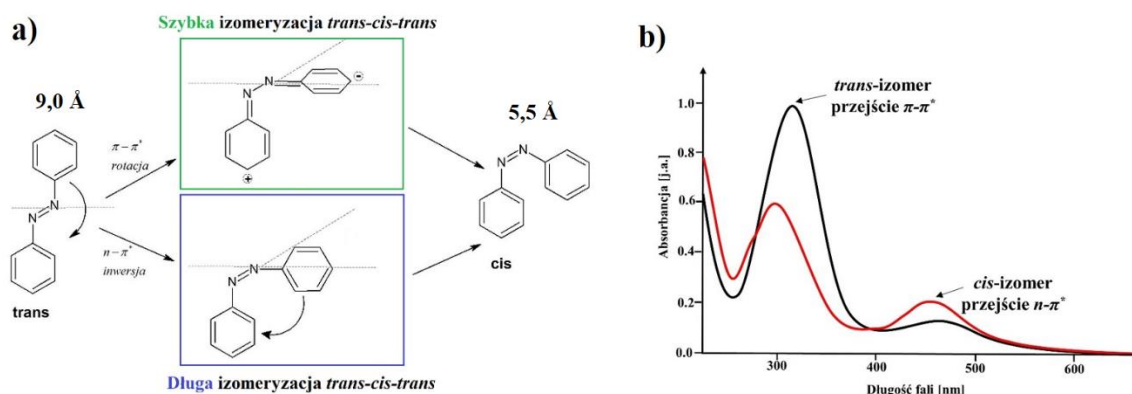
Rysunek 1. Cel i zakres badań stanowiących osiągnięcie naukowe przedstawione w postaci schematu.

Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie pewnych ogólnych zależności między budową chemiczną nowych azo chromoforów i azo poliimidów, a zjawiskami indukowanymi światłem spolaryzowanym, które umożliwiają uzyskanie materiałów o wymaganych właściwości dostosowanych dla konkretnych zastosowań. Azo polimery wykazujące obiecujące właściwości fizykochemiczne, w tym właściwości indukowane światłem, mogą znaleźć potencjalne zastosowanie do budowy urządzeń których działanie sterowane jest światłem.

Podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego jest osiągnięcie naukowe stanowiące znaczny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych. Na cykl opublikowanych prac stanowiących osiągnięcie habilitacyjne składa się 10 powiązanych tematycznie artykułów naukowych (oznaczonych w autoreferacie jako **H1** – **H10**) opublikowanych w czasopismach naukowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. B. Tytuł osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego brzmi: *Azo polimery amorficzne – możliwość sterowania wybranymi właściwościami indukowanymi promieniowaniem UV-Vis w aspekcie aplikacyjnym*. Wśród publikacji wykazanych jako osiągnięcie naukowe, dziewięć prac opublikowano w czasopismach z listy *Journal Citation Report*, a jedna (**H2**) stanowi rozdział w monografii anglojęzycznej, którą napisałam na zaproszenie edytora. Przeprowadzone studia literaturowe opisane w pracach oznaczonych w autoreferacie jako **H1** i **H2**, wykazały brak systematycznych badań w obszarze dotyczącym izomeryzacji *trans-cis-trans* azo poliimidów w ciele stałym, czyli wydajność izomeryzacji *trans-cis*, dynamika termicznej izomeryzacji *cis-trans* oraz wielokrotna izomeryzacja *trans-cis-trans*, oraz efektu fotomechanicznego w azo polimerach amorficznych, co było inspiracją do ich podjęcia. Prace naukowe stanowiące podstawę osiągnięcia naukowego prezentowanego wniosku habilitacyjnego wpisują się w światowy nurt badań poszukujących nowych rozwiązań materiałowych dla technologii fotonicznych i optoelektronicznych.

I. Wprowadzenie i motywacja

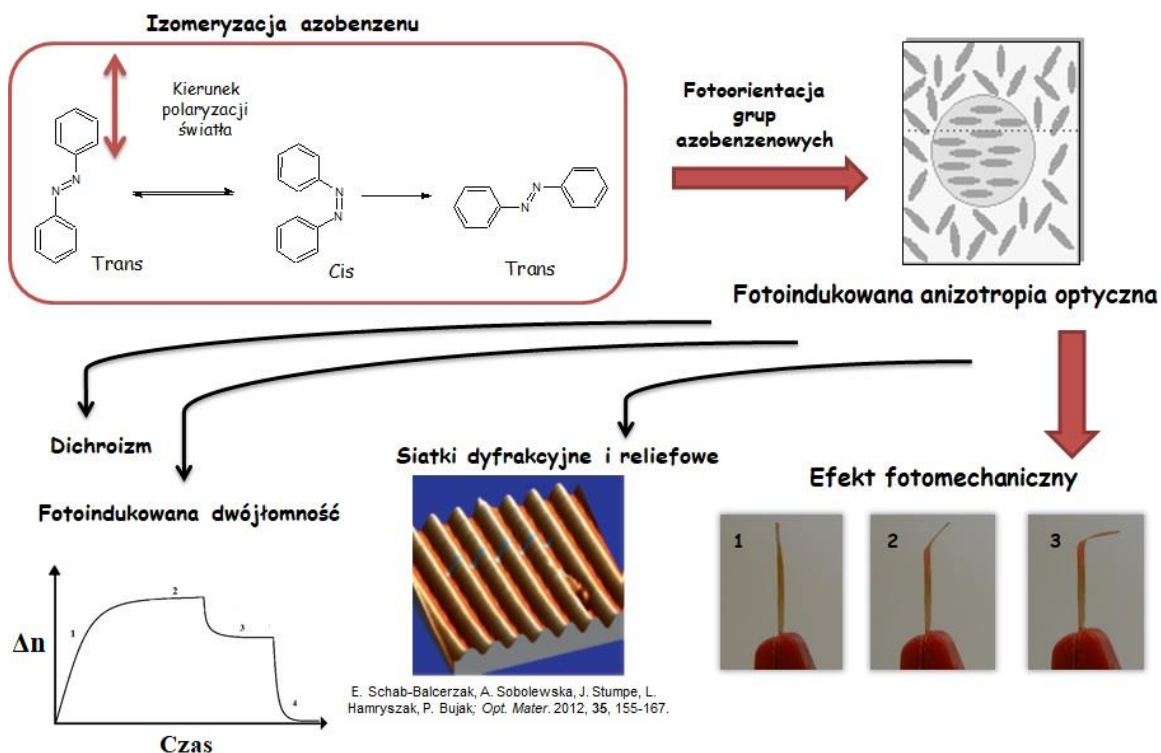
Dynamiczny rozwój nowoczesnych technologii opartych na wykorzystaniu światła w celu zmiany właściwości materiału światłoczułego, wymusza poszukiwanie nowych związków mogących sprostać wciąż rosnącym potrzebom. Szczególnie prężnie rozwijającymi się obszarami są fotonika i optoelektronika. Pomimo ponad dwóch dekad badań związanych z wykorzystaniem fotoaktywnych materiałów organicznych w technologiach wykorzystujących energię fotonów np. holograficznym zapisie danych, poszukiwania nowych materiałów są wciąż aktualne. Tradycyjne metody przechowywania danych, w tym przechowywanie w „chmurze” nie są wystarczające, aby nadażyć na wciąż rosnącymi potrzebami na pamięć masową. Z tego powodu, w 2020 roku laboratorium badawcze Microsoft AI ogłosiło prace nad nowym projektem HSD (z ang. *Holographic Storage Device*) we współpracy z gigantem pamięci masowej w „chmurze” firmą Azure. Celem projektu jest stworzenie rozwiązań dla pamięci masowej wykorzystującej technologię holograficzną. Materiały fotoczułe w postaci cienkich folii coraz częściej są wykorzystywane do stworzenia prototypów urządzeń, których praca oparta jest na efekcie fotomechanicznym, gdzie w wyniku działania wiązki światła spolaryzowanego dochodzi do mechanicznego odkształcenia materiału. Tego typu polimery z powodzeniem wykorzystano do stworzenia mikropipet [1], mikrosiłników napędzanych światłem [2,3], oscylatorów polimerowych [4], optycznie sterowalnych ramion w „azo robotach” polimerowych [5-9], czy obwodów elektrycznych typu „ON/OFF” sterowanych światłem [10]. Innym ciekawym zastosowaniem materiałów fotoaktywnych są membrany, które mogą być wykorzystane do kontrolowanego dozowania, usuwania i separacji gazów. Inteligentne azo membrany były badane jako filtry powietrza w postaci nanowłókien [11], membrany do kontrolowanego dozowania gazów [12], materiały o przełączalnej zwilżalności do separacji olej/woda [13]. Podstawowymi zagadnieniami niezbędnymi do otrzymania tanich, łatwych w syntezie i modyfikacji materiałów m.in. jest zrozumienie zależności między strukturą materiałów fotoaktywnych a danym procesem optycznym.



Rysunek 2. (a) Mechanizm izomeryzacji *trans-cis-trans* na przykładzie azobenzenu, (b) zmiany na widmach UV-Vis pod wpływem działania wiązki wzbudzającej.

Działanie wiązką światła z zakresu absorpcji azo materiału prowadzi do konwersji stabilnego termicznie izomeru *trans* do meta stabilnego izomeru *cis*. Izomeryzacja wiąże się ze zmianami geometrycznymi i strukturalnymi azo cząsteczki oraz właściwościami spektralnymi w zakresie UV-Vis. Przykładowo, dla azobenzenu różnica w odległościach między atomami węgla w pozycji 4 i 4' zmienia się z 9,0 Å dla izomeru *trans* do 5,5 Å dla izomeru *cis*, wraz ze zmianą momentu dipolowego z 0 D do 3D (rys. 2a). Zmiany spektralne podczas izomeryzacji *trans-cis* są dobrze widoczne na widmach absorpcyjnych w zakresie UV-Vis. Działanie wiązką wzbudzającą prowadzi do jednoczesnego obniżenia absorbancji i hipsochromowego przesunięcia maksimum absorpcji względem polimeru przed naświetlaniem oraz do wzrostu intensywności pasma przejścia $n-\pi^*$ (rys. 2b). Powrót formy *cis* do *trans* może nastąpić w wyniku termicznej relaksacji lub poprzez naświetlanie światłem o innej długości fali, w szczególności z zakresu absorpcji izomeru *cis*. Zmiany na widmach UV-Vis prowadzą do pojawienia się punktów izobestycznych, odpowiadających długości fali dla których absorbancja nie ulega zmianie w wyniku działania wiązki wzbudzającej. Monitorując zmiany absorbancji związane z przejściem *trans-cis* lub *cis-trans* można wyznaczyć kinetykę tych reakcji, która wynika z budowy azo chromoforu, długości światła wzbudzającego oraz jego intensywności, jak również jest zależna od mechanizmu według którego zachodzi reakcja *trans-cis-trans*. W literaturze wyróżnia się dwa główne mechanizmy izomeryzacji tj. rotacja i inwersja, które różnią się sposobem obrotu pierścieni fenylowych względem wiązania azowego [14,15]. Izomeryzacja na drodze rotacji przebiega z pęknięciem wiązania π między atomami azotu i swobodnym obrocie o 180° jednego z pierścieni fenylowych względem wiązania azowego. Dla inwersji, następuje skręcenie w płaszczyźnie jednego z pierścieni aromatycznych (rys. 2). Przyjmuje

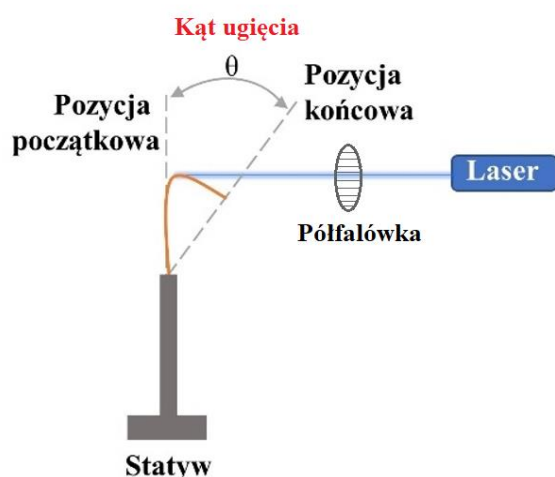
się, że izomeryzacja na drodze rotacji przebiega szybciej niż poprzez inwersję m.in. ze względu na mniejszą objętość swobodną potrzebną na zajście przejścia pomiędzy izomerami (dla azobenzenu $0,12 \text{ nm}^3$ rotacja vs. $0,28 \text{ nm}^3$ inwersja) [16].



Rysunek 3. Efekty indukowane światłem spolaryzowanym w polimerach fotochromowych.

W wyniku wielokrotnych, powtarzalnych cykli izomeryzacji dochodzi do prostopadłego ułożenia długich osi cząsteczek azo chromoforu względem wektora natężenia pola elektrycznego fali świetlnej (fotoorientacja lub fotorządowanie), czego wynikiem jest pojawienie się fotoindukowanej anizotropii optycznej (POA, z ang. *photoinduced optical anisotropy*) (rys. 3) [17]. Zmiana ułożenia molekuł azo chromoforu może być obserwowana poprzez zmiany współczynników absorpcji światła (dichroizm), współczynników załamania światła (dwójłomność) oraz jako równoczesne zmiany obu współczynników poprzez zapis holograficzny objętościowych siatek dyfrakcyjnych. Podczas naświetlania warstw azo polimerowych może dochodzić również do deformacji powierzchni materiału na skutek transportu masy polimeru, co prowadzi do powstania powierzchniowych siatek reliefowych [18]. Szczególnym zjawiskiem obserwowanym dla azo polimerów jest efekt fotomechaniczny, gdzie za sprawą spolaryzowanej wiązki światła dochodzi do zmiany w wymiarach materiału fotoaktywnego, spowodowanej przekształceniem energii fotonów w energię mechaniczną próbki [19]. W prowadzonych badaniach efekt fotomechaniczny

analizowałam poprzez pomiary kąta ugięcia folii azo polimerowej ($\sim 10 - 30 \mu\text{m}$) pod wpływem wiązki diody laserowej ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $P = 80 \text{ mW}$). Kąt ugięcia definiowany jest jako kąt pomiędzy linią prowadzoną od punktu mocowania próbki do jej końca w stanie początkowym przed działaniem wiązki wzbudzającej, a linią przechodzącą przez punkt mocowania próbki i jej koniec w stanie maksymalnego odgięcia (rys. 4). Jak wskazuje literatura, ugięcie folii polimerowych wynika ze zmian geometrycznych (pojawienie się izomeru *cis*) oraz gradientu współczynnika absorpcji w obrębie próbki [19]. Strona folii polimerowej bezpośrednio poddana działaniu wiązki laserowej absorbuje znacznie więcej promieniowania niż strona przeciwna. Powrót folii polimerowej do stanu sprzed naświetlaniem może przebiegać w wyniku spontanicznej relaksacji (w zależności od azo polimeru trwa od kilku minut do kilku miesięcy lub dłużej), jak również pod wpływem działania wiązki laserowej o innej polaryzacji światła lub innej długości fali (powrót przebiega szybko, zazwyczaj w zakresie od sekund do minut).

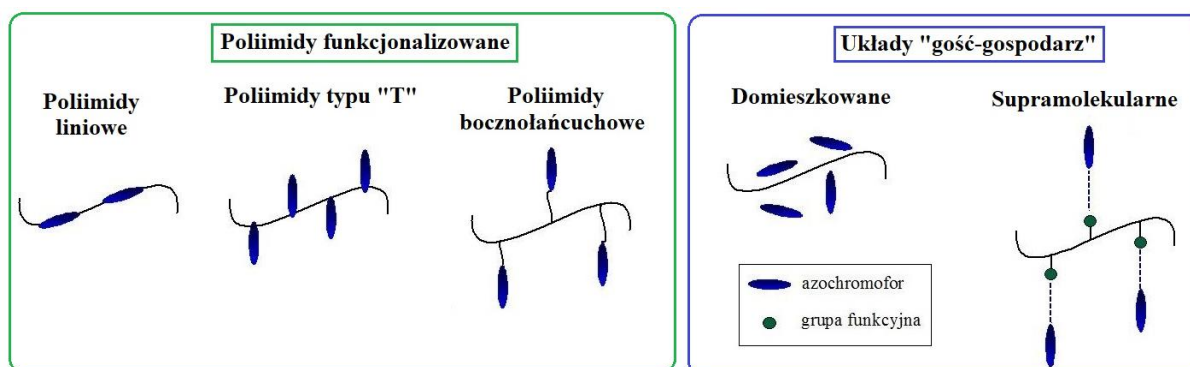


Rysunek 4. Kąt ugięcia folii azo polimerowej pod wpływem spolaryzowanej wiązki wzbudzającej.

Warto wspomnieć, że efekt fotomechaniczny był szeroko badany dla polimerów ciekłokrystalicznych, czy azo elastomerów [20,21]. Natomiast zjawisko to dla polimerów amorficznych zaczęto badać stosunkowo niedawno, zaledwie od 10 lat, gdzie zainteresowanie wzbudzają głównie azo poliimidy [22-25]. Azo polimery amorficzne opisane w literaturze, w porównaniu do innych grup materiałów ulegających mechanicznym zmianom pod wpływem światła spolaryzowanego, charakteryzują się mniejszymi kątami ugięcia i znacznie dłuższym czasem naświetlania potrzebnym do uzyskania maksymalnego odkształcenia próbki. Jednak niewątpliwą zaletą polimerów amorficznych jest ich wysoka

odporność termiczna umożliwiającą ich wykorzystanie w urządzeniach narażonych na działanie wysokich temperatur.

Poliimidy to ciekawa grupa materiałów, która ze względu na obecność heterocyklicznych pierścieni imidowych charakteryzuje się szeregiem właściwości korzystnych dla zastosowań przemysłowych m.in. wysoką stabilnością termiczną, dobrymi właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi i adhezyjnymi oraz niskimi współczynnikami załamania światła i wysoką przejrzystością [26]. Poliimidy znajdują szerokie zastosowanie m.in. jako powłoki ochronne w lotnictwie, części wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, izolatory w elektronice, kondensatory wysokiego napięcia, oraz warstwy pasywne w bateriach litowo-jonowych [27]. Wprowadzenie do struktury poliimidu czułych na światło ugrupowań azowych (N=N), umożliwia generowanie w materiale wielu interesujących efektów, co rozszerza ich możliwości aplikacyjne o nowoczesne technologie takie jak fotonika, optoelektronika i wiele innych [27]. Efekty indukowane światłem w azo polimerach wynikają z izomeryzacji z *trans-cis-trans* ugrupowania azowego na skutek działania światła z zakresu absorpcji danego materiału.



Rysunek 5. Rodzaje azo poliimidów podzielone ze względu na sposób przyłączenia azo chromoforu do łańcucha głównego polimeru.

Uwzględniając sposób wprowadzenia azo chromoforu do łańcucha głównego, azo poliimidy można podzielić na dwie grupy tj. poliimidy funkcjonalizowane i układy „gość-gospodarz” (rys. 5). W tych pierwszych barwnik jest częścią łańcucha głównego (poliimidy liniowe), lub mogą być przyłączone jako ugrupowania boczne łańcucha polimerowego (poliimidy typu „T”, poliimidy „bocznołańcuchowe”). W polimerach typu „T” jeden z pierścieni aromatycznych azo chromoforu stanowi część łańcucha głównego, natomiast wiązanie N=N umieszczone jest jako element boczny łańcucha polimerowego. W autoreferacie, każdorazowo, gdy wspominam o polimerach „bocznołańcuchowych” (z ang. *side-chain polymers*), mam na myśli polimery, w których chromofor stanowi ugrupowanie boczne,

które jest połączone z łańcuchem polimerowym np. za pomocą łącznika alkoksyłowego [14]. Układy „gość-gospodarz” to polimery, w których matryca polimerowa pełni rolę „gospodarza”, a chromofor „gościa”. Polimery te charakteryzują się brakiem kowalencyjnego wiązania między barwnikiem a matrycą polimerową. Układy takie zawierają cząsteczki chromoforu rozproszone molekularnie w matrycy polimerowej lub połączone są z matrycą za pomocą oddziaływań supramolekularnych takich jak oddziaływania wodorowe czy jonowe. Mnogość sposobów połączenia chromoforu z łańcuchem polimeru prowadzi do znacznych różnic we właściwościach syntezowanych azo polimerów wpływających m.in. na izomeryzację *trans-cis-trans*, która warunkuje powstanie fotoindukowanej dwójłomności, efektu fotomechanicznego, siatek objętościowych i reliefowych. Ciekawym jest, jak sposób oraz zawartość jednostek azobenzenowych oraz ich rodzaj wpływają na powyższe efekty generowane światłem. Pomimo wielu badań poczynionych w kierunku zrozumienia powiązania między strukturą chemiczną azo polimeru a zjawiskami indukowanymi światłem, zależność ta nie została wystarczająco poznana. Poszukiwanie odpowiedzi na pytania dotyczące korelacji pomiędzy budową azo polimeru a fotoizomeryzacją i efektem fotomechanicznym stały się inspiracją do podjęcia dalszych badań na przestrzeni lat 2018 – 2023, których rezultaty przedstawiam w niniejszej rozprawie habilitacyjnej. Chciałabym zaznaczyć, że badaniami efektu fotomechanicznego oraz izomeryzacji *trans-cis-trans* nie zajmowałam się w trakcie trwania doktoratu. Były to dla mnie nowe kierunki badań, które wymagały znacznego rozszerzenia warsztatu badawczego, opanowania metod oraz wypracowania odpowiednich procedur badawczych, jak również rozszerzenia infrastruktury pomiarowej poprzez zakup oraz modyfikację aparatury. Dzięki pozyskanym przeze mnie środkom finansowym w ramach projektu SONATA 15 (*Efekt fotomechaniczny w amorficznych azo polimerach*, UMO-2019/35/D/ST5/00533) którego jestem kierownikiem, utworzyłam w CMPW PAN nowe stanowisko badawcze, w którym można przeprowadzić badania zmian właściwości optycznych związków w zakresie UV-Vis indukowanych światłem oraz efektu fotomechanicznego dla szerokiego spektrum wiązek wzbudzających ($\lambda = 360 - 680$ nm, diody laserowe lub diody LED). Stanowisko do badań właściwości optycznych umożliwia pomiary zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym.

II. Omówienie osiągnięcia naukowego

Inspiracją do podjęcia badań stanowiących osiągnięcie habilitacyjne było przedstawienie aktualnego stanu wiedzy, które ukierunkowałam na dwa zagadnienia a mianowicie na

badania wpływu budowy azo poliimidów na proces izomeryzacji *cis-trans* w ciele stałym oraz na efekt fotomechaniczny. Dokonane usystematyzowanie wiedzy dotyczącej wspomnianych efektów opublikowałam w dwóch pracach oznaczonych w autoreferacie jako **H1** i **H2**.

Wyniki badań opisanych w literaturze dotyczące izomeryzacji *cis-trans* w ciele stałym generowanej w azo poliimidach zebrałam w publikacji **H1**. Przegląd literatury ograniczyłam do badań izomeryzacji w ciele stałym ze względu na fakt, że praktyczne zastosowanie tego typu materiały znajdują w postaci cienkich warstw lub folii. Z tego względu, informacja o możliwości tworzenia warstw i folii oraz wydajności reakcji *trans-cis* jak i dynamice termicznej relaksacji formy *cis* do *trans* w ciele stałym jest bardziej pożądana w kontekście projektowania azo poliimidów dla konkretnych zastosowań. Praca **H1** przedstawia wyniki badań opublikowanych w latach 2009 – 2019 (sumarycznie 13 prac) i obejmuje wszystkie cztery rodzaje azo poliimidów tj. polimery liniowe, polimery typu „T”, polimery „bocznołańcuchowe” oraz układy typu „gość-gospodarz”. Przeprowadzony przegląd literatury prowadził do kilku istotnych konkluzji związanych z wpływem mikrostruktury łańcucha polimerowego na izomeryzację *trans-cis-trans*. Zawartość izomeru *cis* w stanie fotostacjonarnym oraz czas konwersji formy *cis* do *trans* były uzależnione od sposobu przyłączenia chromoforu do łańcucha polimerowego. Przegląd literatury wykazał, że:

- zawartość izomeru *cis* w stanie fotostacjonarnym dla azo poliimidów wynosiła 5 – 57 % i uzależniona od położenia wiązki wzbudzającej względem maksimum pasma absorpcji polimeru. Wzbudzenie przejść $\pi-\pi^*$ wpływało korzystnie na zwiększenie wydajności reakcji *cis-trans*,
- poliimidy liniowe wykazywały najdłuższy czas powrotu formy *cis* do *trans*. Po 7 dniach od wyłączenia wiązki wzbudzającej nie obserwowano całkowitej konwersji do izomeru *trans*. Ponadto, polimery liniowe zawierające grupy typu „cardo” lub grup CF_3 wykazywały bardziej wydajną konwersję izomeru *trans* do *cis*, prawdopodobnie ze względu na rozsunięcie łańcuchów polimerowych i zwiększenie objętości swobodnej niezbędnej do efektywnej izomeryzacji,
- układy typu „gość-gospodarz” oraz poliimidy „bocznołańcuchowe” charakteryzowały się relatywnie szybkim przejściem izomeru *cis* w *trans* (poniżej 4h).

Najważniejszym wnioskiem płynącym z przeprowadzonego przeglądu literatury było stwierdzenie, że trudno jest określić wpływ elementów budowy azo poliimidu na wydajność

izomeryzacji oraz na powrót formy *cis* do *trans*. Prace omówione w publikacji **H1** wykorzystują różne źródła światła wzbudzającego do generowania reakcji *trans-cis*, znacząco różnią się procedurami tworzenia warstw polimerowych do badań i w wielu przypadkach badania ograniczały się do podania zawartości izomeru *cis* bez śledzenia dynamiki konwersji *cis-trans*. Stwierdziłam brak publikacji, w których wykorzystano by to samo źródło światła wzbudzającego dla polimerów różniących się miejscem wprowadzenia azo chromoforu. Ponadto, nie znalazłam publikacji dotyczącej możliwości wielokrotnego generowania odwracalnej izomeryzacji *trans-cis-trans* w azo poliimidach. Informacja o możliwości wielokrotnego wzbudzania izomeryzacji jest istotna z punktu widzenia zastosowania azo poliimidów w urządzeniach, których praca opiera się na wielokrotnej zmianie właściwości generowanych światłem np. w azo membranach do kontrolowanej separacji gazów, holograficznych nośnikach pamięci wielokrotnego zapisu (RW – *ReWritable*), azo robotach sterowanych światłem spolaryzowanym („ramiona” polimerowe, mikro silniki, mikropipety) [1,3,5]. Przeprowadzony przegląd literatury doprowadził mnie do postawienia następujących pytań „Jakie *elementy budowy chemicznej azo poliimidów są kluczowe, w celu otrzymania materiału charakteryzującego się szybką izomeryzacją cis-trans, lub odwrotnie, które elementy budowy chemicznej decydują o długim przejściu formy cis w trans? Czy jestem w stanie wyodrębnić te elementy budowy azo polimerów, aby móc sterować wielkością efektów indukowanych światłem? Czy możliwe jest generowanie wielokrotnej i wydajnej izomeryzacji trans-cis-trans w azo poliimidach, co umożliwiłoby ich zastosowanie w urządzeniach, których działanie oparte jest na wielokrotnym wzbudzaniu wspomnianego efektu?* Przemyślenia te ukierunkowały moje badania na określenie wpływu elementów budowy azo poliimidów, jak i ich właściwości fizycznych na wydajność izomeryzacji *trans-cis* oraz dynamikę reakcji *cis-trans*. Ponadto, podjęłam się przeprowadzenia badań związanych z możliwością wielokrotnego generowania izomeryzacji *trans-cis-trans* w azo poliimidach wykorzystując wiązki wzbudzające o różnych długościach fali.

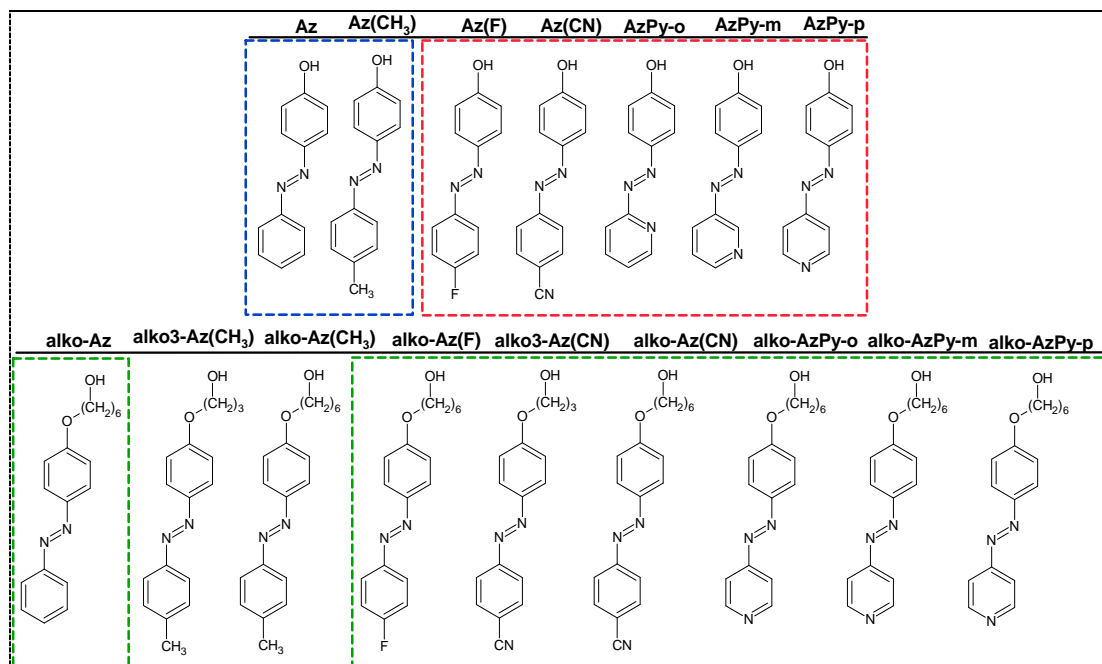
Wyniki badań opisanych w literaturze dotyczące wykorzystania energii fotonów do odkształcenia folii polimerowej, czyli efektu fotomechanicznego w azo polimerach amorficznych, przedstawiłam w publikacji **H2**. Praca ta jest zbiorem 16 artykułów opublikowanych w latach 2011 – 2019, z czego zdecydowana większość (13 prac) dotyczy efektu fotomechanicznego w azo poliimidach liniowych, czyli zawierających azo chromofory w łańcuchu głównym makrocząsteczek. Niewiele publikacji dotyczących

efektu fotomechanicznego w polimerach amorficznych świadczy o nowości podjętej tematyki. W pracy tej ujęłam również swoje dwie publikacje **H9** i **H10** wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego, do powstania których zainspirował mnie przegląd literatury wykonany w 2018 roku, który wykazał brak badań efektu fotomechanicznego w azo poliimidach typu „T” oraz układach typu „gość-gospodarz”. W chwili podjęcia badań dotyczących wymienianych rodzajów azo polimerów nie było doniesień literaturowych dotyczących tego zagadnienia.

Określenie aktualnego stanu wiedzy wykazało, że efekt fotomechaniczny był badany głównie przez jedną grupę badawczą, zespół prof. Timothy Whitea z *Air Force Research Laboratory, Materials and Manufacturing Directorate* w USA. Ich badania koncentrowały się na azo poliimidach liniowych, gdzie azo chromofor stanowił element łańcucha głównego polimeru. Na przestrzeni dekady grupa prof. Whitea określiła wiele czynników strukturalnych azo poliimidów wpływających na kąt ugięcia folii polimerowych, jednak wszystkie te badania dotyczyły jedynie poliimidów liniowych. Przegląd literatury, który wykonałam w 2018 roku doprowadził mnie do postawienia sobie pytań *Czy efekt fotomechaniczny może być obserwowany jedynie dla azo poliimidów liniowych? Czy wprowadzenie chromoforu do łańcucha głównego, jest czynnikiem sprawczym uginania folii azo poliimidowych pod wpływem światła spolaryzowanego?* Brak doniesień literaturowych dotyczących wspomnianego efektu dla innych grup azo poliimidów, pomimo blisko dekady badań był dla mnie zastanawiający. W celu znalezienia odpowiedzi na zadane pytania, wykorzystując doświadczenie w zakresie projektowania i syntezy azo poliimidów, postanowiłam skoncentrować swoje badania na azo poliimidach rozgałęzionych, czyli zawierających azo chromofory w grupach bocznych. Początkowo prace prowadziłam we współpracy z dr hab. Anną Kozanecką-Szmigiel, prof. PW z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, a następnie podjęłam się samodzielnych badań w tej tematyce po stworzeniu odpowiedniego stanowiska badawczego, dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu SONATA 15.

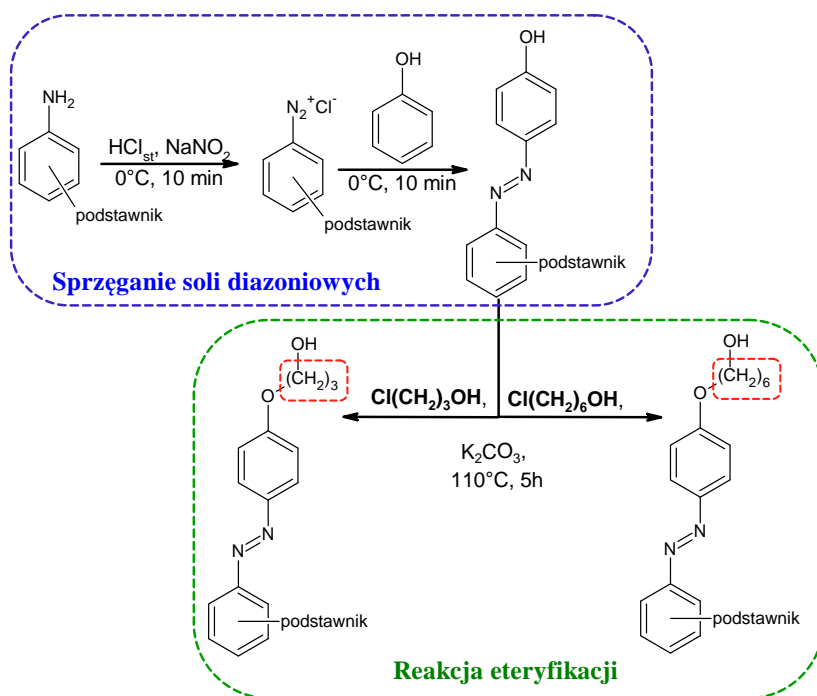
1. Badania kinetyki izomeryzacji *cis-trans* azo chromoforów (publikacje **H3, **H4**)**

Na pierwszym etapie badań zaprojektowałam i otrzymałam serię azo chromoforów będących pochodnymi azobenzenu lub azo pirydyny dla których przeprowadzono pomiary kinetyki izomeryzacji *cis-trans* w ciemności. Należy zaznaczyć, że w przeciwieństwie do pochodnych azobenzenu, azo chromofory zawierające strukturę pirydyny są badane znacznie rzadziej.



Rysunek 6. Budowa chemiczna azo chromoforów podzielona na trzy grupy: *typ I* – chromofory typu *push-pull* (zielony), *typ II* – chromofory ulegające tautomerzacji do azo hydrazonu (niebieski), *typ III* – chromofory typu *push-pull* ulegające tautomerzacji do azo hydrazonu (czerwony).

Celem badań było określenie wpływu rodzaju podstawnika w grupie azobenzenowej lub lokalizacji atomu azotu w pierścieniu pirydyny (*orto*, *meta*, *para*) względem wiązania N=N na kinetykę termicznej relaksacji *cis-trans* (rys. 6). Ponadto, dla pochodnych azo pirydyny badałam wpływ rozpuszczalnika na kinetykę reakcji izomeryzacji oraz możliwość tworzenia azo hydrazonów. Wyniki badań w tym zakresie przedstawiłam w dwóch pracach oznaczonych we wniosku habilitacyjnym jako publikacje **H3** i **H4**. Chromofory oznaczone jako **AzPy-m**, **alko-AzPy-o**, **alko-AzPy-m**, **alko-Az** były nowymi związkami nieopisanymi wcześniej w literaturze. Pozostałe chromofory były opisane w pracach naszego zespołu [28-33], jednak w celu przeprowadzenia zamierzonych przeze mnie badań konieczna była ich ponowna synteza. Wśród wszystkich otrzymanych azo chromoforów izomeryzację *cis-trans* badano wcześniej tylko dla związków **Az**, **AzPy-o**, **AzPy-p** [34,35].



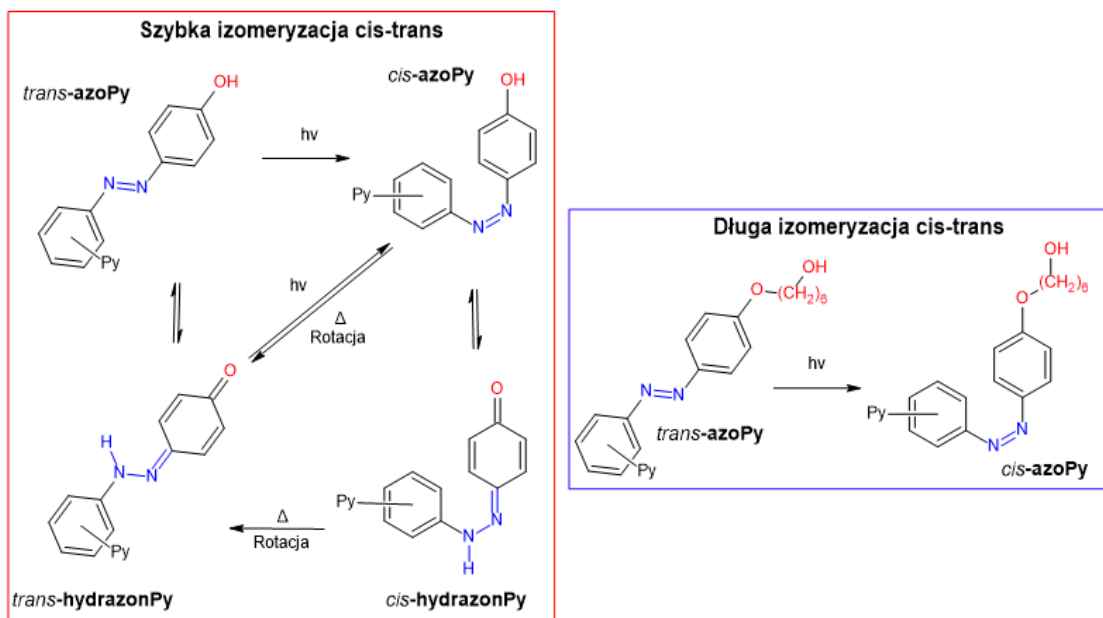
Rysunek 7. Schemat syntezy azo alkoholi i chromoforów z grupą 6-hydroksyalkoksyłową lub 3-hydroksypropylenową.

Pochodne azobenzenu zawierały różne podstawniki w pozycji *para*- w stosunku do wiązania azowego N=N, tj. grupa CN lub CH₃, atom F lub H. Zaprojektowane i syntezowane przeze mnie pochodne azo pirydyny różniły się lokalizacją atomu azotu w pierścieniu pirydyny, który znajdował się w pozycji *orto*-, *meta*- lub *para*- w stosunku do wiązania azowego N=N. Azo alkohole otrzymałam w wyniku sprzęgania soli diazoniowych komercyjnie dostępnych aromatycznych amin pierwszorzędowych z fenolem (rys. 7). Na pierwszym etapie, reakcja polegała na otrzymaniu soli diazoniowej w wyniku działania mieszaniny nitrującej (HCl_{st} i NaNO₂). Powstała sól jest nietrwała w temperaturze powyżej 5°C, dlatego reakcję prowadzono w łaźni lodowej z kontrolą temperatury podczas dozowania fenolu. Chromofory otrzymano z wydajnością w zakresie 21 – 85%. Barwniki z grupą 6-hydroksyalkoksyłową lub 3-hydroksyalkoksyłową otrzymałam poprzez reakcję eteryfikacji otrzymanych wcześniej azo alkoholi z 6-chloroheksanolem lub 3-chloropropanolem (rys. 7). Wydajność reakcji wahała się w granicach 38 – 87%. Budowę chemiczną otrzymanych azo związków potwierdziłam metodami spektroskopowymi ¹H NMR i FTIR oraz analizą elementarną. Badałam wpływ podstawników na rozpuszczalność i właściwości termiczne (DSC i TGA) otrzymanych związków. Badania wykazały, że wprowadzenie łącznika alkoksyłowego powodowało poprawę rozpuszczalności w rozpuszczalnikach niepolarnych, obniżenie temperatury topnienia (T₁) oraz wzrost stabilności termicznej w porównaniu z odpowiednikami z grupą hydroksylową. Obecność pierścienia pirydyny wpływała na

poprawę stabilności termicznej oraz wzrost wartości T_t w porównaniu z odpowiednikami azobenzenowymi.

Otrzymane chromofory można podzielić na trzy grupy związków przedstawione na rys. 6:

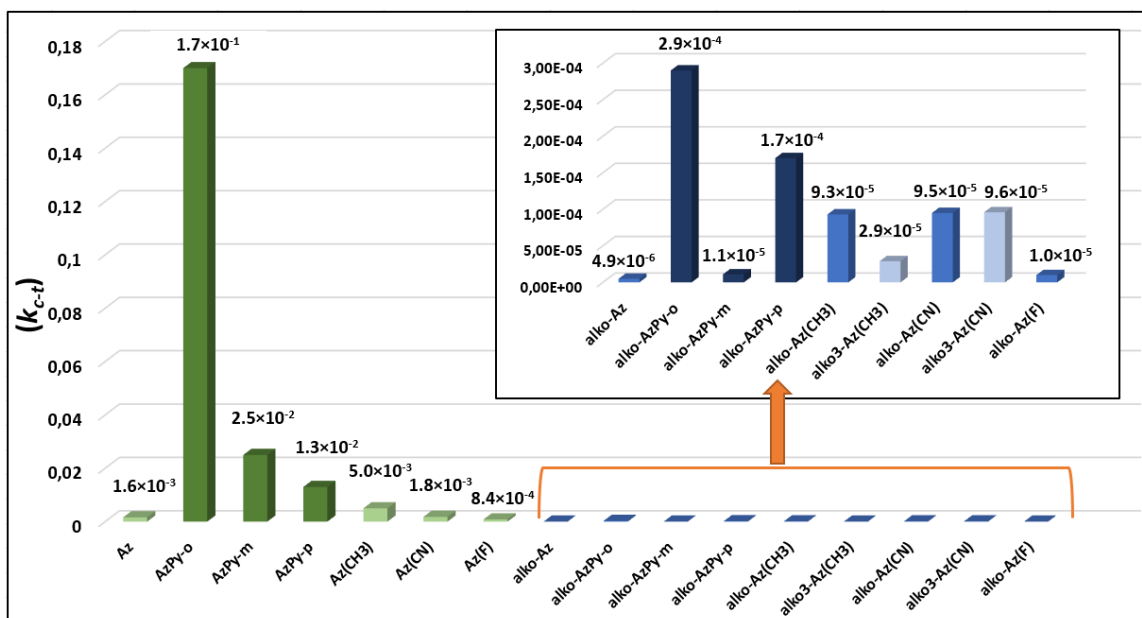
- (a) *typ I* (zielona ramka) – chromofory typu *push-pull* zawierające grupy elektronoakceptorową i elektrondonorową przyłączone do dwóch przeciwstawnych pierścieni aromatycznych połączonych wiązaniem azowym. Związki tego typu charakteryzują się dobrym transportem ładunku, co skutkuje dużym momentem dipolowym [36],
- (b) *typ II* (niebieska ramka) – chromofory ulegające tautomerizacji keto-enolowej z wytworzeniem azo hydrazonu. Niekowalencyjne oddziaływania azo chromoforu z polarnym rozpuszczalnikiem prowadzą do migracji atomu wodoru z grupy hydroksylowej, która przekształca się w grupę karbonylową, następuje również zerwanie podwójnego wiązania $-N=N-$ z wytworzeniem wiązania pojedynczego tworząc grupę azo hydrazonową $H-N-N=$ (rys. 8),
- (c) *typ III* (czerwona ramka) – chromofory typu *push-pull* ulegające tautomerizacji do azo hydrazonu. Związki tego typu ze względu na duży moment dipolowy oraz obecność pojedynczego wiązania między atomami azotu wykazują bardzo szybką izomeryzację *cis-trans* rzędu nawet pikosekund [35].



Rysunek 8. Schemat izomeryzacji azo chromoforów oparty na tworzeniu azo hydrazonu [H4].

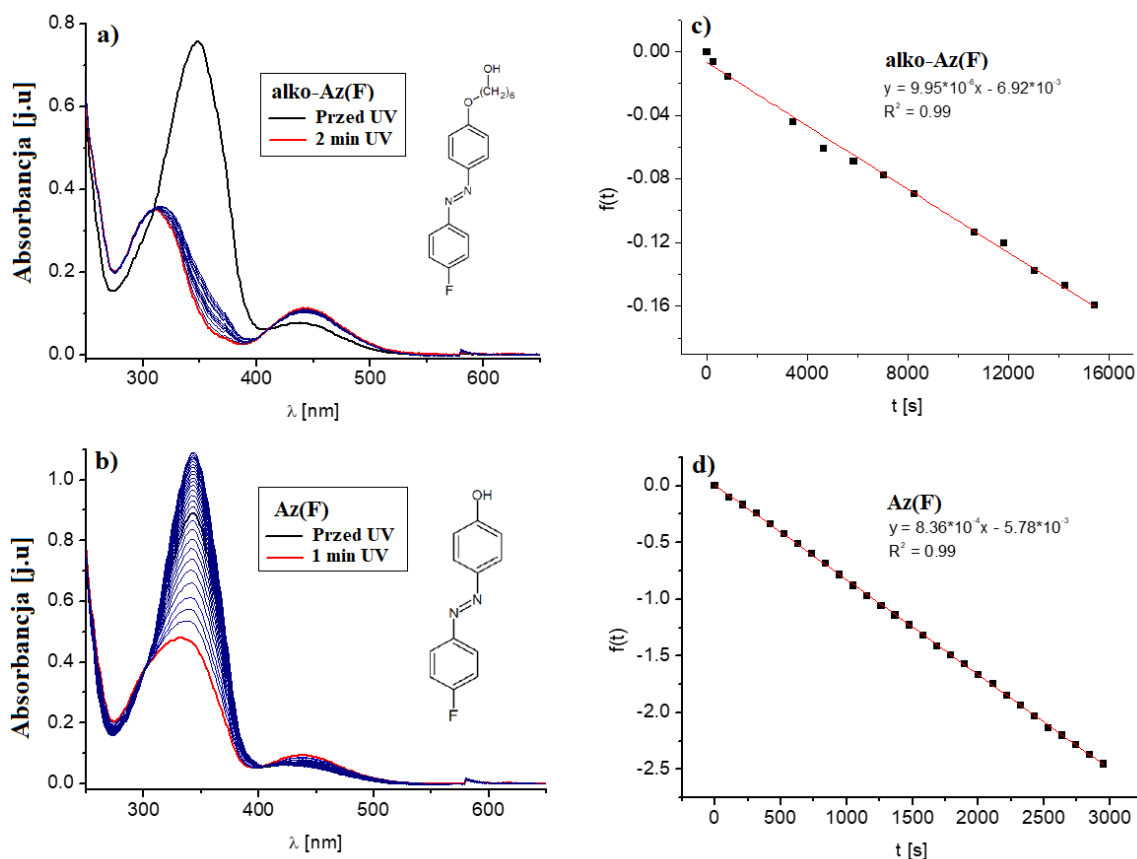
Kinetykę izomeryzacji *cis-trans* w obydwu pracach badałam we współpracy z grupą badawczą prof. Stanisława Bartkiewicza z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. W oparciu o raporty z przeprowadzonych badań dokonałam analizy

i interpretacji otrzymanych wyników. Określiłam wpływ różnic w budowie chemicznej azo związków na kinetykę izomeryzacji *cis-trans*. Ponadto, zainicjowałam i częściowo wykonałam przeprowadzenie dodatkowych badań, które pomogły w wytłumaczeniu znacznych różnic w kinetyce izomeryzacji, związanych dużym rozrzutem wartości stałych szybkości izomeryzacji *cis-trans* (k_{c-t}) od $4,9 \times 10^{-6}$ do $5,8 \times 10^{-1}$ 1/s.



Rysunek 9. Wartości stałych szybkości izomeryzacji *cis-trans* (k_{c-t}) dla azo chromoforów w chloroformie (T = 298 K). Wartość k_{c-t} dla **AzPy-p** podano dla roztworu w tetrahydrofuranie. Błąd k_{c-t} jest mniejszy niż 10%. [H3 i H4].

Badania kinetyki izomeryzacji *cis-trans* opisane w publikacji **H3** rozpoczęłam od serii pochodnych azobenzenu oraz pochodnych azo pirydyny z atomem azotu w pozycji *para*-względem wiązania azowego. Na rysunku 9 przedstawiono wartości stałej szybkości izomeryzacji *cis-trans* (k_{c-t}) w chloroformie. Ze względu na słabą rozpuszczalność **AzPy-p** w chloroformie badania prowadzono w tetrahydrofuranie. Stężenia badanych roztworów były w zakresie 10^{-5} – 10^{-6} M. Jako wiązkę wzbudzącą użyto światło z diody LED o długości fali $\lambda = 365$ nm. Czas naświetlania roztworu wynosił 1 – 2 min, w którym osiągnięto stan fotostacjonarny (rys. 10).



Rysunek 10. Zmiany absorpcji w zakresie UV-Vis podczas izomeryzacji *trans-cis-trans* dla (a) **alko-Az(F)** i (b) **Az(F)**. Kinetyka izomeryzacji *cis-trans* $f(t) = \ln \frac{A(\infty) - A(t)}{A(\infty) - A(0)}$ dla (c) **alko-Az(F)** i (d) **Az(F)**. [H3].

Porównując wpływ grupy hydroksylowej i alkoksylowej na kinetykę izomeryzacji zauważyłam, że barwniki z grupą OH wykazywały znacznie szybszy powrót do formy *trans*. Azo alkohole należą do grupy związków ulegających tautomeryzacji keto-enolowej z wytworzeniem azo hydrazonu (rys. 8). Obecność pojedynczego wiązania między atomami azotu w grupie hydrazonowej znacząco wpływa na szybkość przemiany *cis-trans*. Zjawisko to i jego wpływ na izomeryzację pochodnych azo pirydyn omówię szczegółowo w dalszej części autoreferatu. Wartość stałej k_{c-t} dla azo związków z podstawnikiem w pozycji *para*-w stosunku do wiązania azowego wrosła w szeregu:

- dla chromoforów z grupą hydroksylową – F < H = CN < CH₃ < pirydyna
- dla chromoforów z grupą 6-hydroksyalkoksylową – H < F < CH₃ = CN < pirydyna
- dla chromoforów z grupą 3-hydroksyalkoksylową – CH₃ < CN

Interesującym było, że barwnik **Az(CH₃)** wykazywał szybszą izomeryzację *cis-trans* niż **Az(CN)** pomimo, że nie jest klasyfikowany jako barwnik typu *push-pull* jak to ma miejsce

dla **Az(CN)**. Natomiast oba związki ulegają tautomeryzacji do azo hydrazonu. Możliwym wytłumaczeniem takiego zachowania obu chromoforów może być zastosowany rozpuszczalnik. Hydroksy-podstawione azo chromofory ulegają tautomeryzacji do hydrazonu w rozpuszczalnikach polarnych, które przyspieszają powrót formy *cis* do *trans*. Natomiast w rozpuszczalnikach mniej polarnych lub niepolarnych tautomeryzacja nie zachodzi [37]. Przykładem mogą być barwniki **Az(H)** i **Az(CN)**. Stała szybkości izomeryzacji była ponad sześciokrotnie wyższa dla **Az(CN)** niż **Az(H)** w etanolu (37 s^{-1} i $4,9\text{ s}^{-1}$) [37], podczas gdy w chloroformie wartość k_{c-t} była zbliżona ($1,6 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ dla **Az(H)** i $1,8 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ dla **Az(CN)**). Długości łącznika alkoksylogowego nie wpływał na wartość k_{c-t} . Dla związków z grupą metylową (**alko-Az(CH₃)**, **alko3-Az(CH₃)**) izomeryzacja przebiegała szybciej dla barwnika z grupą 6-hydroksyalkoksylogową, a dla związków z grupą cyjanową (**alko-Az(CN)**, **alko3-Az(CN)**) kinetyka reakcji była taka sama niezależnie od długości łańcucha alifatycznego.

Tabela 1. Porównanie stałych szybkości izomeryzacji *cis-trans* wyznaczonych metodą obliczeniową (DFT) i eksperymentalną (UV-Vis).

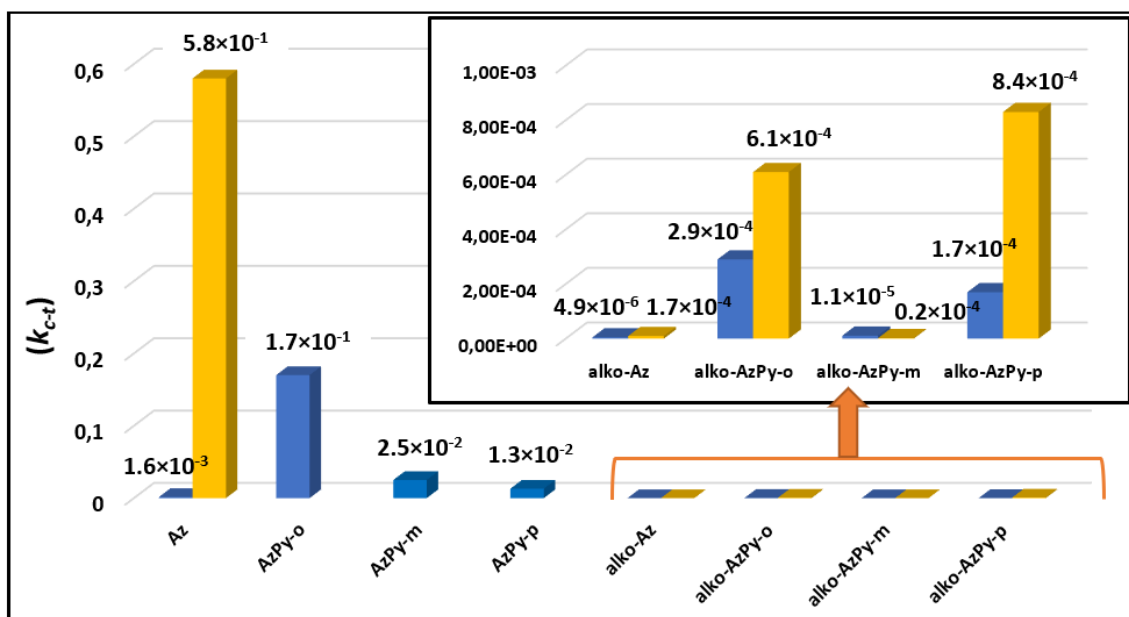
Chromofor	k_{c-t} [1/s] UV-Vis	k_{c-t} [1/s] DFT ¹	Chromofor	k_{c-t} [1/s] UV-Vis	k_{c-t} [1/s] DFT ¹
Az	$1,6 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-3}$	alko-Az(CN)	$9,6 \times 10^{-5}$	$5,65 \times 10^{-5}$
Az(F)	$8,4 \times 10^{-4}$	$4,61 \times 10^{-4}$	alko3-Az(CN)	$9,5 \times 10^{-5}$	$3,78 \times 10^{-5}$
Az(CN)	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	alko-Az(CH₃)	$9,3 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-5}$
Az(CH₃)	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	alko3-Az(CH₃)	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-5}$
AzPy-p	$1,3 \times 10^{-2*}$	$1,72 \times 10^{-2}$	alko-Az(F)	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-4}$
			alko-AzPy-p	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-3}$

¹ funkcjonal B3LYP/6-31++G(d,p)
* wynik dla roztworu THFu.

Równoległe do badań kinetyki izomeryzacji metodą eksperymentalną prowadzono, z mojej inicjatywy, badania metodą obliczeniową (DFT). Przeprowadzone studia literaturowe (publikacja **H1**) wskazały, że do tej pory wartości stałej kinetyki izomeryzacji były wyznaczane eksperymentalnie lub za pomocą metod obliczeniowych. Brak jest jednak prac, w których stałe k_{c-t} wyznaczone teoretycznie byłyby porównane z wynikami otrzymanymi eksperymentalnie. Z tego względu zainicjowałam przeprowadzenie badań teoretycznych we współpracy z prof. Janem Małeckim z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Według mojej wiedzy, publikacja **H3** to pierwsza praca, w której porównano kinetykę izomeryzacji *cis-trans* pochodnych azobenzenu i azo pirydyny wyznaczoną metodą obliczeniową, z wynikami uzyskanymi metodą eksperymentalną za pomocą pomiarów spektroskopowych w zakresie UV-Vis. Stałe szybkości izomeryzacji *cis-trans* zebrano w tabeli 1. Pomimo różnic w wartościach k_{c-t} , dla większości barwników zgodny był rząd ich wielkości.

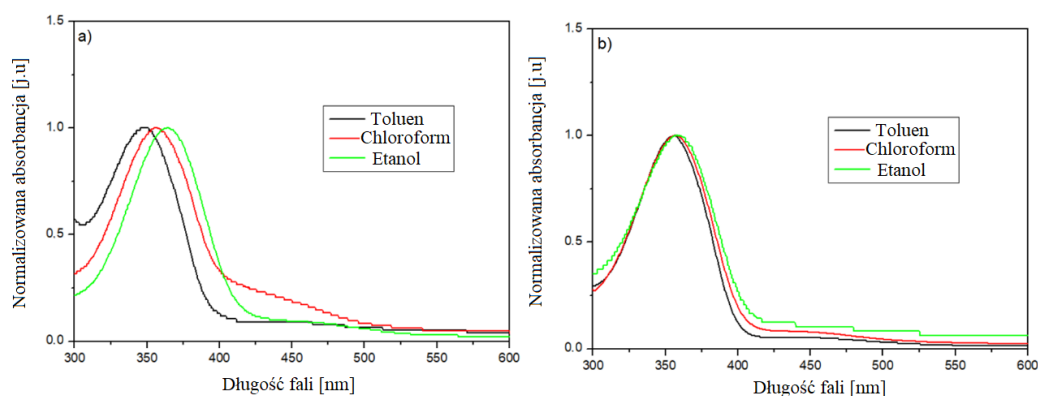
Przeprowadzone badania wykazują, że metoda DFT może być przydatną techniką pozwalającą na wstępne oszacowanie wartości k_{c-t} bez konieczności przeprowadzania czasochłonnych i kosztownych syntez azo chromoforów. Dość dobra korelacja z wynikami eksperymentalnymi może pozwolić na wyodrębnienie grupy azo związków wśród zaprojektowanych chromoforów, charakteryzujących się pożądaną szybkością izomeryzacji *cis-trans*. Takie podejście do projektowania i syntezy azo barwników może znacząco skrócić czas i koszty przyszłych badań.

Przeprowadzone badania w pracy **H3** wykazały, że wprowadzenie atomu azotu do pierścienia aromatycznego azo chromoforów korzystnie wpływa na wzrost szybkości reakcji *cis-trans*. Z tego względu, do kolejnego etapu prac jako przedmiot badań wytypowałam pochodne azo pirydyny. Skupiłam się na wpływie rozpuszczalnika oraz lokalizacji atomu azotu w pierścieniu pirydyny na stałą szybkości izomeryzacji *cis-trans*. Uzyskane wyniki opisałam w pracy oznaczonej w autoreferacie jako **H4**. W tym celu otrzymałam serię azo pirydyn z grupą hydroksylową i 6-hydroksyalkoksylową (odpowiedniki związków przedstawionych w publikacji **H3**). Wpływ obecności atomu azotu w pierścieniu aromatycznym analizowałam poprzez porównanie kinetyki izomeryzacji azo pirydyn z ich odpowiednikami azobenzenowymi bez podstawnika w pierścieniu fenylowym (rys. 6). Do badań wpływu rozpuszczalnika na izomeryzację wybrałam chloroform, aby możliwe było porównanie kinetyki reakcji z wcześniej badanymi azo związkami oraz etanol. Wybór etanolu był podyktowany doniesieniami literaturowymi, gdzie obserwowano znaczny wzrost szybkości izomeryzacji *cis-trans* spowodowany tworzeniem wiązań wodorowych azo alkoholi z rozpuszczalnikiem [35]. Obecność wiązań wodorowych w roztworach pochodnych azo pirydyny w różnych rozpuszczalnikach badałam za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Ze względu na złożoność wyników eksperymentalnych, w ich interpretacji posiłkowałam się obliczeniami DFT. Na tym etapie znacząco udoskonaliłam sposób interpretacji – korelację wyników obliczeniowych z eksperymentalnymi. Wnikliwa analiza doniesień literaturowych, w których badano tworzenie wiązań wodorowych za pomocą obliczeń DFT oraz dyskusje prowadzone z prof. Małeckim pozwoliły mi, w moim przekonaniu, na dogłębną interpretację badań kinetyki izomeryzacji *cis-trans* w kontekście tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz powstawania azo hydrazonów [**H4**]. Badania izomeryzacji *cis-trans* prowadziłam we współpracy z grupą badawczą prof. Bartkiewicza z PWr, natomiast analizę i interpretację wyników wykonałam samodzielnie.



Rysunek 11. Wartości stałych izomeryzacji *cis-trans* (k_{c-t}) dla pochodnych azo pirydyn i azobenzenu w chloroformie (niebieski) i etanolu (żółty) ($T = 298 \text{ K}$). Wartość k_{c-t} dla **AzPy-p** podano dla roztworu tetrahydrofuranu [H3]. Błąd wartości k_{c-t} jest mniejszy niż 10 %.

Na rysunku 11 zebrano wartości k_{c-t} dla badanych azo chromoforów. Podobnie jak w poprzedniej pracy [H3], związki z grupą hydroksylową charakteryzowały się znacznie szybszą izomeryzacją *cis-trans* niż ich odpowiedniki z grupą alkoksylową. Pomiar prowadzone w etanolu nie wykazały żadnych zmian na widmach UV-Vis po naświetlaniu roztworu wiązką wzbudzącą. Przyczyną najprawdopodobniej jest bardzo szybka izomeryzacja *cis-trans*, której zmiany w widmach UV-Vis nie jest w stanie zarejestrować spektrofotometr, który zastosowano do pomiarów. W literaturze wykazano, że czas izomeryzacji *cis-trans* w temperaturze pokojowej wynosi 49 ms i 14 ms, odpowiednio dla **AzPy-o** i **AzPy-p** [34]. Z tego względu, określenie wpływu lokalizacji atomu azotu w pierścieniu pirydyny na stałą k_{c-t} dla związków z grupą hydroksylową było możliwe jedynie dla roztworu chloroformu. Zgodnie z wprowadzonym wcześniej podziałem badanych azo chromoforów, hydroksy-azo barwniki swoją szybką izomeryzację zawdzięczają tworzeniu formy tautomeru – azo hydrazonu oraz budowie chemicznej typu *push-pull* (rys. 6). Tworzenie azo hydrazonów można obserwować poprzez przesunięcie batochromowe λ_{maks} wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika [38]. Porównując widma UV-Vis dla chromoforu z grupą hydroksylową (**AzPy-o**) i odpowiednika z łącznikiem alkoksylowym (**alko-AzPy-o**) w toluenie, chloroformie i etanolu, obserwowałam przesunięcie batochromowe λ_{maks} dla **AzPy-o**. W przypadku **alko-AzPy-o** nie były widoczne zmiany położenia λ_{maks} , co świadczy o braku tworzenia formy hydrazonowej (rys. 12).



Rysunek 12. Widma UV-Vis w toluenie, chloroformie i etanolu dla (a) **AzPy-o** i (b) **alko-AzPy-o**.

Wnioski z obserwacji zmian na widmach UV-Vis były zgodne z obliczeniami DFT, gdzie na podstawie energii reakcji (ΔE) i swobodnej energii Gibbsa (ΔG) tworzenia tautomerycznej formy hydrazonej określono możliwość powstawania azo hydrazonów dla badanych chromoforów. Wysokie wartości energii ΔE i ΔG dla barwników z grupą alkoksylową wykluczyły możliwość tworzenia takich tautomerów (56,39 kcal/mol dla **alko-AzPy-p**). Natomiast obliczenia potwierdziły możliwość tautomerizacji barwników z grupą hydroksylową zarówno przez izomer *cis*, jak i *trans* (reakcje łatwiejsze w etanolu). Wyjątkiem był chromofor **AzPy-m**, który zdecydowanie trudniej tworzył formę hydrazonową w porównaniu z pozostałymi hydroksy-podstawionymi chromoforami, co potwierdza większa wartość k_{c-t} w chloroformie (rys. 11). Tworzenie azo hydrazonów i/lub wiązań wodorowych z grupą hydroksylową (tworzenie dimerów) obserwowałam również na widmach ^1H NMR, gdzie dla **AzPy-p** widoczny był zanik sygnału protonu grupy hydroksylowej w etanolu- d_6 . Zaproponowany przeze mnie mechanizm reakcji *trans-cis-trans* dla hydroksy pochodnych azo pirydyny przedstawia rys. 8 (str. 17). Azo chromofor w formie *trans* i *cis* występuje równocześnie w dwóch formach tautomerycznych azo i hydrazonu. Obecność pojedynczego wiązania między atomami azotu ułatwia obrót pierścieni aromatycznych na drodze rotacji, co w konsekwencji ułatwia izomeryzację. Czym bardziej równowaga tautomerizacji przesunięta jest stronę tworzenia formy azo hydrazonej, tym szybsza jest zarówno reakcja *trans-cis*, jak i *cis-trans*. Biorąc pod uwagę lokalizację atomu azotu w pierścieniu pirydyny względem wiązania $-\text{N}=\text{N}-$ można stwierdzić, że pozycja *meta* znacznie spowalnia przejście *cis-trans* w porównaniu do położenia *orto* i *para*. Wśród azo pirydyn zarówno **AzPy-m**, jak i **alko-AzPy-m** wykazywały najniższe wartości k_{c-t} . Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi które wskazują, że podstawniki elektornoakceptorowe w pozycji *orto* i *para* zmniejszają energię aktywacji przejścia *cis-trans*, podczas gdy pozycja *meta* wykazuje znacznie mniejszy efekt

[35]. W przypadku **alko-AzPy-m** długa izomeryzacja *cis-trans* może być spowodowana tworzeniem cyklicznych *cis*-azo dimerów, na co wskazywały obliczenia DFT. Wprowadzenie grupy alkoksyłowej obniżyło wartości k_{c-t} o cztery rzędy wielkości w porównaniu do odpowiedników z grupą hydroksylową (rys. 11). Niskie wartości k_{c-t} wskazują na mechanizm przejścia *cis-trans* na drodze inwersji lub inwersji wspomaganej rotacją [38].

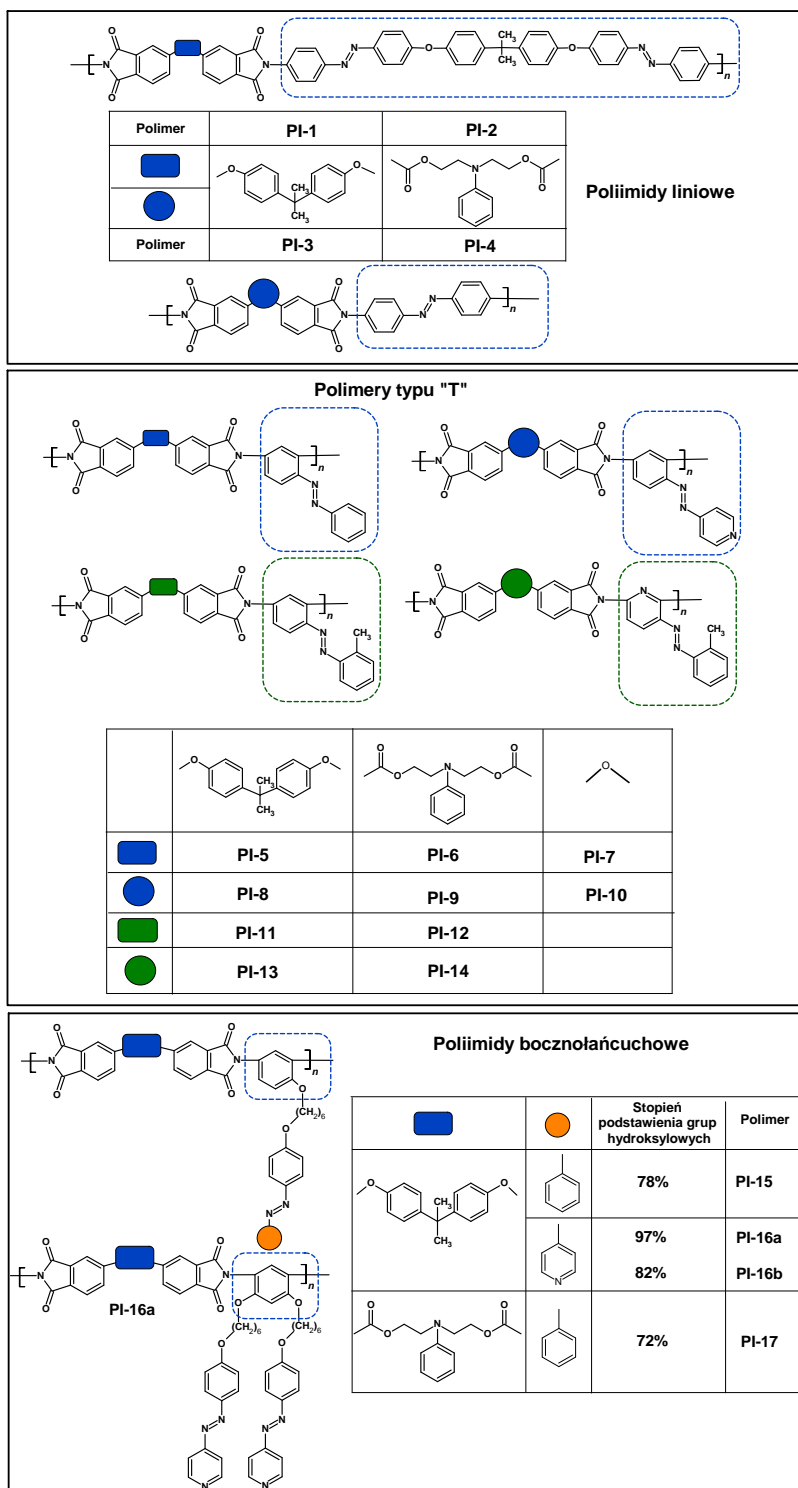
Przeprowadzone badania wykazały, że elementami strukturalnymi chromoforu wpływającymi na przyspieszenie konwersji *cis-trans* jest obecność grupy hydroksylowej oraz wprowadzenie pierścienia pirydyny z atomem azotu w pozycjach *orto* lub *para*. Natomiast, w celu otrzymania barwników charakteryzujących się długą termiczną izomeryzacją *cis-trans* korzystne jest wprowadzenie grupy alkoksyłowej oraz podstawników w postaci atomu fluoru, grupy metylowej w pozycji *para*, lub pirydyny z atomem azotu w pozycji *meta*.

2. Projektowanie i synteza azo poliimidów w celu badań izomeryzacji *trans-cis-trans* (publikacje H5-H8,H10)

Kolejnym etapem było zaprojektowanie oraz synteza azo poliimidów do badań izomeryzacji *trans-cis-trans*. Polimery, które otrzymałam można podzielić na dwie grupy tj. poliimidy funkcjonalizowane oraz układy typu „gość-gospodarz” (rys. 13, 20). W układach „gość-gospodarz” dobór barwnika był podyktowany wcześniej przeprowadzonymi badaniami kinetyki izomeryzacji chromoforów w roztworze, co będzie szczegółowo omówione w dalszej części autoreferatu. Badania izomeryzacji opublikowałam w pięciu publikacjach (**H5-H8, H10**). W kontekście badań izomeryzacji *trans-cis-trans*, za szczególnie ważną uważam publikację **H5**, w której koncentrowałam się na opisanu zagadnień dotyczących izomeryzacji, które nie były wcześniej prowadzone w kontekście azo poliimidów. Zgodnie z wnioskami płynącymi z przeprowadzonego przeglądu literatury (**H1**), brak jest systematycznych badań dotyczących izomeryzacji generowanej tym samym źródłem światła dla azo poliimidów z różnie przyłączonym chromoforem oraz nie badano wielokrotnego wzbudzenia przejść *trans-cis-trans* w azo poliimidach. Przeprowadzona przeze mnie modyfikacja strukturalna azo poliimidów, która zostanie szczegółowo opisana w tej części autoreferatu, była związana głównie z pomysłem monitorowania wpływu elementów budowy azo poliimidu. Koncentrowałam się na określeniu wpływu elementów strukturalnych polimeru na izomeryzację *trans-cis-trans* tj.:

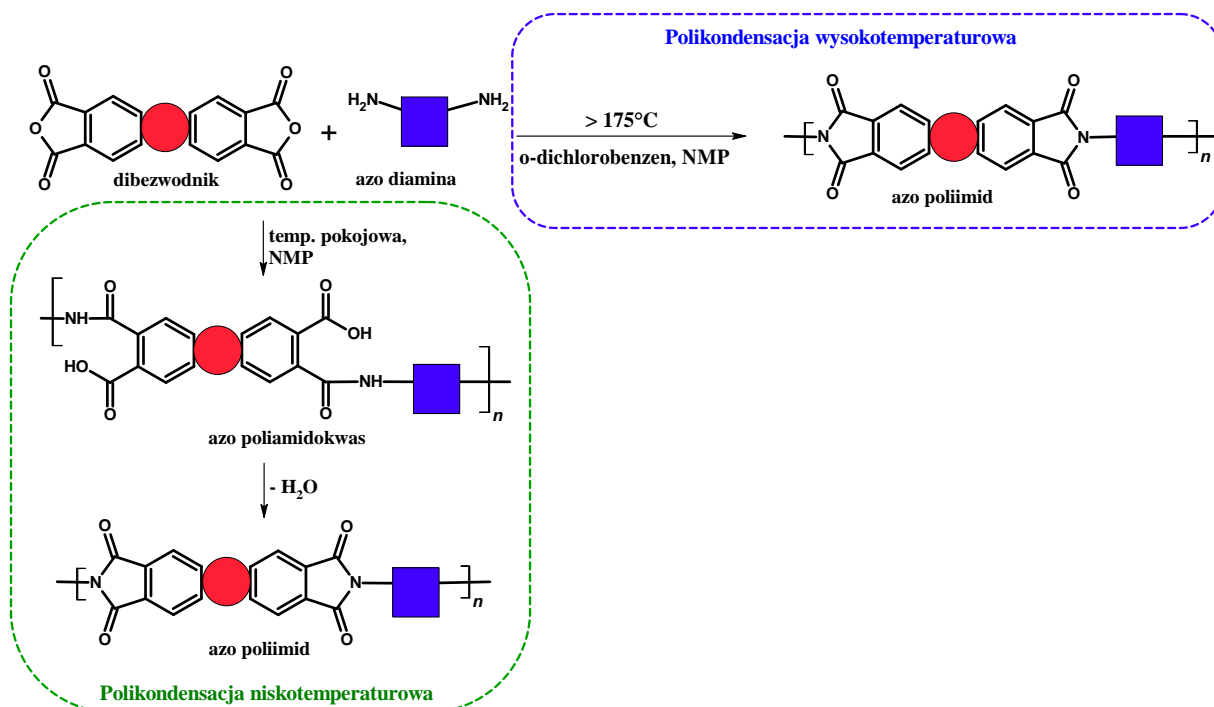
a) budowa łańcucha głównego polimeru – poliestroimidy i polieteroimidy,

- b) sposób przyłączenia azo barwnika z łańcuchem polimerowym – za pomocą wiązania kowalencyjnego lub poprzez rozproszenie molekularne w matrycy polimerowej,
- c) wpływ rodzaju oraz zawartości chromoforu – wprowadzenie pochodnych azobenzenu lub odpowiedników azo pirydynowych
- na wydajność izomeryzacji *trans-cis*, dynamikę termicznego powrotu do formy *trans* oraz możliwość wielokrotnego generowania przejścia *trans-cis-trans*.



Rysunek 13. Budowa chemiczna azo poliimidów funkcjonalizowanych.

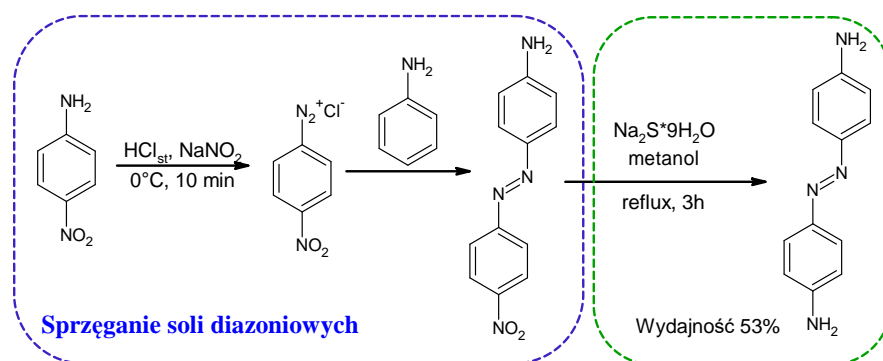
Struktury chemiczne poliimidów zawierających kowalencyjnie przyłączone cząsteczki chromoforów przedstawiono na rys. 13. Do syntezy polimerów funkcjonalizowanych wybrałam trzy dibezwodniki tj.: handlowo dostępne dibezwodnik 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowy z grupami eterowymi i objętościowymi grupami metylowymi oraz dibezwodnik 4,4'-oksydiftalowy z grupą eterową między pierścieniami fenylowymi, jak również otrzymany przeze mnie dibezwodnik 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estrio-1,2-dikarboksylowy) z grupą estrową.



Rysunek 14. Schemat syntezy otrzymywania (azo)poliimidów liniowych i typu „T” metodą nisko i wysoko temperaturową.

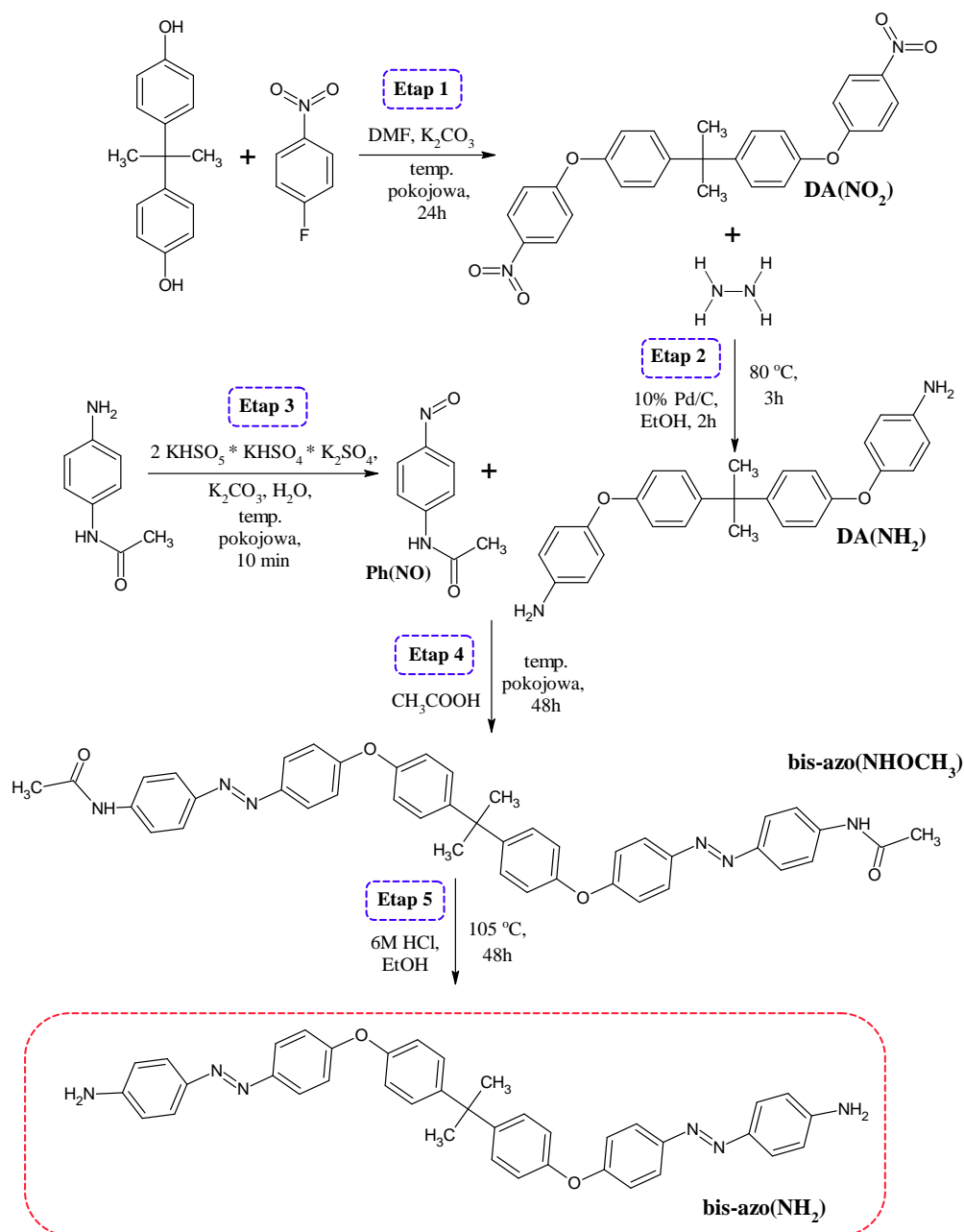
Poliimidy funkcjonalizowane oraz matryce do utworzenia układów typu „gość-gospodarz” otrzymałam w wyniku reakcji polikondensacji, która polega na ataku nukleofilowym grupy aminowej diaminy na atom węgla grupy karbonylowej w dibezwodniku, w wyniku czego dochodzi od otwarcia pierścienia aromatycznego z utworzeniem (azo)poliamidokwasu. Następnie, dehydratacja poliamidokwasu powoduje zamknięcie pierścienia aromatycznego prowadzącego do powstania (azo)poliimidu (rys. 14). Poliimidy funkcjonalizowane liniowe (PI-1 – PI-4) otrzymałam w wyniku niskotemperaturowej reakcji polikondensacji, która przebiega dwuetapowo. Monomery rozpuszczone w wysokowrzącym rozpuszczalniku (tutaj *N*-metylopirolidon) w temperaturze pokojowej tworzyły azo poliamidokwas, który następnie konwertowałam do azo poliimidu w wyniku termicznej imidyzacji. Zamknięcie pierścienia imidowego prowadziłam poprzez 8 godzinne stopniowe ogrzewanie w zakresie

temperatur 100 – 225 °C. Synteza poliimidów była poprzedzona otrzymaniem dwóch diamin zawierających ugrupowania azowe. 4,4'-diaminobenzen otrzymałam w reakcji dwuetapowej. Na pierwszym etapie syntezowałam 4-(4'-nitrofenyloazo)anilinę poprzez sprzężanie soli diazoniowej p-nitroaniliny z aniliną, a następnie redukowałam grupę nitrową azo związku, wykorzystując dziewięciowodny siarczek sodu prowadząc reakcję pod refluxem (rys. 15).

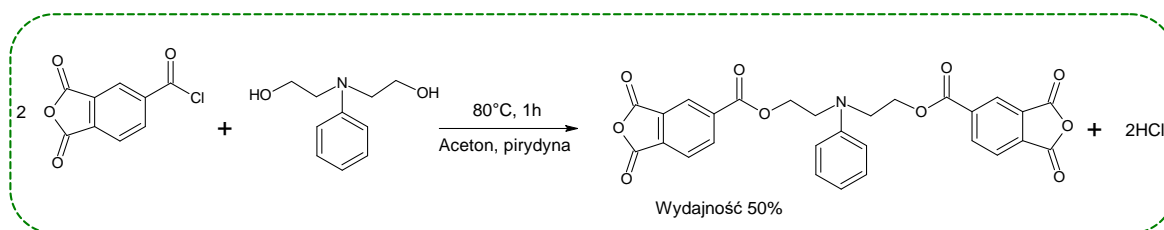


Rysunek 15. Schemat reakcji otrzymywania 4,4'-diaminobenzenu.

Bis-azodiaminę (bis-azo(NH₂)) z dwoma ugrupowaniami azowymi w cząsteczce otrzymała pod moją opieką dr Karolina Bujak w czasie realizacji swojej pracy doktorskiej, której byłam promotorem pomocniczym. Syntezę prowadzono w wyniku pięcioetapowej reakcji, zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [19] (rys. 16). Na pierwszym etapie kondensowano 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan z 4-fluoronitrobenzenem (rys. 16 – etap 1) otrzymując 2,2-bis[4-(4-nitrofenoksy)fenylo]propan (DA(NO₂)). Następnie zredukowano grupę nitrową (-NO₂) tego związku do grupy aminowej (-NH₂) otrzymując 2,2-bis[4-(4-aminofenoksy)fenylo]propan (DA(NH₂)) (rys. 16 – etap 2). W pobocznym trzecim etapie reakcji utleniono 4'-aminoacetanilid otrzymując N-(4-nitrozofenylo)acetamid (Ph(NO)) (rys. 16 – etap 3). W czwartym etapie przeprowadzono reakcję kondensacji pomiędzy produktami etapu drugiego i trzeciego otrzymując 2,2-bis{4-[4-(4-acetamidofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (bis-azo(NHOCH₃)) (rys. 16 – etap 4). W ostatnim kroku bis-azo(NHOCH₃) poddano hydrolizie otrzymując 2,2-bis{4-[4-(4-aminofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (bis-azo(NH₂)) z wydajnością 68% (rys. 16 – etap 5).



Rysunek 16. Synteza bis-azodiaminy.

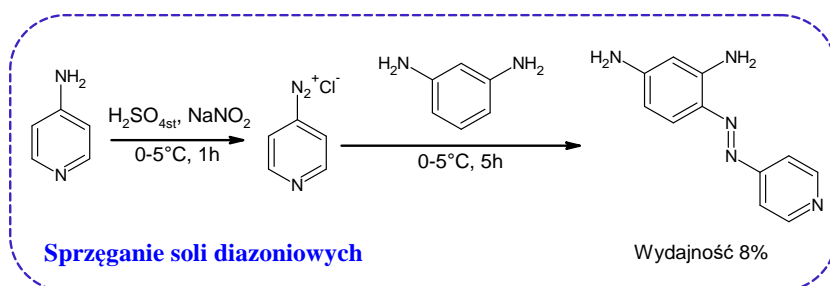


Rysunek 17. Synteza dibezwodnika 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estro-1,2-dikarboksyłowego).

Syntezę dibezwodnika 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estro-1,2-dikarboksyłowego) prowadziłam poprzez kondensację chlorowodorku kwasu timelitowego z *N,N*-di-(2-

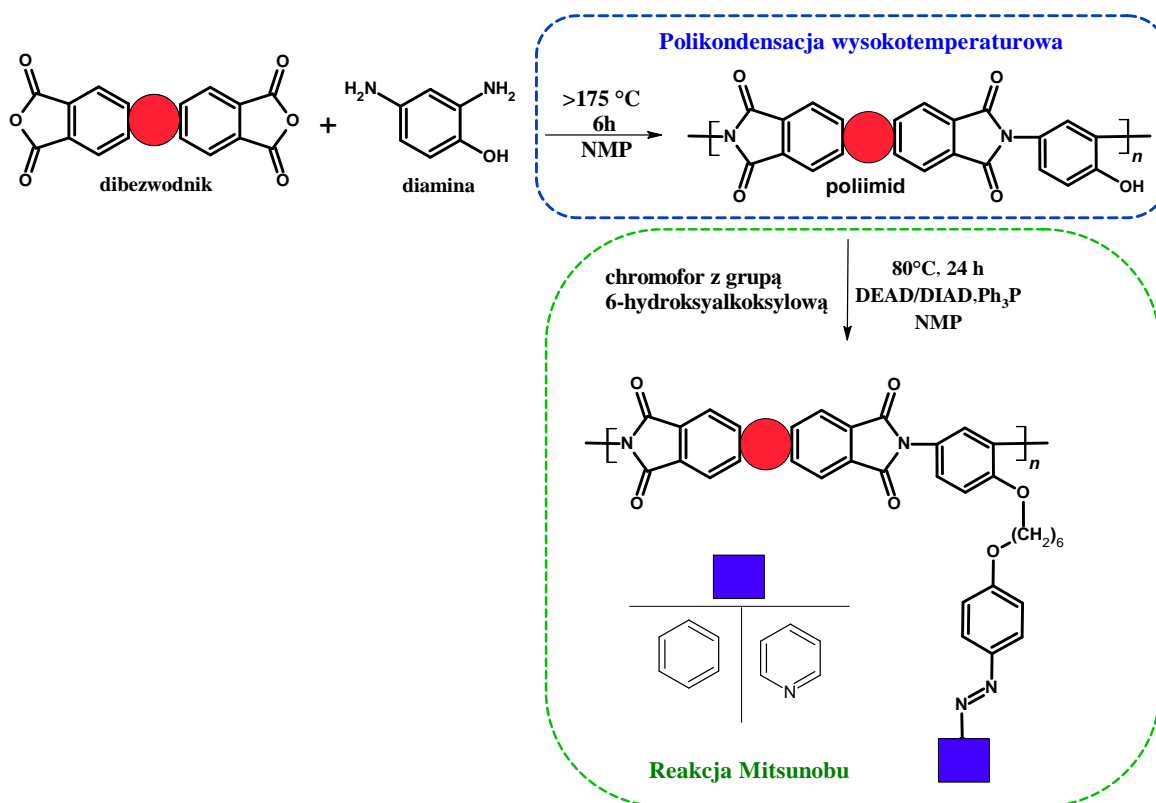
hydroksyetylo)aniliną z dodatkiem pirydyny w acetonie (rys. 17). W tej reakcji powstający kwas chlorowodorowy był usuwany za pomocą pirydyny. Tworzący się chlorowodorek pirydyny był usuwany poprzez odmycie gorącym bezwodnikiem octowym, a następnie poprzez stopniowe ogrzewanie do temp. 150 °C przez 24h.

Azo poliimidy typu „T” otrzymałam wykorzystując jednoetapową polikondensację wysokotemperaturową. Reakcję prowadziłam poprzez ogrzewanie dibezwodnika i diaminy w temperaturze 180 – 220 °C, w mieszaninie wysokowrzących rozpuszczalników tj. *N*-metylopirolidon i *o*-dichlorobenzen, które umożliwiają odprowadzanie produktu ubocznego reakcji (cząsteczek wody), a tym samym przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia produktów. Każdy z trzech dibezwodników kondensowano z azo diaminami których struktura była dobrana tak, aby każdej pochodnej azobenzenowej odpowiadał jej odpowiednik azo pirydynowy. Azo diaminy wykorzystane w syntezie polimerów **PI-11 – PI-14** otrzymałam w ramach nawiązanej współpracy od dr Iona Savy z Instytutu Chemii Makromolekularnej „*Petru Poni*” w Rumunii.



Rysunek 18. Schemat syntezy 2,4-diaminoazopyridyny.

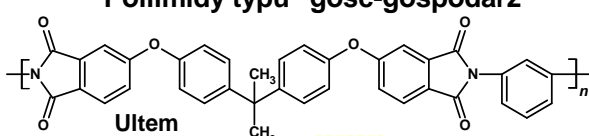
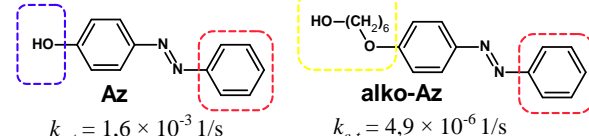
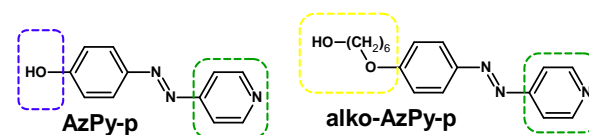
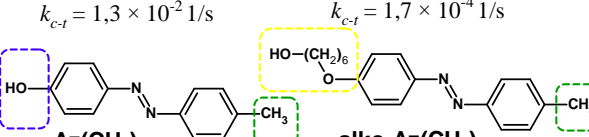
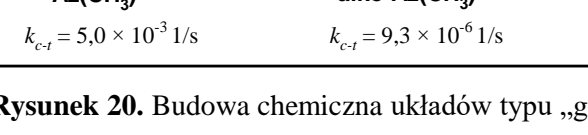
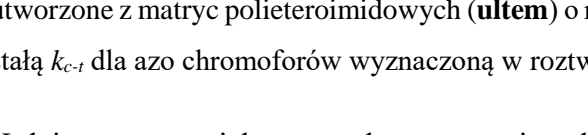
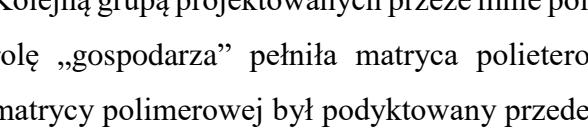
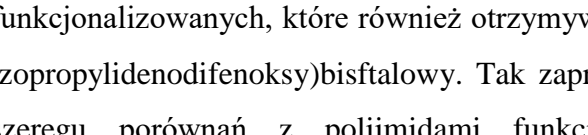
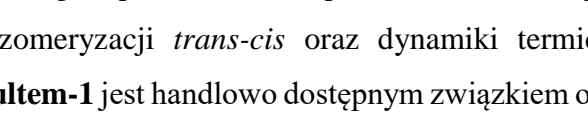
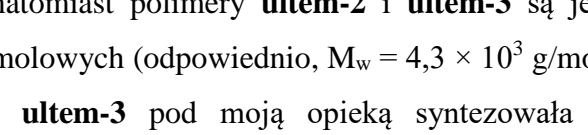
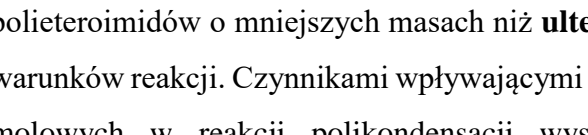
2,4-diaminoazobenzen i 2,4-diaminoazopyridynę syntezowałam zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 1 poprzez sprzężenie soli diazoniowej, odpowiednio 4-aminobenzenu lub 4-aminopyridyny z *m*-fenyldiaminą. 2,4-diaminoazobenzen otrzymano z wydajnością 80%, natomiast opisana wcześniej procedura nie przyniosła rezultatów dla 2,4-diaminoazopyridyny, dlatego syntezę zmodyfikowałam obniżając pH środowiska reakcji wykorzystując mieszaninę lodowatego kwasu octowego i kwasu dichlorooctowego, a do otrzymania mieszaniny nitrującej wykorzystałam stężony kwas siarkowy (rys. 18). Tak dobrane warunki reakcji pozwoliły na otrzymanie azo diaminy z wydajnością 8%.



Rysunek 19. Schemat reakcji otrzymywania azo poliimidów „boczołańcuchowych”.

Polimery „boczołańcuchowe” (PI-15 – PI-17) otrzymałam w wyniku dwuetapowej funkcjonalizacji *post*-polimeryzacyjnej, polegającej na otrzymaniu poliimidu-prekursora z grupami hydroksylowymi (na drodze poliimidyzacji wysokotemperaturowej), a następnie reakcji grup funkcyjnych polimeru-prekursora i chromoforu. Zaletami tej metody syntezy azo poliimidów jest możliwość prowadzenia reakcji w niższych temperaturach niż reakcję funkcjonalizacji *pre*-polimeryzacyjnej, co ogranicza możliwość degradacji azo chromoforu poprzez pękanie podwójnych wiązań $\text{N}=\text{N}$. Ponadto, metoda ta umożliwia otrzymywanie azo poliimidów o większych masach molowych, jak również kontrolę liczby wprowadzonych cząsteczek chromoforu na jednostkę powtarzalną makrocząsteczki, poprzez zmianę warunków reakcji (czas prowadzenia reakcji lub stosunek molowy monomerów). Wprowadzenie azo chromoforu do struktury poliimidu prowadziłam za pomocą reakcji Mitsunobu polegającą na reakcji grup hydroksylowych poliimidu z grupą 6-hydroksyalkoksyłową chromoforu (rys. 19). Reakcja ta przebiega w obecności trifenylfosfiny i estru etylowego lub izopropylowego kwasu azodikarboksylowego (odpowiednio, DEAD lub DIAD). Do syntezy tej grupy poliimidów wytypowałam dwa barwniki 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]benzen (**alko-Az**) i 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydynę (**alko-AzPy-p**). Wybór tych chromoforów był

podyktowany przede wszystkim możliwością porównania izomeryzacji *trans-cis-trans* polimerów **PI-15** – **PI-17** w kontekście ich odpowiedników – polimerów typu “T”, które zawierały azo diaminy o podobnej budowie (**PI-5**, **PI-6**). Ponadto, pomimo zbliżonej budowy chemicznej wybranych barwników (różnica w położeniu atomu azotu w pierścieniu pirydyny względem –N=N–), związki te wykazywały zdecydowane różnice w kinetyce izomeryzacji w roztworze (k_{c-t} $4,9 \times 10^{-6}$ i $1,7 \times 10^{-4}$ s⁻¹ w chloroformie, odpowiednio dla **alko-Az** i **alko-AzPy-p**). Podczas projektowania azo poliimidów założyłam, że różnice w kinetyce izomeryzacji barwników mogą mieć również znaczący wpływ na izomeryzację polimerów w ciele stałym. Stopień podstawienia grup hydroksylowych przez cząsteczki barwnika monitorowałam za pomocą spektroskopii UV-Vis. Bazując na pomiarach absorpcyjnych azo barwnika wyznaczyłam równanie prostej kalibracyjnej poprzez aproksymację liniową. Podstawienie grup hydroksylowych wyniosło od 72 – 97 %. Otrzymane (azo)poliimidy syntezowałam z wydajnością powyżej 80%. Budowę chemiczną charakteryzowałam technikami spektroskopowymi ¹H NMR i FTIR. Materiały dedykowane dla zastosowań fotonicznych, optoelektronicznych czy opartych na efekcie fotomechanicznym powinny charakteryzować się wysokimi T_g i dobrą stabilnością termiczną, co zapewnia wysoki próg uszkodzenia termicznego oraz stabilności fotoindukowanej anizotropii optycznej. Otrzymane azo poliimidy charakteryzowały się wysokimi temperaturami zeszklenia (T_g), 129 – 243 °C oraz wysoką stabilnością termiczną, określaną jako temperatura, przy której następuje 5% degradacja materiału (T₅), która wyniosła 248 – 465 °C. Obserwowałam wpływ budowy chemicznej polimeru na właściwości termiczne. Azo poliimidy otrzymane z dibezwodnika 4,4'-oksyditalowego charakteryzowały się najlepszymi właściwościami termicznymi, natomiast dla polimerów otrzymanych z dibezwodnika z grupami estrowymi właściwości T_g i T₅ były najniższe.

Poliimidy typu "gość-gospodarz"		Barwnik	Matryca poliimidowa	Zawartość chromoforu (stosunek molowy)
 <p>Ultem</p>		Az	Ultem-1 $(M_w = 63 \times 10^3 \text{ g/mol})$	1:1
 <p>alko-AzPy-p</p>		AzPy-p		1:1 1: 0,01 (2 % wag.)
 <p>alko-Az</p>		alko-Az		1:1 1: 0,01 (2 % wag.) 1: 0,11 (5 % wag.) 1: 0,13 (6 % wag.) 1: 0,23 (10% wag.)
 <p>alko-AzPy-p</p>		alko-AzPy-p		
 <p>Az(CH₃)</p>		Az(CH₃)		1:2,8 (50 % wag.)
 <p>alko-Az(CH₃)</p>		alko-Az(CH₃)		1:1,9 (50% wag.)
 <p>AzPy-p</p>		Az	Ultem-2 $(M_w = 4,3 \times 10^3 \text{ g/mol})$	1:1
 <p>alko-Az</p>		AzPy-p		1:1 1: 0,01 (2 % wag.)
 <p>alko-AzPy-p</p>		alko-Az		
 <p>alko-Az(CH₃)</p>		alko-Az	Ultem-3 $(M_w = 28 \times 10^3 \text{ g/mol})$	1: 0,01 (2 % wag.)
 <p>alko-AzPy-p</p>		alko-AzPy-p		

Rysunek 20. Budowa chemiczna układów typu „gość-gospodarz” o różnej zawartości chromoforu, utworzone z matryc polieteroimidowych (**ultem**) o różnych masach molowych. W nawiasach podano stałą k_{c-t} dla azo chromoforów wyznaczoną w roztworze (chloroformu lub w THF-u dla **AzPy-p**).

Kolejną grupą projektowanych przeze mnie polimerów były układy „gość-gospodarz”, gdzie rolę „gospodarza” pełniła matryca polieteroimidowa (**ultem**) (rys. 20). Wybór takiej matrycy polimerowej był podyktowany przede wszystkim zbliżoną strukturą do polimerów funkcjonalizowanych, które również otrzymywano wykorzystując dibezwodnik 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowy. Tak zaprojektowana budowa pozwoliła mi dokonać szeregu porównań z poliimidami funkcjonalizowanymi dotyczących wydajności izomeryzacji *trans-cis* oraz dynamiki termicznego powrotu do formy *trans*. Polymer **ultem-1** jest handlowo dostępnym związkiem o dużej masie molowej ($M_w = 63 \times 10^3 \text{ g/mol}$), natomiast polimery **ultem-2** i **ultem-3** są jego odpowiednikami o mniejszych masach molowych (odpowiednio, $M_w = 4,3 \times 10^3 \text{ g/mol}$ i $M_w = 28 \times 10^3 \text{ g/mol}$). Polimery **ultem-2** i **ultem-3** pod moją opieką syntezowała dr Karolina Bujak. W celu otrzymania polieteroimidów o mniejszych masach niż **ultem-1** konieczne było dobranie odpowiednich warunków reakcji. Czynnikiemmi wpływającymi na uzyskanie poliimidów o wysokich masach molowych w reakcji polikondensacji wysokotemperaturowej jest stechiometryczny stosunek molowy monomerów, stężenie monomerów w roztworze rozpuszczalników oraz odpowiednio długi czas osiągnięcia temperatury, w której dochodzi do reakcji dehydratacji i zamknięcia pierścienia imidowego (ok. 180°C). Syntezę poliimidów **ultem-2** i **ultem-3** prowadzono z jednakowym czasem ogrzewania mieszaniny reagentów (1,5h), natomiast

zastosowanie różnego stosunku molowego monomerów (dibenzodien : diamina 1:1 – **ultem-3**; 1:1,5 – **ultem-2**) doprowadziło do zamierzonych różnic w ich masach molowych. Rolę „gościa” w przygotowanych układach pełniły cztery azo chromofory będące pochodnymi azobenzenu (**Az**, **alko-Az**) lub azo pirydyny (**AzPy-p**, **alkoAzPy-p**) (rys. 20). Dobór chromoforów był podyktowany ponownie, zbliżoną budową chemiczną do odpowiedników funkcjonalizowanych oraz różnymi kinetykami izomeryzacji. Podczas projektowania układów „gość-gospodarz” założyłam duży wpływ kinetyki izomeryzacji barwników w roztworze na dynamikę termicznej izomeryzacji *cis-trans* w ciele stałym, ze względu na brak połączenia kowalencyjnego azo chromoforu z matrycą polimerową. Rozproszenie molekularne barwnika w matrycy polimerowej nie zmienia struktury elektronowej chromoforu, przez co zmiany w dynamice izomeryzacji *cis-trans* układów „gość-gospodarz” powinny być znacznie mniejsze niż w przypadku kowalencyjnego przyłączenia chromoforu do łańcucha polimerowego. Oczekiwałam, że izomeryzacja *cis-trans* dla tej grupy polimerów będzie zachodzić dłużej niż dla roztworu samego barwnika (zmniejszenie wolnej przestrzeni międzycząsteczkowej w ciele stałym), jednak charakter izomeryzacji *cis-trans* wykorzystanego barwnika zostanie zachowany tj. szybka izomeryzacja dla hydroksy-azo barwników i długie przejście *cis-trans* dla barwników z grupą alkoksylową. Zawartość barwnika w polimerze była zróżnicowana. Azo poliimidy o zawartości chromoforu w stosunku molowym 1:1 (matryca : barwnik) są opisane w pracy **H5**. Na tym etapie badań zależało mi na przygotowaniu układów „gość-gospodarz”, które byłyby odpowiednikami polimerów funkcjonalizowanych. Polimery z kowalencyjnie przyłączonym barwnikiem w większości zawierały jedną cząsteczkę azobenzenu w merze, stąd wyjściowa zawartość chromoforu w badanych polimerach wyniosła w stosunku molowym 1:1 (rys. 20). Dla poliimidu **ultem-1** z barwnikami **Az** i **alko-AzPy-p** otrzymałam również układy o zróżnicowanej zawartości chromoforu w zakresie 1 : 0,25 – 1 : 2 (matryca : barwnik), co umożliwiło śledzenie wpływu zawartości chromoforu na jego agregację, właściwości optyczne i izomeryzację. Przygotowałam również układy o mniejszej zawartości chromoforu **alko-AzPy-p** (stosunek molowy matryca : barwnik, 1 : 0,01 – 1 : 0,23) [**H8**]. W badaniach dla tej grupy układów „gość-gospodarz” koncentrowaliśmy się głównie na określeniu możliwości holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych objętościowych i reliefowych dla polimerów o niewielkiej zawartości barwnika. Układy „gość-gospodarz” choć stosunkowo łatwe w przygotowaniu; polegające na zmieszaniu polimeru i chromoforu w rozpuszczalniku, a następnie na wylaniu na podłoże szklane; to wykorzystanie wysokowrzącego rozpuszczalnika (NMP) wymusza zastosowanie specjalnej procedury

wygrzewania materiału. Pozostałość rozpuszczalnika działa jak plastyfikator, obniżając właściwości termiczne materiału oraz zwiększając jego elastyczność, co w konsekwencji wpływa na wyniki badań, w szczególności na efekt fotomechaniczny, który w dużej mierze jest uzależniony od właściwości mechanicznych folii azo polimerowej. Opracowana przeze mnie procedura wygrzewania warstw polimerowych koncentrowała się głównie na doborze czasu ogrzewania i zakresu temperatur w jakich oprowadzono odparowanie rozpuszczalnika. Temperatura wygrzewania została dobrana tak, by była niższa niż temperatura topnienia chromoforu, co ograniczyło jego odparowanie z układu.

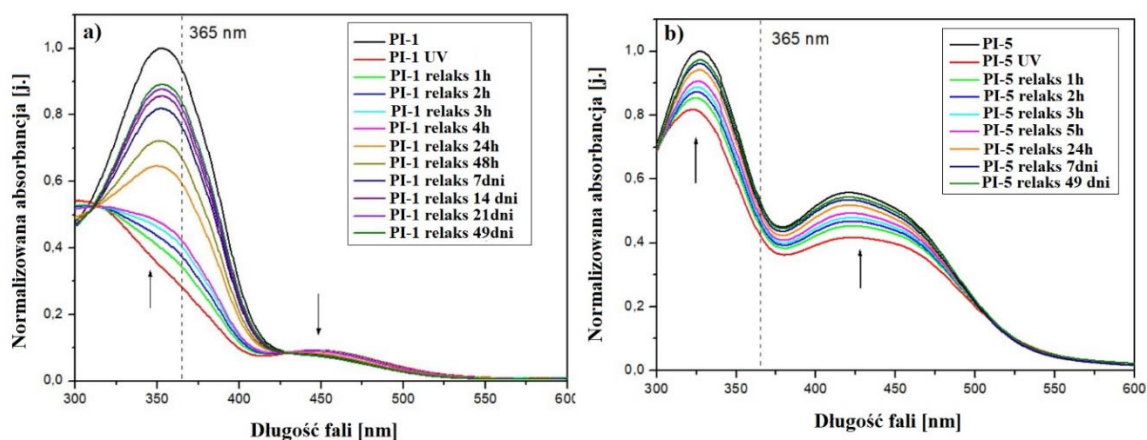
Zaprojektowanie i syntezowanie 22 azo poliimidów funkcjonalizowanych (w tym 13 nowych polimerów, nieopisanych wcześniej w literaturze) oraz przygotowanie 28 nowych polimerów „gość-gospodarz” o skrupulatnie zaplanowanych modyfikacjach w budowie chemicznej, pozwoliło na wyodrębnienie elementów strukturalnych decydujących o szybkiej lub długiej izomeryzacji *cis-trans* oraz wpływających na wysoką wydajność izomeryzacji *trans-cis*, co przedstawię w kolejnych rozdziałach autoreferatu.

2.1. Badania izomeryzacji *trans-cis* azo polimerów w celu stałym (publikacje H5-H7, H9)

Badania wydajności izomeryzacji *trans-cis* przeprowadziłam dla szerokiej grupy azo poliimidów różniących się rodzajem i sposobem przyłączenia chromoforu oraz jego zawartością, jak również strukturą łańcucha głównego makrocząsteczek (rys. 13 i 20), co przedstawiłam w publikacji **H5**. Natomiast zawartość izomeru *cis* w stanie fotostacjonarnym zebrane w pracach **H6**, **H7**, **H8** i **H10** były zawężone do jednej grupy azo poliimidów, jednak pozwoliły na określenie zależności między położeniem wiązki wzbudzającej względem maksimum absorpcji UV-Vis polimeru.

W celu określenia wydajności izomeryzacji *trans-cis* prowadziłam następujący eksperyment. Na początku przygotowałam warstwy azo poliimidów na podłożu szklanym, które były przechowywane min. 24h bez dostępu światła w celu ograniczenia możliwości izomeryzacji *trans-cis* wywoływanej światłem słonecznym oraz umożliwienia relaksacji izomerów *cis*, które pojawiły się w próbce podczas wytwarzania warstwy. Dla tak przygotowanych polimerów wykonałam pomiary absorpcji w zakresie 300 – 600 nm. Następnie naświetlałam warstwy wiązką wzbudzającą przez 3 – 8 min w zależności od rodzaju polimeru, aż do osiągnięcia stanu fotostacjonarnego obserwowanego jako efekt hipochromowy pasma absorpcji bez zmiany położenia λ_{maks} . oraz poprzez pojawienie się

punktów izobestycznych wraz z wydłużeniem czasu naświetlania. Zmiany na widmach UV-Vis pod wpływem wiązki wzbudzającej przedstawiono na rys. 21.

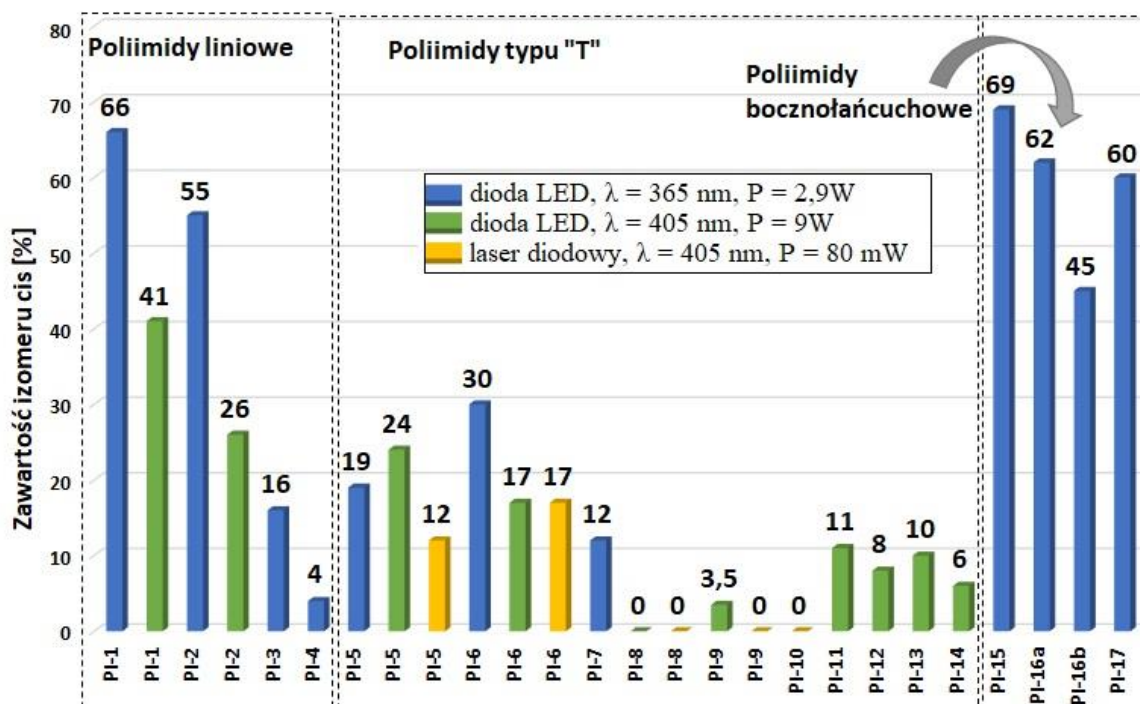


Rysunek 21. Widma z zakresu UV-Vis zarejestrowane podczas naświetlania warstw azo polimerów światłem UV (linią przerywaną zaznaczono lokalizację wiązki wzbudzającej) oraz relaksacji *cis-trans* dla (a) **PI-1** i (b) **PI-5**. [H5].

Istotnym aspektem w pomiarach izomeryzacji jest agregacja chromoforów, która może mieć znaczący wpływ zarówno na wydajność konwersji *trans-cis*, jak również na relaksację do izomeru *trans*. Możliwość agregacji chromoforów badałam poprzez porównanie położenia λ_{maks} w roztworze N-metylopirolidonu ($c = 10^{-5}$ mol/l) i w ciele stałym. Warstwy azo poliimidowe otrzymane z polimerów funkcjonalizowanych wykazywały niewielkie 2 – 7 nm zmiany położenia λ_{maks} względem roztworu, co świadczy o braku lub niewielkiej agregacji barwników. Różnice we właściwościach indukowanych światłem UV powinny być związane głównie z czynnikami strukturalnymi, sztywnością łańcucha polimerowego oraz z objętością swobodną, którą pośrednio można oszacować na podstawie odległości międzypłaszczyznowych (d) wyznaczonych z pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykorzystując prawo Bragga. Wartości d podano w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości odległości międzypłaszczyznowych [\AA] dla wybranych azo poliimidów funkcjonalizowanych.

Polimer	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5	PI-6	PI-15	PI-16a	PI-16b	PI-17
d [\AA]	3,66	4,00	4,11	4,50	3,90	3,90	3,98	3,90	3,83	3,97



Rysunek 22. Zawartość izomeru *cis* w stanie fotostacjonarnym dla azo poliimidów funkcjonalizowanych indukowana różnymi wiązkami wzbudzającymi ($\lambda = 365$ nm [H5]; $\lambda = 405$ nm, $P = 9$ [H6 i H10] i $\lambda = 405$ nm, $P = 80$ mW [H7]).

Wydajność fotoindukowanej konwersji izomeru *trans* do *cis* określiłam przez monitorowanie zmian absorbancji przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji formy *trans*, przed i bezpośrednio po naświetlaniu światłem UV. Zawartość izomeru *cis* obliczyłam stosując następujące równanie $P = ((A_0 - A_t)/A_0) \times 100\%$, gdzie A_0 i A_t odpowiadają maksymalnej znormalizowanej absorbancji, odpowiednio przed i po osiągnięciu stanu fotostacjonarnego [39]. Wzór zakłada, że izomer *cis* nie absorbuje przy długości światła wzbudzającego.

Wydajność izomeryzacji *trans-cis* azo poliimidów liniowych opisałam w publikacji H5. Porównując poliimidy zawierające azobenzen w łańcuch głównym, widać, że polimery z dwoma grupami azowymi w merze (PI-1, PI-2) charakteryzowały się wyższą konwersją do izomeru *cis*, niż ich odpowiedniki z jedną grupą azobenzenową (PI-3, PI-4). Ponadto, polimery otrzymane z dibezwodnika 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowego wykazywały większą zawartość izomerów *cis*, niż ich odpowiedniki syntezowane z dibezwodnika estrowego, pomimo niższych wartości d (tabela 2). Świadczy to o dużym wpływie grup eterowych i objętościowych grup metylowych na sztywność łańcucha polimerowego, które znacząco poprawiają jego giętkość oraz wpływają na łatwiejszą konwersję *trans-cis*. Jest to szczególnie widoczne dla azo poliimidu PI-4 bez grup eterowych

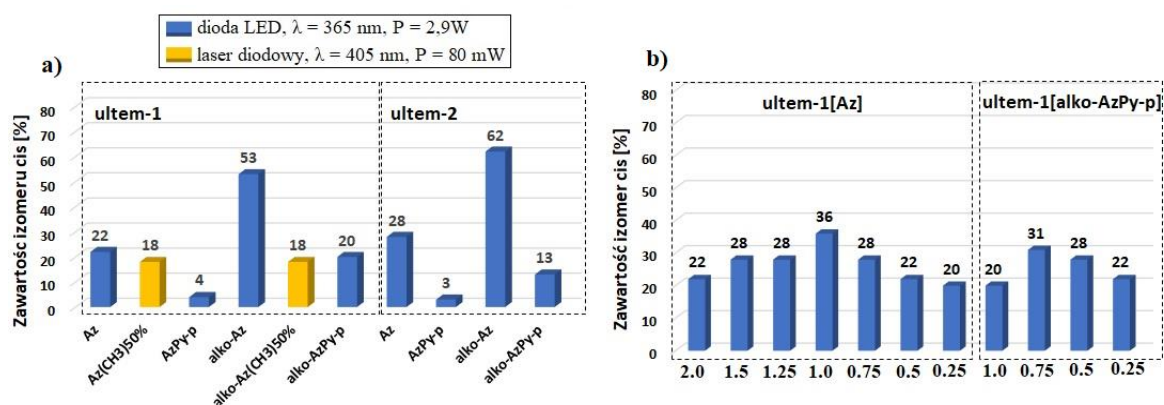
i metylowych w strukturze, który charakteryzował się najmniejszą wydajnością izomeryzacji (rys. 22). Wpływ długości wiązki wzbudzającej na zawartość izomerów *cis* można porównać dla polimerów **PI-1** i **PI-2**, gdzie wyższe wartości otrzymano dla wiązki 365 nm (rys. 22). Ma to związek z lokalizacją długości fali wzbudzającej względem λ_{maks} polimeru. Promieniowanie o długości fali 365 nm było położone blisko λ_{maks} polimeru, co powodowało wzbudzenie przejścia $\pi-\pi^*$, natomiast wiązka 405 nm była zlokalizowana na końcu prawego zbocza tego pasma, przez co przejścia elektronowe $\pi-\pi^*$ były wzbudzone mniej wydajnie.

Przeprowadziłam badania obszernej grupy azo poliimidów typu „T” wykorzystując promieniowanie wzbudzające o różnej długości fali i mocy (rys. 22). Uzyskane wyniki przedstawiłam w trzech publikacjach **H5** – **H7**. Biorąc pod uwagę wpływ budowy azo chromoforu, można zauważyć, że wprowadzenie pochodnych azo pirydyny do struktury polimeru jest niekorzystne i prowadzi do zmniejszenia zawartości izomeru *cis*, w porównaniu z odpowiednikami zawierającymi pochodne azobenzenu (rys. 13 i 20). Jest to szczególnie widoczne dla poliimidów **PI-8** – **PI-10**. Dla tej grupy azo poliimidów nie obserwowałam izomeryzacji *trans-cis*. Może mieć to związek z mechanizmem izomeryzacji azo pirydyn, gdzie przejście izomeru *trans* do *cis* zachodzi poprzez obrót pierścienia fenyłowego, natomiast pierścień pirydyny jest mniej zaangażowany. Taką tezę postawiłam po analizie struktur chemicznych azo poliimidów funkcjonalizowanych pirydyną. Polimery **PI-8** – **PI-10** niewykazujące izomeryzacji *trans-cis* zawierały pierścień pirydyny w łańcuchu bocznym. Natomiast ich odpowiedniki **PI-13** i **PI-14**, które zawierały pierścień pirydyny w łańcuchu głównym polimeru charakteryzowały się zawartością izomeru *cis* ok. 6 – 10%. Ponadto, azo poliimidy „boczołańcuchowe” w których obydwa pierścienie aromatyczne chromoforu są częścią łańcucha bocznego, wykazywały bardzo wydajną izomeryzację na poziomie nawet 62% (rys. 22). Wydaje się, że sztywne przyłączenie pierścienia fenyłowego do łańcucha głównego poliimidu ogranicza zmiany geometryczne w cząsteczce azo pirydyny, uniemożliwiając jej konwersję do izomeru *cis*. W celu szczegółowego wyjaśnienia wpływu wprowadzenia pochodnych azo pirydyny do łańcucha bocznego polimerów typu „T”, konieczne było przeprowadzenie dodatkowych badań skoncentrowanych na izomeryzacji azo diamin z pierścieniem pirydyny [**H7**]. W tym celu otrzymałam polimer „gość-gospodarz” w którym azo diamina z atomem azotu w pozycji *para* była rozproszona molekularnie w matrycy polieteroimidowej (odpowiednik polimeru **PI-8**). Po 5 min naświetlania wiązką 405 nm ($P = 80$ mW) obserwowałam ok. 8 % konwersję

do izomeru *cis*. Brak bezpośredniego przyłączenia pierścienia fenyłowego azo barwnika do łańcucha polimerowego umożliwiło przejście izomeru *trans* w *cis*, co potwierdziło wcześniej postawioną tezę. Ujawnił się także wpływ budowy dibezwodnika użytego do syntezy poliimidów. Dla polimerów **PI-11** i **PI-13** widoczne było korzystne wprowadzenie do polimeru struktury dibezwodnika 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowego, podobnie jak w przypadku poliimidów liniowych. Dla polimerów **PI-5** i **PI-6**, zawierających pochodną azobenzenu i grupy eterowe lub estrowe w łańcuchu głównym badałam również wpływ lokalizacji i mocy wiązki wzbudzającej na zawartość izomeru *cis*, co opisałam w pracach **H5** – **H7**. W przypadku tych polimerów stymulowane były różne przejścia elektronowe, co przekłada się na znaczne różnice w wydajności izomeryzacji. Dla poliimidu **PI-5** wiązka 365 nm wzbudzała przejścia zarówno $n-\pi^*$, jak i $\pi-\pi^*$, natomiast światło 405 nm jedynie przejścia $n-\pi^*$. Zupełnie inna sytuacja była obserwowana dla **PI-6**, gdzie wiązka 365 nm wzbudzała przejścia $\pi-\pi^*$, a światło 405 nm zarówno $n-\pi^*$, jak i $\pi-\pi^*$. Analizując zawartości izomerów *cis* zauważyłam, że równoczesne stymulowanie przejść $n-\pi^*$ oraz $\pi-\pi^*$ jest niekorzystne. Oba polimery wykazywały najslabszą konwersję *trans-cis* przy takim doborze wiązki wzbudzającej, co ma prawdopodobnie związek z absorpcją izomeru *cis*. Zastosowanie wiązki promieniowania o długości fali w zakresie absorpcji barwnika prowadzi zarówno do przejścia *trans-cis*, jak również do powrotu formy *cis* do *trans*. Dla polimeru **PI-5** ciekawym byłoby wykorzystanie diody o długości fali < 350 nm stymulując tylko przejścia $\pi-\pi^*$, co planuję zbadać w przyszłości.

Ostatnią grupą badanych przeze mnie poliimidów funkcjonalizowanych były azo poliimidy „bocznołańcuchowe” opisane w pracy **H5**. Polimery te, wśród badanych polimerów funkcjonalizowanych, charakteryzowały się najlepszą wydajnością izomeryzacji pomimo najmniejszej zawartości chromoforu (poniżej jednej cząsteczki azo barwnika na mer) – rys. 22. Wprowadzenie chromoforu jako elementów bocznych łańcucha polimerowego powodowało niewielkie zwiększenie odległości międzypłaszczyznowych w porównaniu do polimerów typu „T” (tabela 2). Wysoka konwersja do izomeru *cis* ma zapewne związek z położeniem azo barwnika, gdzie oba pierścienie fenyłowe znajdują się poza łańcuchem głównym polimeru. Obrót pierścieni fenyłowych chromoforu podczas reakcji izomeryzacji *trans-cis* nie jest ograniczony poprzez kowalencyjne przyłączenie pierścieni fenyłowych do łańcucha makrocząsteczki, jak to ma miejsce w przypadku polimerów typu „T” i liniowych. Dla poliimidów „bocznołańcuchowych” obserwowałam niekorzystny wpływ pochodnej azo pirydyny na wydajność izomeryzacji. Uwidacznia się to podczas analizy zawartości izomeru

cis dla polimerów otrzymanych z tego samego dibezwodnika eterowego i zawierających w łańcuchu bocznym pochodną azobenzenu (**PI-15**) lub azo pirydyny (**PI-16a** i **PI-16b**). Nawet dwukrotny wzrost zawartości azo pirydyny nie prowadził do dostatecznie wydajnej izomeryzacji *trans-cis* w porównaniu do odpowiednika azobenzenowego **PI-15** (rys. 22). Podobnie jak w poprzednio analizowanych grupach azo poliimidów, wprowadzenie struktury dibezwodnika 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowego w polimerach „bocznołańcuchowych” było najkorzystniejsze w celu generowania wysokich zawartości izomeru *cis*.



Rysunek 23. Zawartość izomeru *cis* w stanie fotostacjonarnym dla układów „gość-gospodarz” (a) indukowana różnymi wiązkami wzbudzającymi [**H5**, **H10**], (b) o różnej zawartości chromoforu [**H5**].

Wydajność izomeryzacji *trans-cis* dla układów „gość-gospodarz” utworzonych z wykorzystaniem matrycy polieteroimidowej (**ultem**) o różnych masach molowych opisałam w trzech publikacjach **H5**, **H8** i **H10**. Wartości d dla matryc o różnych masach molowych **ultem-1** ($M_w = 63 \times 10^3$ g/mol) i **ultem-2** ($M_w = 4,3 \times 10^3$ g/mol) wynosiły odpowiednio 4.01 Å i 3.85 Å. Możliwość agregacji chromoforów badałam dla układów zawierających chromofor w stosunku molowym do matrycy 1 : 1. Większość badanych warstw polimerów „gość-gospodarz” wykazywała stosunkowo niewielkie 3 – 9 nm hipsochromowe przesunięcie λ_{maks} względem roztworu, czyli brak lub niewielkie agregacje barwnika. Jedynie dla polimerów zawierających 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydynę (**alko-AzPy-p**) obserwowowałam przesunięcie λ_{maks} wynoszące 12 nm i 17 nm, odpowiednio dla matryc **ultem-1** i **ultem-2**. Zmiana pozycji λ_{maks} świadczy o powstaniu agregatów typu H, czyli równoległym ułożeniu barwników względem siebie geometrią „głowa do głowy” [40]. Największą zawartość izomeru *cis* obserwovałam dla układów zawierających chromofory z grupą alkoksylową, niezależnie od masy molowej matrycy polimerowej

(rys. 23a). Najmniej wydajna konwersja do izomeru *cis* dla polimerów z pochodną azo pirydyny **AzPy-p** może być spowodowana szybką izomeryzacją *cis-trans* zastosowanego barwnika. Wykazano, że reakcja *cis-trans* dla 4-[(4-hydrofenyl)diazo]pirydyny przebiega w 14 ms w roztworze etanolu [34]. Ponadto, nie obserwowałam jednoznacznego wpływu masy molowej matrycy na wydajność reakcji *trans-cis*, pomimo dość dużych różnic w wartościach *d* dla matryc **ultem-1** i **ultem-2**. Ze względu na możliwą agregację barwników w polimerach „gość-gospodarz” otrzymałam szereg układów o zawartości chromoforu w stosunku molowym zakresie od 1 : 0,25 do 1 : 2 (matryca : barwnik) dla polimerów **ultem-1[Az]** i **ultem-1[alko-AzPy-p]**. Największą fotokonwersję do izomeru *cis* obserwowałam dla poliimidów o zawartości chromoforu 1,0 (**Az**) i 0,75 (**alko-AzPy-p**) (rys. 23b). Wśród badanych układów „gość-gospodarz” o różnych zawartościach barwnika, najwydajniejsza izomeryzacja *trans-cis* korelowała z najmniejszym przesunięciem λ_{maks} (poniżej 8 nm) względem roztworu, czyli z najmniejszą agregacją barwnika. Wpływ kowalencyjnego połączenia chromoforu z łańcuchem polimerowym jest widoczny dla poliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym **PI-15** i **PI-16b** oraz ich odpowiedników, układów „gość-gospodarz” otrzymanych z **ultem-2** oraz chromoforem **alko-AzPy-p** lub **alko-Az** (stosunek molowy 1 : 1). Wprowadzenie azo chromoforu do łańcucha bocznego polimeru znacząco ogranicza możliwość agregacji barwnika oraz tworzenia międzycząsteczkowych oddziaływań wodorowych, co przekłada się na znacznie wyższą zawartość izomeru *cis* polimerów „bocznołańcuchowych” (rys. 22).

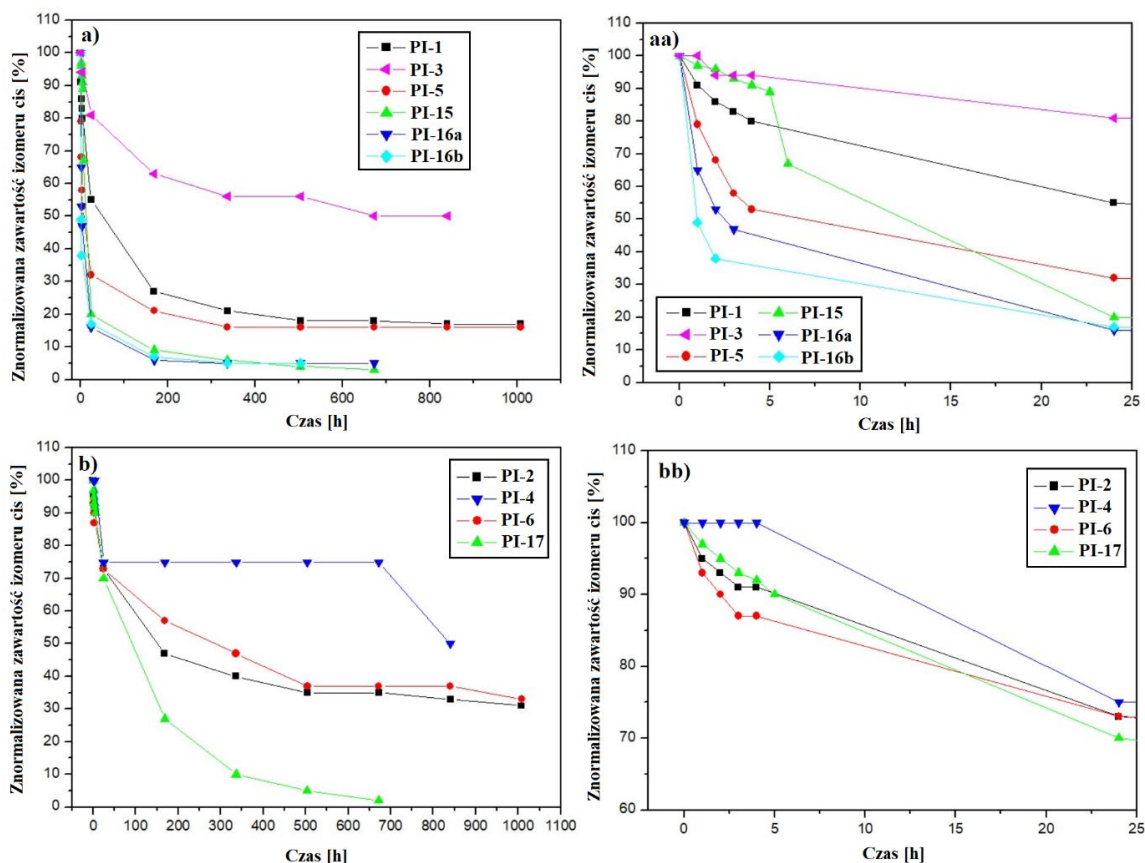
Tego samego rodzaju polieteroimidy „gość-gospodarz” (**ultem-1** i **ultem-2** z **alko-Az** lub **alko-AzPy-p**) ale o mniejszej zawartości chromoforu (stosunek molowy matryca : barwnik 1 : 0,01 tj. 2% wag.) oraz dodatkowo przygotowane polimery z matrycy **ultem-3** o $M_w = 28 \times 10^3$ g/mol otrzymałam w pracy **H8**. Izomeryzację *cis-trans* w cieple stałym badałam stosując laser półprzewodnikowy, wiązkę wzbudzającą $\lambda = 405$ nm i czas świecenia 1 min [**H8**]. Badania prowadziłam we współpracy z grupą badawczą prof. Bartkiewicza z PWr. Wśród otrzymanych polimerów, termiczną relaksację *cis-trans* po wyłączeniu wiązki wzbudzającej obserwowałam jedynie dla matrycy o najwyższej masie molowej (**ultem-1**) z chromoforem **alko-AzPy-p**. Takie zachowanie azo poliimidów interpretowałam w oparciu o badania parametru kruchości wyznaczonego z pomiarów DSC. Polimery wykazujące wysokie wartości tego parametru charakteryzują się dużą giętkością łańcucha i niską zdolnością do upakowania łańcuchów polimerowych [41-44]. Parametr kruchości wyznaczony ze wzoru Kissingera wyniósł 96, 85, 61 dla polimerów otrzymanych z matryc

ultem-1, **ultem-2** i **ultem-3**. Świadczy to o najmniejszej zdolności do upakowania łańcuchów w **ultem-1** spośród badanych matryc. Wynik jest tożsamy z późniejszymi badaniami dotyczącymi wyznaczenia parametru d , który wynosił 4.01 Å dla **ultem-1** i 3.85 Å dla **ultem-2**. Biorąc pod uwagę, że zwartość izomeru *cis* obniża się wraz ze zmniejszeniem zawartości barwnika w polimerze, co przedstawiłam dla polimerów **ultem-1[Az]** i **ultem-1[alkoAzPy-p]** (rys. 23b). 2% wag. (stosunek molowy 1 : 0,01) zawartość może być zbyt mała by dochodziło do efektywnej konwersji *trans-cis* w matrycach charakteryzujących się dużym upakowaniem łańcuchów polimerowych.

Przeprowadziłam również badania wydajności izomeryzacji *trans-cis* i czasu termicznego powrotu do izomeru *trans* dla układów „gość-gospodarz” o dużej zawartości chromoforu [H10]. Azo poliimidy otrzymałam z matrycy **ultem-1** oraz pochodnych azobenzenu z grupą metylową **Az(CH₃)** i **alko-Az(CH₃)**. Układy „gość-gospodarz” zawierały 50% wag. barwnika (stosunek molowy matryca : barwnik; 1: 2,8 **Az(CH₃)** i 1: 1,9 **alko-Az(CH₃)**). Duża zawartość chromoforu nie powodowała zwiększenia zawartości izomeru *cis*, która wyniosła 18% (rys. 23a). Ponadto, nie obserwowałam wpływu struktury azo chromoforu na wydajność reakcji *trans-cis* oraz relaksacji *cis-trans*.

2.2. Badania dynamiki termicznej relaksacji *cis-trans* azo poliimidów (publikacja H5)

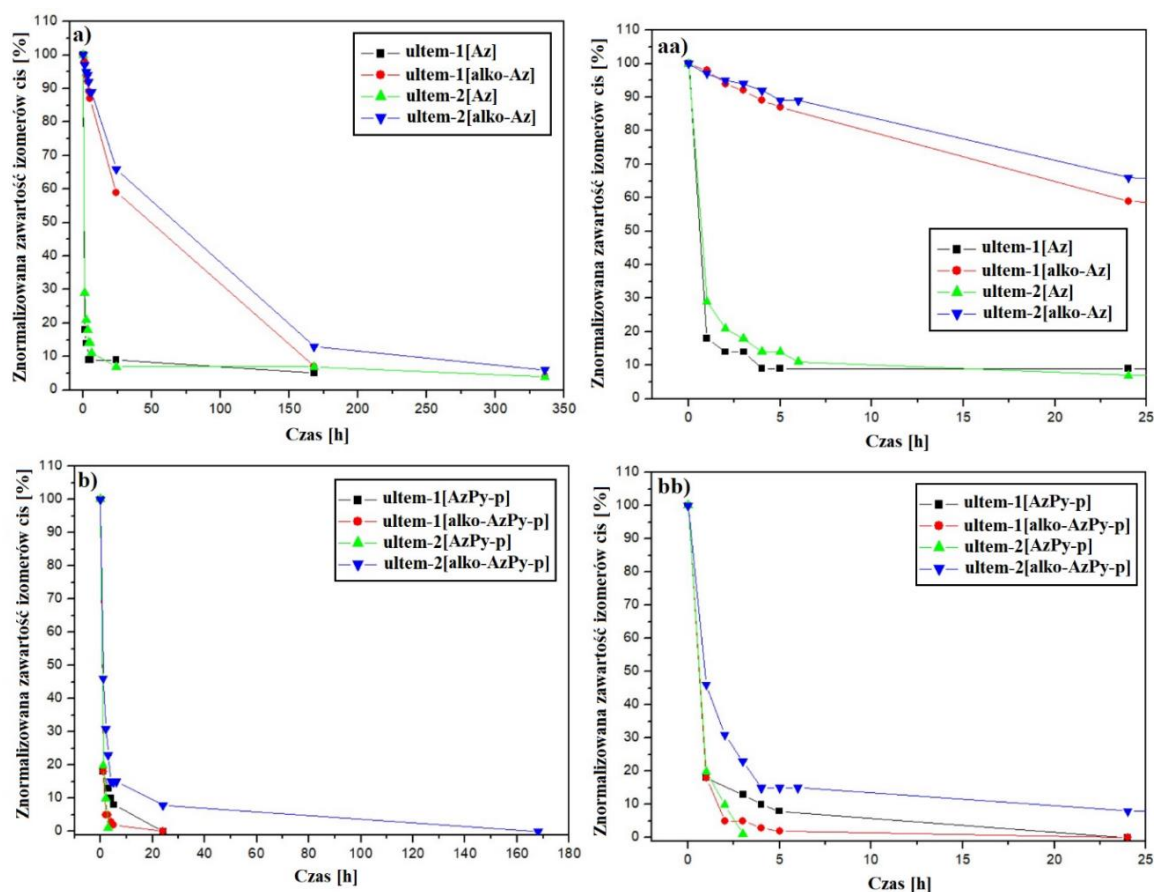
Dynamikę termicznej izomeryzacji szerokiej grupy azo poliimidów przedstawiłam w publikacji H5. Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej obserwowałam termiczny powrót izomerów *cis* do formy *trans*, co przejawiało się zmianami w widmach w zakresie UV-Vis (rys. 24). Termiczną izomeryzację należy rozumieć jako powrót formy *cis* do *trans* monitorowany w ciemności w temperaturze pokojowej. Dynamika tego procesu była uzależniona od struktury chemicznej polimeru, rodzaju i zawartości barwnika, jak również sposobu jego połączenia z łańcuchem głównym polimeru. Relaksację *cis-trans* monitorowałam przez 70 dni (dla wybranych poliimidów), przy czym dla większości polimerów nie obserwowałam całkowitej konwersji do izomeru *trans*.



Rysunek 24. Dynamika izomeryzacji *cis-trans* dla azo poliimidów funkcjonalizowanych z grupami (a)(aa) eterowymi i metylowymi, (b)(bb) estrowymi. [H5].

Wśród azo poliimidów funkcjonalizowanych reakcja *cis-trans* przebiegała najdłużej dla polimerów liniowych z jedną grupą azobenzenową w merze (**PI-3**, **PI-4**), pomimo największych wartości *d* (tabela 2). Może to być wynikiem dużej sztywności łańcucha polimerowego, co utrudnia zmiany konformacyjne w obrębie wiązania azowego N=N. Wprowadzenie grup eterowych i objętościowych grup CH₃ znacznie przyspieszyło powrót formy *cis* do *trans*. Polimery **PI-1**, **PI-2** i **PI-3** wykazywały szybszą izomeryzację *cis-trans* niż polimer **PI-4**, który ich nie zawierał. Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości grup eterowych/metylowych wzrastała szybkość powrotu do izomeru *trans* w szeregu **PI-4** < **PI-3** i **PI-2** < **PI-1** (rys. 24). Wprowadzenie ugrupowań azowych jako ugrupowań bocznych łańcucha polimerowego przyspieszało reakcję *cis-trans*. Tłumaczyłam to sposobem przyłączenia azo chromoforu do łańcucha makrocząsteczek, gdzie obrót pierścieni aromatycznych wokół wiązania N=N jest hamowany przez wiązanie kowalencyjne z łańcuchem makrocząsteczki. Co ciekawe, polimery liniowe zawierające grupy eterowe i metylowe (**PI-1**, **PI-2**) wykazują zbliżoną relaksację do ich odpowiedników – poliimidów typu „T” (**PI-5**, **PI-6**) (rys. 24a,b). Wydaje się, że wprowadzenie

objętościowych grup metylenowych do struktury polimerów liniowych uelastycznia łańcuch główny na tyle dobrze, że relaksacja *cis-trans* przebiega równie szybko jak dla polimerów typu „T”, gdzie wiązanie azowe znajduje się w grupie bocznej, co powoduje zwiększenie objętości swobodnej potrzebnej do zmiany geometrii azo chromoforu. Poliimidy „bocznołańcuchowe” wykazywały najszybszą konwersję *cis-trans* spośród polimerów funkcjonalizowanych, powracając do formy *trans* po 28 dniach od wyłączenia wiązki wzbudzającej (rys. 24a,b). Ten rodzaj azo poliimidów wykazywał zbliżone wartości d (3,83 – 3,98 Å) oraz brak agregacji barwnika azowego. Wskazuje to na dominującą rolę budowy chemicznej polimeru na dynamikę reakcji *cis-trans*. Biorąc pod uwagę budowę łańcucha polimerowego, podobnie jak w innych rodzajach azo poliimidów, wprowadzenie grup eterowych/metylowych sprzyjało szybszej konwersji do izomeru *trans*. Wpływ rodzaju chromoforu na reakcję *cis-trans* obserwowałam w pierwszych 24 godzinach relaksacji (rys. 24aa,bb). Polieteroimid **PI-15** i poliestroimid **PI-17** zawierające pochodną azobenzenu wykazywały podobną dynamikę reakcji *cis-trans* podczas pierwszych 5 godzin relaksacji, gdzie zawartość izomeru *cis* była na poziomie 90% początkowej wartości. Po 24h relaksacji zawartość izomeru *cis* dla polieteroimidu **PI-15** obniżyła się do 20%, a dla **PI-17** była nadal wysoka i wyniosła ok. 70% (rys. 24aa,bb). Porównując **PI-15** z innymi polieteroimidami zawierającymi pochodną azo pirydyny (**PI-16a** i **PI-16b**) obserwowałam, że po 24h termicznej izomeryzacji, zawartość izomeru *cis* była zbliżona i wyniosła ok. 20% początkowej wartości. Badania kinetyki izomeryzacji wykazały duże różnice w stałej k_{c-t} dla pochodnej azobenzenu (**alko-Az**) i azo pirydyny (**alko-AzPy-p**) wykorzystanych w syntezie polimerów **PI-15** – **PI-17** (k_{c-t} $4,9 \times 10^{-6}$ i $1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ w chloroformie, odpowiednio dla **alko-Az** i **alko-AzPy-p**). Na podstawie przedstawionych wyników stwierdziłam, że rodzaj chromoforu w polimerach „bocznołańcuchowych” istotnie wpływa na relaksację *cis-trans* w pierwszych kilku godzinach po wyłączeniu światła wzbudzającego. Później, dominującą rolę w dynamice reakcji *cis-trans* odgrywa budowa łańcucha głównego. Dla polimerów „bocznołańcuchowych” **PI-16a** i **PI-16b** obserwowałam wpływ zawartości chromoforu na dynamikę izomeryzacji *cis-trans* w pierwszych 24 h relaksacji. Polimer **PI-16a** zawierający blisko dwukrotnie wyższą zawartość grup azowych wykazywał nieco wolniejszą izomeryzację niż **PI-16b**. W polimerach bogatych w grupy azobenzenowe przyłączone jako elementy boczne makrocząsteczki, izomeryzacja może być utrudniana ze względu na tworzące się wiązania wodorowe lub oddziaływania π - π między chromoforami [45,46].



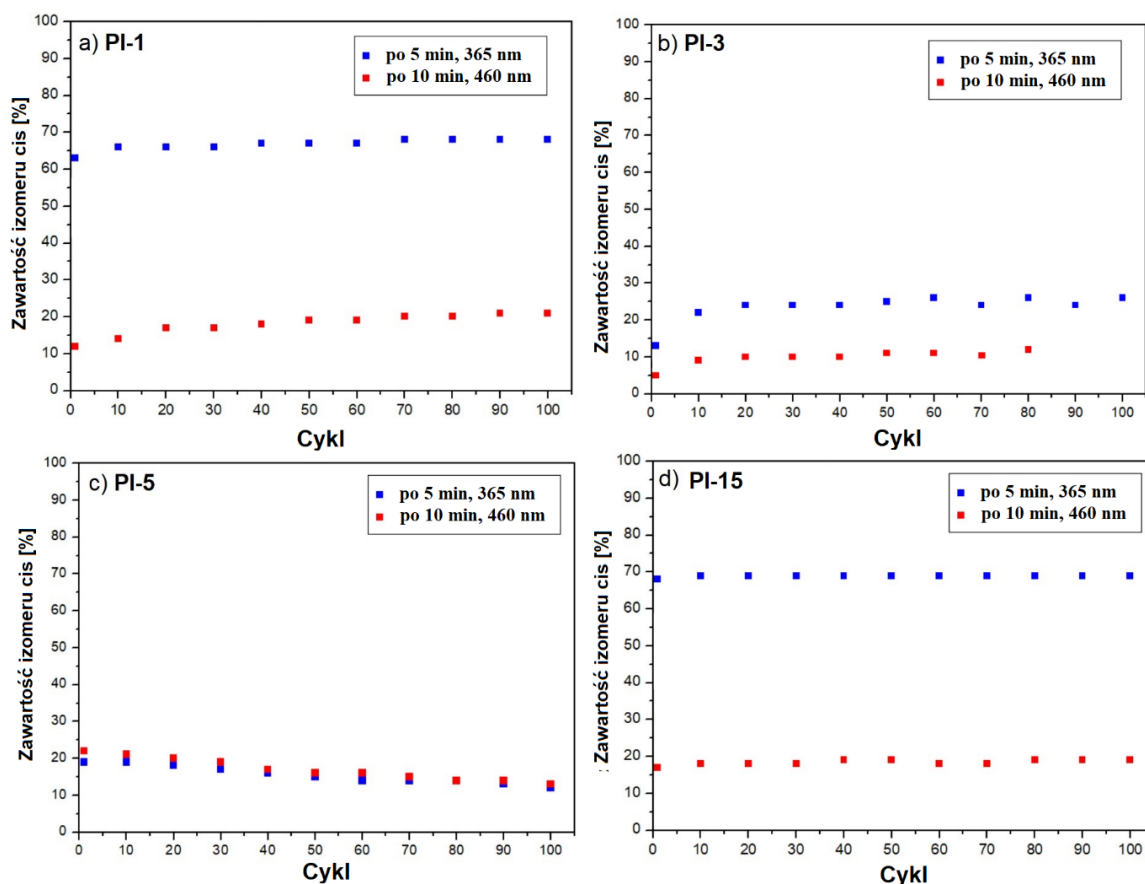
Rysunek 25. Dynamika izomeryzacji cis-trans układów „gość-gospodarz” zawierających (a)(aa) pochodne azobenzenu, (b)(bb) pochodne azo pirydyny [H5].

Dynamika relaksacji *cis-trans* dla układów „gość-gospodarz” była uzależniona od struktury azo chromoforu oraz korelowała z ich kinetyką izomeryzacji w roztworze. Najwolniejszą izomeryzację *cis-trans* wykazywały polimery zawierające chromofor **alko-Az** charakteryzujący się najniższą wartością k_{c-t} . Po 24h relaksacji jedynie 30% izomerów *cis* powróciło do formy *trans*. Dla pozostałych układów „gość-gospodarz” ok. 90% izomerów *cis* przeszło w *trans* w ciągu pierwszych 5h od wyłączenia wiązki wzbudzającej (rys. 25aa,bb). Długą relaksację wykazywały polimery zawierające chromofory z grupą 6-hydroksyheksyloksylową, które wymagają większej objętości swobodnej do przejścia w formę *trans*. Porównując wpływ wartości masy molowej i d na izomeryzację zauważyłam, że mniejsza masa molowa i większe odległości międzypłaszczyznowe nieznacznie wydłużają proces relaksacji.

2.3. Wielokrotna izomeryzacja *trans-cis-trans* (publikacja H5)

Możliwość wykorzystania azo polimerów w wielu urządzeniach związana jest z możliwością wielokrotnego generowania zarówno izomeru *cis*, jak i jego powrotu do formy *trans*. Przedstawiony w pracy H1 aktualny stan wiedzy dotyczący izomeryzacji azo poliimidów dowiódł, że do roku 2019 nie publikowano badań które dotyczyłyby wielokrotnej izomeryzacji azo poliimidów. Z tego względu podjęłam się tego typu badań, co jak sądzę, przyczyniło się do znacznego wkładu w rozwój mojej tematyki badawczej. Finansowe wsparcie NCN (badania realizowane w ramach projektu SONATA 15, którego jestem kierownikiem) umożliwiło zakup odpowiednich źródeł promieniowania wzbudzającego - diody LED o różnych długościach fali, co pozwoliło na przeprowadzenie badań izomeryzacji *trans-cis-trans*. Promieniowanie o długości fali 365 nm ($P = 2,9W$) wzbudzało przejście *trans-cis*, natomiast światło o długości fali 460 nm ($P = 850\text{ mW}$) umożliwiało izomeryzację *cis-trans*. Badania izomeryzacji *trans-cis-trans* prowadziłam według zaplanowanej przeze mnie procedury tj.: (I) rejestracja widm UV-Vis warstwy polimerowej pozostawionej w ciemności na min. 24h – dla której przyjął 100 % zawartości izomeru *trans*, (II) naświetlanie polimeru światłem 365 nm aż do osiągnięcia stanu fotostacjonarnego (5 min) – rejestracja widm UV-vis; (III) naświetlanie próbki światłem 460 nm aż do osiągnięcia stanu fotostacjonarnego (10 min) określanego na podstawie braku zmian w widmach UV-Vis. W przypadku polimerów funkcjonalizowanych **PI-1 – PI-6** i **PI-15 – PI-17** badałam wielokrotną izomeryzację *trans-cis-trans* w 10 cyklach, a azo polieteroimidy z tej grupy materiałów poddałam nawet 100 cyklom naświetlania. Wśród układów „gość-gospodarz” wielokrotną izomeryzację *trans-cis-trans* badałam we wszystkich polimerach o zawartości chromoforu w stosunku molowym 1 : 1, a do badań 100 cykli wybrałam układy zawierające barwniki azobenzenowe **Az** i **alko-Az**. Według mojej wiedzy praca H5, w której opisałam uzyskane wyniki jest pierwszą publikacją podejmującą tematykę wielokrotnej izomeryzacji azo poliimidów generowanej w więcej niż 15 cyklach. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość dziesięciokrotnego wzbudzania izomeryzacji *trans-cis-trans* dla badanych azo poliimidów (a dla polieteroimidów nawet w 100 cyklach naświetlania) bez znaczących zmian w zawartości izomeru *cis* po naświetlaniu wiązką wzbudzającą 365 nm (rys. 26). Wyjątkami były polimer **PI-5** oraz układy „gość-gospodarz” zawierające chromofor **AzPy-p** dla których nie obserwowano znaczących zmian zawartości izomeru *cis* pod wpływem naświetlania wiązką 460 nm. Może mieć to związek z ich absorpcją w zakresie UV-Vis. Wiązka 365 nm

wzbudzała zarówno przejścia π - π^* , jak i n - π^* dla polimeru **PI-5**. Polimery „gość-gospodarz” z **AzPy-p** charakteryzowały się szerokim pasmem absorpcji w zakresie 300 – 600 nm, co mogło wpływać na równoczesne przejścia *trans-cis* oraz *cis-trans*. Należy zauważyć, że pomimo dwukrotnie dłuższego czasu naświetlania światłem o długości fali 460 nm nie obserwowaliśmy całkowitej konwersji izomeru *cis* do *trans*. Po 10 min naświetlania w próbce pozostawało ok. 5 – 18% izomerów *cis*.

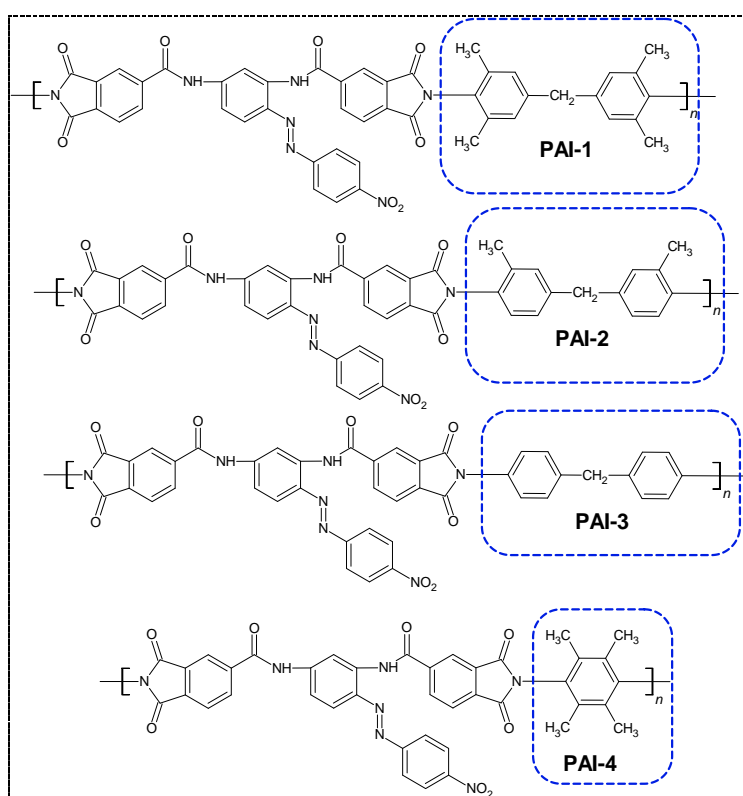


Rysunek 26. Zawartość izomeru *cis* w kolejnych cyklach izomeryzacji *trans-cis-trans* dla polimerów funkcjonalizowanych (a) **PI-1**, (b) **PI-3**, (c) **PI-5** i (d) **PI-15**. [H5].

2.4. Badania efektu fotomechanicznego (publikacje H9, H10)

Badania efektu fotomechanicznego rozpoczęłam we współpracy z dr hab. inż. Anną Kozanecką-Szmigiel, prof. PW z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej. W tym czasie nie dysponowałam narzędziami pozwalającymi na samodzielne prowadzenie badań w tym kierunku. Badania wstępne przeprowadziłyśmy podczas mojego krótkoterminowego pobytu naukowego na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej we wrześniu 2018 roku. Otrzymane wyniki są przedstawione w pracy oznaczonej w autoreferacie jako **H9**. Pierwszą grupą azo poliimidów badanych pod kątem generowania efektu fotomechanicznego były

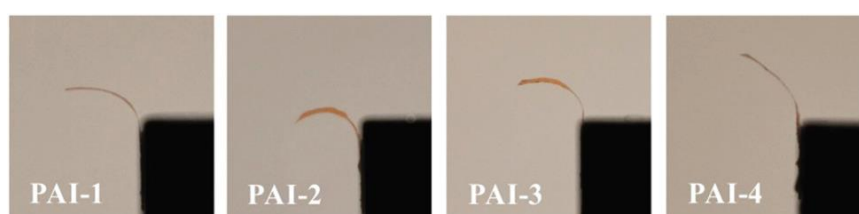
polimery typu „T”, gdzie chromofor był wprowadzony jako ugrupowanie boczne makrocząsteczki, gdzie jeden z pierścieni aromatycznych stanowił część łańcucha głównego polimeru (rys. 27). Wybrane azo poliimidy były opisane wcześniej w literaturze pod kątem tworzenia siatek dyfrakcyjnych [47]. Wybór tej grupy azo polimerów był podyktowany przeprowadzonym przeglądem literaturowym (publikacja **H2**), który wskazywał, że efekt fotomechaniczny może być generowany jedynie dla amorficznych azo polimerów liniowych. W pracy **H9** udowodniłam, że efekt fotomechaniczny może być generowany nie tylko w polimerach liniowych, ale również w materiałach, w których chromofor wprowadzony jest jako element boczny makrocząsteczki. Praca ukazała się w marcu 2019 i jak dotąd nie publikowano literaturze wyników badań efektu fotomechanicznego dla tego typu azo poliimidów. Należy zwrócić uwagę na trudności w syntezie azo poliimidów typu „T” o dostatecznie wysokich masach molowych pozwalających uzyskać swobodne folie polimerowe.



Rysunek 27. Struktury chemiczne poliamidoimidów **PAI-1** – **PAI-4**.

Badane polimery otrzymano w wyniku wysokotemperaturowej polikondensacji różnych diamin aromatycznych (4,4'-metylenobis(2,6-dimetyloanilina) – **PAI-1**; 4,4'-metyleno(2,6-dimetyloanilina) – **PAI-2**; 4,4'-diaminodifenylometan – **PAI-3**; 2,3,5,6-tetrametyl-p-fenyldiamina – **PAI-4**) i azo diamidodibezwodnika z podstawnikiem nitrowym w pozycji

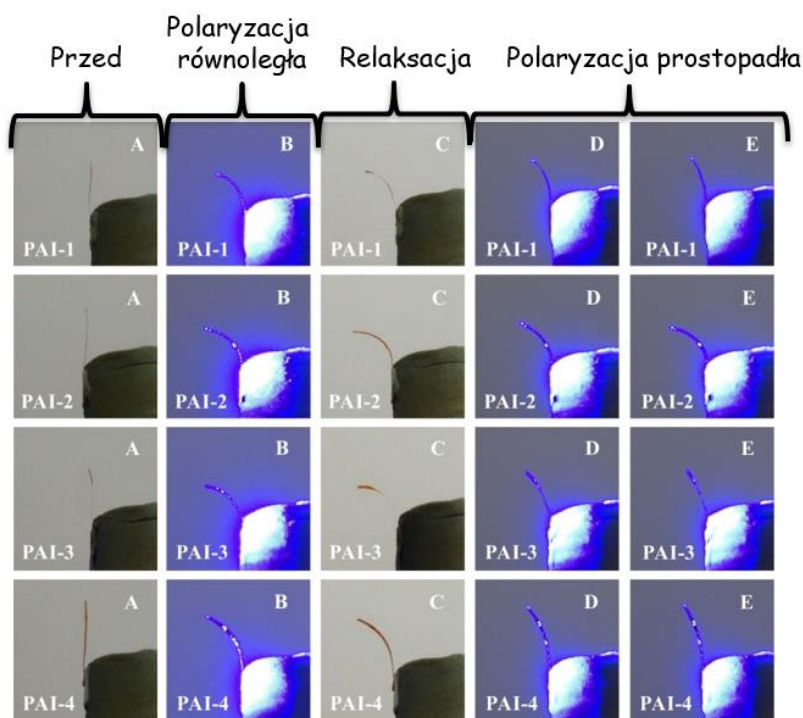
para do wiązania azowego (rys. 27). Wprowadzenie podstawnika nitrowego wpływało na szeroką absorpcję badanych materiałów w zakresie 300 – 550 nm z maksimum pasma absorpcji ok. 385 nm. Obecność grup amidowych gwarantowała wysoką stabilność termiczną azo poliimidów, gdzie temperatury zeszklenia były w zakresie 221 – 284 °C. Badania efektu fotomechanicznego prowadzono z wykorzystaniem światła laserowego o długości fali $\lambda = 405$ nm ($I = 150$ mW/cm²) dla folii polimerowych o wymiarach 1,2 mm (szerokość) \times 5 mm (długość) \times 4 – 7 μ m (grubość). Naświetlanie prowadzono maksymalnie 2 minuty. Kąt ugięcia folii polimerowej wyniósł 60°, 70°, 55° i 40° odpowiednio dla polimerów **PAI-1**, **PAI-2**, **PAI-3** i **PAI-4** (rys. 28). Najmniejszym kątem ugięcia charakteryzował się polimer **PAI-4**, prawdopodobnie ze względu na większą sztywność łańcucha. Właściwości mechaniczne polimerów **PAI-1** i **PAI-4** były badane w naszej wcześniejszej publikacji, gdzie wartość modułu Younga, jak i wytrzymałość na rozciąganie była większa dla **PAI-4** [48]. Wartość modułu Younga wyniosła 2.0 ± 0.1 GPa dla **PAI-1** i 2.2 ± 0.1 dla **PAI-4**, natomiast wytrzymałość na rozciąganie 50 MPa i 80 MPa, odpowiednio dla **PAI-1** i **PAI-4**. Ciekawą obserwacją była szybkość mechanicznej odpowiedzi na światło lasera. Czas potrzebny na osiągnięcie maksymalnego odchylenia próbki w przypadku poliimidów typu „T” wyniósł ok. 1 minuty, natomiast w pracy Wanga i współautorów [19] azo poliimidy liniowe o zbliżonych wartościach kątach ugięcia folii polimerowych potrzebowały aż 30 min naświetlania. Szybka fotoodpowiedź badanych azo poliimidów może być spowodowana większą mobilnością azo chromoforów stanowiących element boczny łańcucha polimerowego.



Rysunek 28. Maksymalne ugięcie folii polimerowych poliamidoimidów **PAI-1** – **PAI-4**, generowany wiązką wzbudzającą $\lambda = 445$ nm ($I = 80$ mW/cm²) o polaryzacji $E // x$ do długiej osi próbki. Czas naświetlania 2 min. Wymiary próbek 1,2 mm (szerokość) \times 5 mm (długość) \times 4 – 7 μ m (grubość).

Dodatkowo były przeprowadzone badania możliwości dwukierunkowego odginania folii azo poliimidowych w trzyetapowym eksperymencie. Najpierw próbkę naświetlano wiązką światła spolaryzowanego równoległe względem długiej osi folii przez maksymalnie 100 sekund (rys. 29B, największe ugięcie próbki). W tym czasie obserwowano znaczne

ugięciu próbki. Następnie wyłączono wiązkę wzbudzającą i monitorowano stabilność ugięcia przez 2 min w ciemności, gdzie nie obserwowano zmian w położeniu folii polimerowej (rys. 29C). Na kolejnym etapie zmieniono polaryzację wiązki wzbudzającej na prostopadłą względem długiej osi folii polimerowej, co prowadziło do jej odgięcia (rys. 29D – po 10 s naświetlania, rys. 29E – po 1 – 2 min. naświetlania). Przeprowadzone doświadczenie udowodniło możliwość dwukierunkowego odginania folii azo poliimidowej za pomocą różnej polaryzacji wiązki wzbudzającej, przy czym powrót folii do stanu sprzed naświetlania okazał się procesem mniej wydajnym. Uginanie i odginanie folii polimerowych może być spowodowane reorientacją grup azobenzenowych w wyniku odwracalnej izomeryzacji *trans-cis-trans*. Niecałkowity powrót folii do stanu sprzed naświetlania może wynikać z pojawienia się w materiale izomeru *cis*.



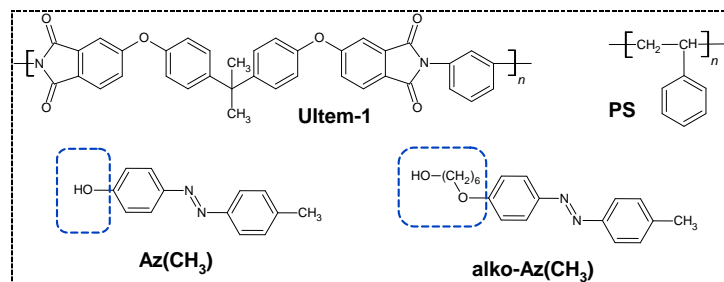
Rysunek 29. Ugięcie i odgięcie folii poli(amido imidowych) **PAI-1 – PAI-4**, generowane wiązką wzbudzającą $\lambda = 445 \text{ nm}$ ($I = 80 \text{ mW/cm}^2$) o różnej polaryzacji. Wymiary próbek $0.33 - 0.45 \text{ mm}$ (szerokość) \times $3 - 4 \text{ mm}$ (długość) \times $4 - 7 \text{ }\mu\text{m}$ (grubość).

Stabilność ugięcia folii monitorowano przez 10 dni po wyłączeniu wiązki wzbudzającej przechowywanej bez dostępu światła. W tym czasie nie obserwowano zmian w pozycji próbek. Wysoką stabilność generowanego efektu tłumaczyliśmy występowaniem międzyłańcuchowych wiązań wodorowych pomiędzy grupami amidowymi, których obecność w tej grupie polimerów potwierdziłam badaniami $^1\text{H NMR}$ i FTIR w poprzedniej

pracy [49]. Ponadto, wysoka stabilność ugiętych folii dobrze koreluje z naszymi wcześniejszymi badaniami fotoindukowanej dwójłomności (Δn) dla polimerów **PEI-1 – PEI-4**, gdzie obserwowaliśmy relatywnie niewielkie obniżenie wartości Δn (o 5 – 10%) po ok. 200 sekundach od wyłączenia wiązki wzbudzającej [48]. W oparciu o badania literaturowe i badania własne publikowane po 2019 roku mogę dodać, że międzyłańcuchowe wiązania wodorowe to jeden z czynników wpływających na wysoką stabilność ugięcia folii azo poliimidowych. Wykazałam, że kluczowe znaczenie w stabilności efektu fotomechanicznego ma sposób przyłączenia azo chromoforu, co zostanie przedstawione w dalszej części autoreferatu.

Wyniki przedstawione w pracy **H9** były przełomowe w moich badaniach naukowych. Zainspirowały mnie do przygotowania wniosku projektowego pt. *Efekt fotomechaniczny w amorficznych azo polimerach*, który złożyłam w grudniu 2019 roku w konkursie SONATA 15 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, a już pół roku później rozpoczęłam intensywną pracę nad jego realizacją. W tym miejscu pragnę podkreślić fakt, że podjęcie się realizacji tego projektu było dla mnie ogromnym wyzwaniem. Moja dotychczasowa praca opierała się głównie na projektowaniu, syntezie oraz badaniu właściwości fizykochemicznych azo poliimidów. Natomiast złożony projekt wymagał ode mnie samodzielnego stworzenia, od podstaw, nowych stanowisk pomiarowych z zakresu optyki. Z powodzeniem udało mi się zrealizować zamierzone cele, co było wynikiem wielomiesięcznego samodoskonalenia warsztatu badawczego, jak również wiedzy, jaką zdobyłam podczas kilku krótkoterminowych wyjazdów naukowych na Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej w latach 2015 – 2018, gdzie pod okiem dr hab. inż. Annę Kozanecką-Szmigiel, prof. PW (ówczesny promotor pomocniczy mojej rozprawy doktorskiej) badałam zapis fotoindukowanej dwójłomności oraz generowanie siatek dyfrakcyjnych oraz powierzchniowych siatek reliefowych.

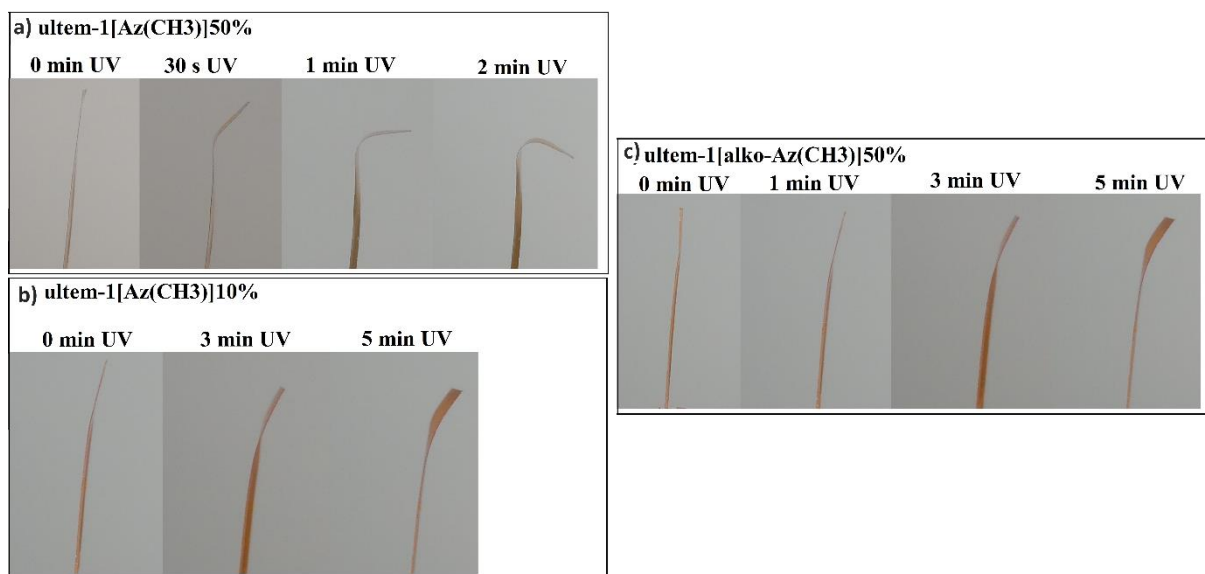
Kolejną pracę z tematyki efektu fotomechanicznego realizowałam w CMPW PAN w Zabrze wykorzystując własne zbudowane zaplecze badawcze. Postanowiłam przeprowadzić badania możliwości indukowania efektu fotomechanicznego w azo polimerach typu „gość-gospodarz” [**H10**]. Wybór tej grupy azo polimerów był podyktowany przeprowadzonymi studiami literaturowymi opisanymi w pracy **H2**, które w momencie podjęcia badań, wykazały brak doniesień dotyczących efektu fotomechanicznego w tego typu azo polimerach.



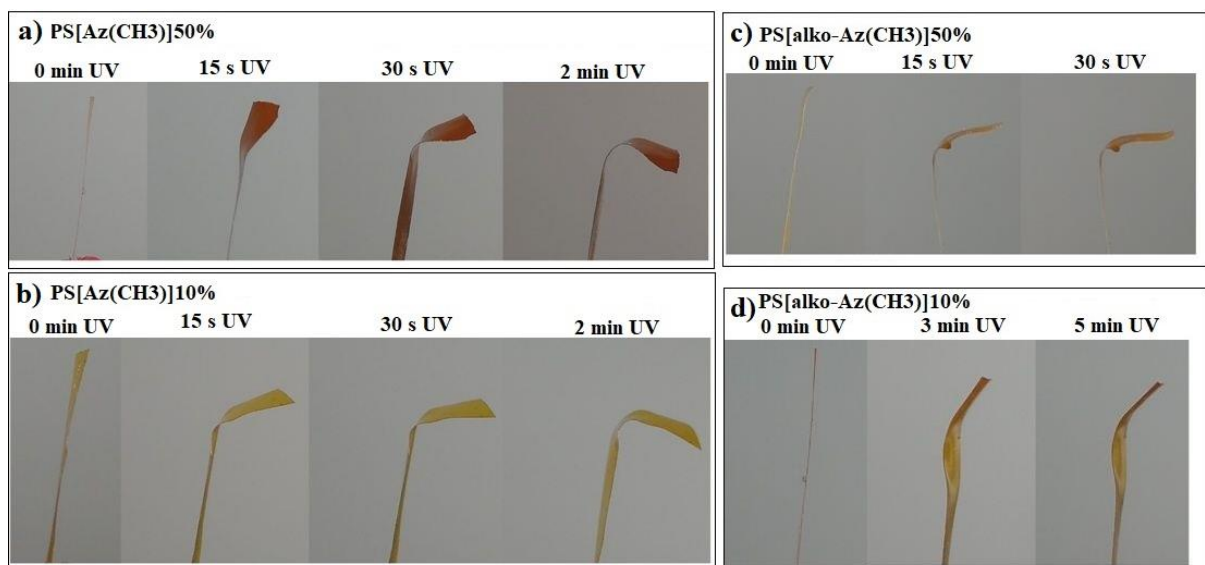
Rysunek 30. Struktury chemiczne matryc polimerowych i azo chromoforów wykorzystanych do otrzymania polimerów typu „gość-gospodarz”. Przygotowane układy zawierały 10% lub 50% wag. barwnika.

Jako matryce do przygotowania azo polimerów wykorzystałam handlowo dostępne polieteroimid (**ultem**) i polistyren (**PS**), które domieszkowałam pochodnymi azobenzenu. Jak wcześniej wspomniałam, głównym ograniczeniem w badaniach efektu fotomechanicznego jest trudność w otrzymaniu azo poliimidu o odpowiednio wysokiej masie molowej, pozwalającej na przygotowanie swobodnej folii. Wykorzystanie handlowo dostępnych matryc o wysokich masach molowych (**ultem-1** $M_w = 63 \times 10^3$ g/mol, **PS** $M_w = 350 \times 10^3$ g/mol) sprzyjało otrzymaniu swobodnego materiału po dodaniu chromoforu. W oparciu o przeprowadzone wcześniej badania kinetyki izomeryzacji *cis-trans* chromoforów w roztworze (publikacja **H3**), do otrzymania azo polimerów wytypowałam dwa barwniki: z podstawnikiem metylowym w pozycji *para* w stosunku do wiązania azowego tj. 4-[(4-metylofenyl)diazo]fenol (**Az(CH₃)**) i 4-[4-(6-metyloheksylo)fenyloazo]benzen (**alko-Az(CH₃)**). Wybór tych chromoforów był podyktowany z jednej strony ich znacznie różną kinetyką izomeryzacji (k_{c-t} $5,0 \times 10^{-3}$ i $9,3 \times 10^{-5}$ 1/s, odpowiednio dla **Az(CH₃)** i **alko-Az(CH₃)**), a z drugiej różnicą w objętości swobodnej potrzebnej do efektywnej izomeryzacji *trans-cis*. Założyłam, że chromofor **alko-Az(CH₃)** ze względu na obecność długiego łańcucha alkoksylogowego będzie potrzebował znacznie większej przestrzeni do przejścia izomeru *trans* w *cis*, co mogło przełożyć się na skrajnie różne wartości kąta ugięcia folii polimerowej, w porównaniu z polimerami zawierającymi barwnik **Az(CH₃)**. Ponadto, niska wartość stałej k_{c-t} mogła znacząco wpłynąć na wolniejszy powrót folii do stanu sprzed naświetlania po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Przygotowane azo polimery zawierały 10% i 50% wagowych chromoforu (rys. 30). Badania rentgenowskie potwierdziły amorficzną naturę azo polimerów z wyjątkiem **PS[alko-Az(CH₃)]50%**, gdzie obserwowano ok. 48% zawartość fazy uporządkowanej. Azo polieteroimidy charakteryzowały się lepszymi

właściami termicznymi, gdzie T_g była w zakresie 58 – 133 °C, a dla serii azo polistyrenów 55 – 74 °C.



Rysunek 31. Efekt fotomechaniczny w układach „gość-gospodarz” otrzymane z matrycy polieteroimidowej **ultem-1**.



Rysunek 32. Efekt fotomechaniczny w układach „gość-gospodarz” otrzymane polistyrenu.

Badania efektu fotomechanicznego prowadziłam z wykorzystaniem diody laserowej ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $I = 150 \text{ mW/cm}^2$) dla folii polimerowych o wymiarach 2 mm (szerokość) \times 8 mm (długość) \times 24 – 34 μm (grubość). Czas naświetlania wynosił maksymalnie 5 minut. Część eksperymentów zakończyłam wcześniej ze względu na brak postępów w odkształceniu próbki. Przeprowadzone pomiary potwierdziły możliwość generowania ugięcia folii polimerowych typu „gość-gospodarz” we wszystkich przygotowanych

próbkach, przy czym dla **ultem-1** zawierającego 10% chromoforu **alko-Az(CH₃)** obserwowałam jedynie skrzywienie folii (rys. 31 i 32). Należy nadmienić, że największą zmianę w ugięciu folii obserwowałam w pierwszych 5 – 15 sekundach po włączeniu wiązki wzbudzającej. Po tym czasie zmiany w fotoodkształceniu folii były znacznie mniejsze. Budowa chemiczna matrycy polimerowej oraz chromoforu były głównymi czynnikami wpływającymi na wartość kąta ugięcia. Folie otrzymane z polieteroimidu wykazywały mniejsze kąty ugięcia niż ich odpowiedniki polistyrenowe. Przeprowadzone badania przedstawione w publikacji **H9** wykazały, że dla polimerów o sztywnej budowie łańcucha głównego, gdzie moduł sprężystości przy rozciąganiu jest większy niż 2.0 GPa, obserwuje się mniejsze kąty ugięcia folii azo polimerowych i bardziej stabilne odkształcenie po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Wyniki badań mechanicznych zawarte w tabeli 3 wskazują, że większe kąty ugięcia azo polistyrenów wynikają z ich niższych wartości modułu sprężystości. Najwyższe ugięcie folii obserwowałam dla **PS[Az(CH₃)]50%** i **PS[Az(CH₃)]10%** (110 – 120°) po 2 min naświetlania. Osiągnięciu tak dużych kątów ugięcia sprzyjał zarówno charakter wykorzystanej matrycy, jak również objętościowo mniejszy chromofor **Az(CH₃)** który powinien wykazywać szybszą izomeryzację *trans-cis*. Dla polieteroimidów z tym samym barwnikiem kąty ugięcia folii były mniejsze i wyniosły ok. 110° i 30°, odpowiednio dla zawartości chromoforu 50 i 10% wag. (rys. 31). Zastosowanie chromoforu z grupą alkoksylową wpłynęło na uzyskanie mniejszych kątów ugięcia folii. Dla polistyrenu z 50% wag. i 10% wag. zawartością barwnika kąt odgięcia wyniósł 90° i ok. 45°, a w przypadku **ultem-1[alkoAz(CH₃)]50%** odkształcenie nie przekroczyło 20°. Znikomy efekt dla **ultem-1[alko-Az(CH₃)]10%** wynikał z małej zawartości barwnika oraz jego budowy.

Tabela 3. Właściwości mechaniczne folii polimerowych typu „gość-gospodarz” oraz ich matryc bez dodatku barwnika.

Polimer	Moduł sprężystości przy rozciąganiu [GPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
Ultem-1	2.54	84.9	4.4
Ultem-1[Az(CH₃)]50%	2.79	55.8	2.4
Ultem-1[Az(CH₃)]10%	2.92	76.5	3.3
Ultem-1[alko-Az(CH₃)]50%	2.26	51.4	2.9
Ultem-1[alko-Az(CH₃)]10%	2.77	80.8	2.9
PS	2.14	20.8	1.0
PS[Az(CH₃)]10%	2.40	15.9	0.5
PS[alko-Az(CH₃)]50%	2.51	15.9	0.6
PS[alko-Az(CH₃)]10%	2.31	19.1	0.86

Zachęcona spektakularnie dużymi ugięciami folii polimerowych, postanowiłam zwiększyć wymiary próbek. W literaturze najczęściej prowadzi się badania dla stosunkowo cienkich i wąskich foli (szerokość 1 – 2 mm, grubość ok. 10 – 20 μm). Do dalszych badań wytypowałam polimery, dla których obserwowałam największy efekt fotomechaniczny tj. **ultem-1[Az(CH₃)]50%** i **PS[Az(CH₃)]50%**. Ponad dwukrotnie zwiększyłam szerokość badanych materiałów zachowując jednakową długość i grubość próbek. Przygotowane folie miały wymiary 5 mm (szerokość) \times 8 mm (długość) \times \sim 35 μm (grubość). Zachowując wszystkie parametry naświetlania zastosowane dla próbek wyjściowych, około 90° odkształcenie folii obserwowałam jedynie dla próbki otrzymanej z azo polistyrenu. Maksymalne ugięcie osiągnęłam już po 15 sekundach naświetlania diodą laserową. Przeprowadzony eksperyment wskazuje na kluczową rolę matrycy polimerowej decydującej o efektywności uzyskiwanego fotoodkształcenia. Lepszą mechaniczną odpowiedź na działanie wiązki wzbudzającej polimeru **PS[Az(CH₃)]50%** można wytłumaczyć mniejszą zdolnością łańcuchów polimerowych do upakowania, którą można pośrednio określić za pomocą parametru kruchości wyznaczanego metodą DSC. Polimery wykazujące wysokie wartości tego parametru charakteryzują się niską zdolnością do upakowania łańcuchów polimerowych. Dane literaturowe wskazują, że parametr kruchości dla PS waha się w zakresie 139 – 191 (w zależności od masy molowej) [50], podczas gdy moje wcześniejsze badania (opisane w pracy **P19**, niewchodzącej do cyklu habilitacyjnego) wykazały, że wartość parametru kruchości dla **ultem-1** to 96. Stabilność generowanego efektu śledziłam na przestrzeni trzech miesięcy pozostawiając próbki w warunkach otoczenia, gdzie nie obserwowałam żadnych zmian kąta ugięcia po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Brak odkształcenia na skutek termicznej relaksacji *cis-trans* azo chromoforów może wynikać ze sposobu wprowadzenia barwników do struktury polimeru, czyli otrzymania układów „gość-gospodarz”. Wyjaśnieniem przyczyny dużej stabilności ugięcia folii polimerowych podjęłam się w dalszych badaniach, które opisałam w dalszej części autoreferatu.

Podczas prowadzenia eksperymentu odnotowałam ciekawą obserwację. Szybkie włączanie i wyłączenie wiązki wzbudzającej powodowało ugięcie folii (laser włączony) i jej szybką relaksację (laser wyłączony). Relaksacja próbki do stanu z przed naświetlania zmniejszała się wraz z kolejnymi cyklami włączania i wyłączania wiązki laserowej, aż zanikała zupełnie, gdy folia osiągała swoje maksymalne odchylenie. Dla lepszego zobrazowania omawianego efektu, zachęcam do zapoznania się z publikacją **H10**, do której dołączony jest krótki film przedstawiający opisywane zjawisko (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107659>).

Obserwowane zachowanie próbek wskazuje na występowanie różnych zjawisk wewnątrz folii polimerowych uzależnionych od czasu naświetlania. W pracy **H10** zaproponowałam możliwy mechanizm efektu fotomechanicznego w amorficznych polimerach typu „gość-gospodarz”, który oparłam na doniesieniach literaturowych oraz badaniach własnych związanych z efektami indukowanymi światłem spolaryzowanym tj. fotoindukowana dwójłomność i generowanie siatek reliefowych. Proponowany mechanizm może być związany z trzema procesami zachodzącymi w próbce podczas naświetlania światłem spolaryzowanym: (i) pojawienie się izomeru *cis* na skutek izomeryzacji *trans-cis*, (ii) ortogonalnej reorientacji długich osi cząsteczek azo chromoforu względem wektora polaryzacji światła oraz (iii) transportowi masy polimeru. Podczas naświetlania folii azo polimerowym światłem, którego wektor polaryzacji jest ustawiony równoległe do długiej osi próbki, dochodzi do prostopadłego porządkowania chromoforów, co skutkuje skurczem folii obserwowanym jako jej zgięcie w kierunku źródła światła [51]. W niektórych pracach postulowano, że uginanie amorficznych folii azo poliimidowych jest związane z pojawieniem się izomeru *cis* [21,24]. Jak wiadomo, podczas izomeryzacji *trans-cis* zmienia się dystans między atomami węgla w pozycjach *para* do wiązania azowego z ok. 9.0Å w formie *trans* do 5.5Å w formie *cis* [52]. Prawdopodobnie podczas naświetlania folii „krótki” izomer *cis* skraca jej szerokość w wyniku pojawienia się gradientu dystrybucji izomerów *cis* w objętości folii, w wyniku czego dochodzi do jej odkształcenia. Po wyłączeniu wiązki laserowej część azo cząsteczek powraca do nieuporządkowanej formy *trans* powodując zwiększenie długości folii i zmniejszenia zgięcia próbki. Przeprowadzone przeze mnie badania dowodzą, że pojawienie się izomeru *cis* to nie jedyna przyczyna powodująca pojawienie się efektu fotomechanicznego. Jak przedstawiono w literaturze, orientowanie azo barwników w układach „gość-gospodarz” podczas naświetlania laserem jest mniej stabilne niż w polimerach funkcjonalizowanych. Jest to szczególnie widoczne w badaniach fotoindukowanej dwójłomności [53]. Na ogół maksymalna fotoindukowana dwójłomność dla polimerów „gość-gospodarz” jest osiągnięta w ciągu kilkadziesiąt sekund od włączenia wiązki wzbudzającej [53]. Jest to dość dobrze widoczne w przeprowadzonym przeze mnie eksperymencie w przypadku polimerów o największej zawartości barwnika tj. **Ultem-1[Az-1]50%**, **PS[Az-1]50%** i **PS[Az-2]50%**. Maksymalne zgięcie (90 – 120°) folii polimerowych nastąpiło po 2 minutach naświetlania diodą laserową, natomiast w ciągu pierwszych 15 sekund naświetlania mechaniczna odpowiedź próbek była najszybsza. Może to świadczyć, że powstają w próbce izomery *cis*, a ilość prostopadle orientowanych molekuł chromoforu względem polaryzacji wiązki wzbudzającej jest największa. Po wyłączeniu

światła w układach „gość-gospodarz” dochodzi do szybkiej reorientacji chromoforów. W większości amorficznych polimerów domieszkowanych, relaksacja dwójłomności spada o ponad 30 % w ciągu kilku minut po wyłączeniu wiązki wzbudzającej [54,55]. Gdyby efekt fotomechaniczny był związany wyłącznie z tworzeniem izomeru *cis* i porządkowaniem izomerów *trans*, powrót folii do stanu sprzed naświetlania byłoby obserwowany w ciągu kilkunastu minut po wyłączeniu światła lasera, natomiast badane folie nie wykazywały zmian w odkształceniu w czasie trzech miesięcy od wyłączenia wiązki wzbudzającej. W pracy **H10** postulowałam, że reorientacja *trans*-azo chromoforów prowadzi w foliach poliimidowych również do migracji łańcucha polimeru, podobnie jak ma to miejsce przy tworzeniu siatek SRG [56]. Swoje założenie oparłam na porównaniu stabilności odkształconych folii polimerowych układów „gość-gospodarz” z azo poliimidami funkcjonalizowanymi opisanymi w literaturze [22,24,25,51,57]. Badane przez mnie polimery „gość-gospodarz” charakteryzowały się wysoką stabilnością ugięcia folii po wyłączeniu wiązki lasera, czego przyczyną może być brak wiązań kowalencyjnych pomiędzy chromoforem i polimerem. Dla tego typu polimerów łańcuch główny nie powinien być czuły na ruch azo barwników będący następstwem termicznej izomeryzacji *cis-trans* i reorientacji chromoforów. Termiczna izomeryzacja *cis-trans* i rozporządkowanie pochodnych azobenzenu są procesami znacznie wolniejszymi niż transformacja *trans-cis* i porządkowanie *trans*-chromoforów za pomocą światła laserowego. Wydaje się, że spontaniczna reorientacja molekuł azobenzenu nie ma wystarczającej „siły”, aby spowodować ruch makrocząsteczek polimeru niezwiązanych kowalencyjnie z chromoforem wynikiem, czego byłby powrót folii do stanu przed naświetlaniem. W przypadku polimerów liniowych, gdzie chromofor jest częścią makromolekuł, powrót folii polimerowej do stanu sprzed naświetlania trwa od kilku minut do kilku dni, w zależności od sztywności łańcucha polimeru [19,23]. Kowalencyjne przyłączenie barwnika skutkuje większą „czułością” łańcuchów polimerowych na ruch relaksujących termicznie ugrupowań azobenzenowych i w konsekwencji szybszym powrotem kształtu próbki do stanu wyjściowego.

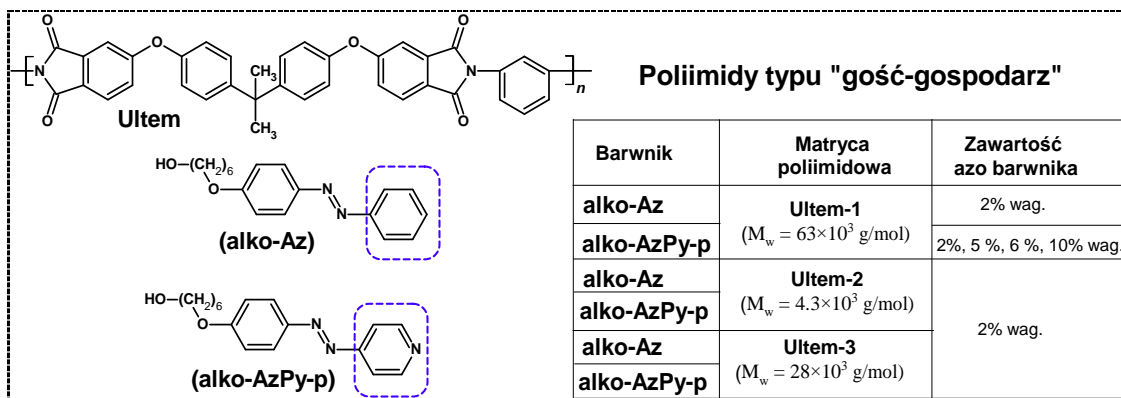
3. Badania potencjału aplikacyjnego wybranych azo poliimidów

Potencjał aplikacyjny wybranych polimerów był badany poprzez (a) holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych objętościowych i powierzchniowych metodą zdegenerowanego mieszania dwóch fal oraz (b) możliwość wykorzystania warstw azo poliimidowych w komórkach ciekłokrystalicznych (LC) do bezkontaktowego orientowania mieszaniny

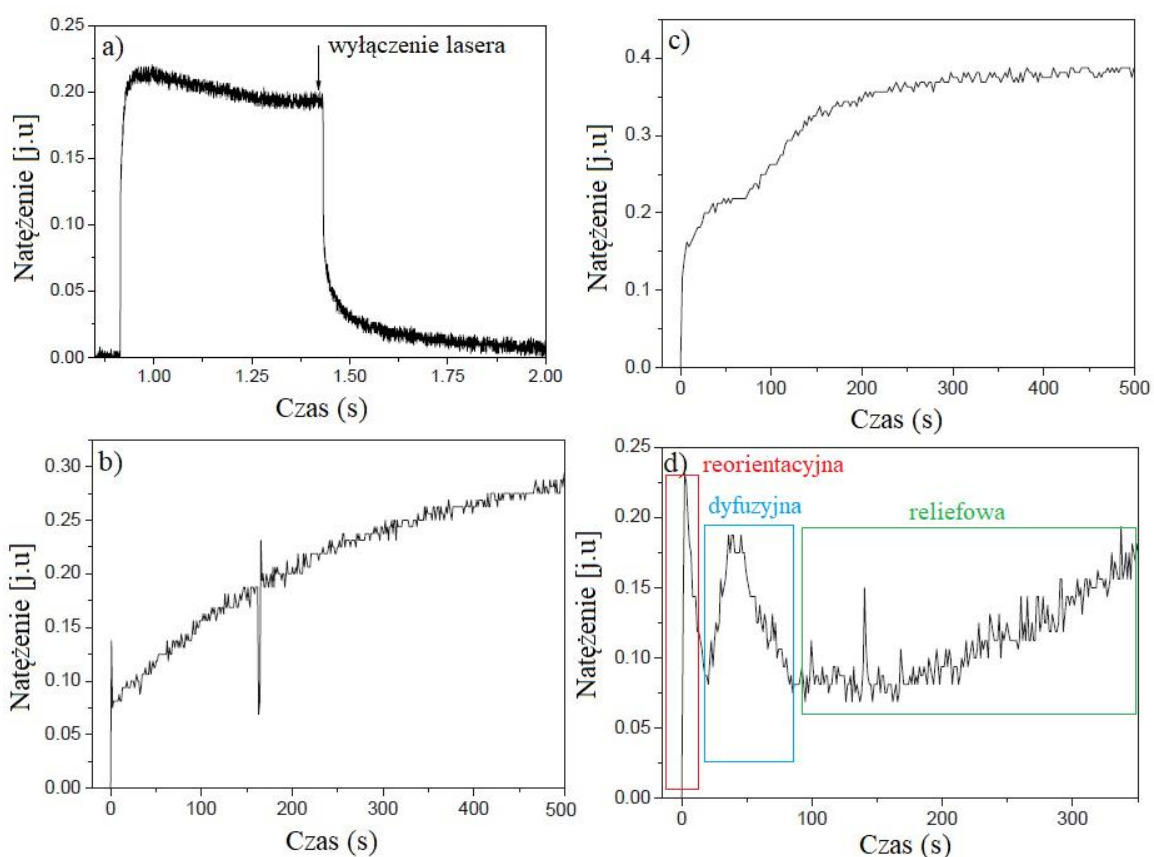
cieklokryształicznej. Badając zapis siatek dyfrakcyjnych można uzyskać wstępne informacje o przydatności badanego materiału do holograficznego zapisu informacji bądź też do wytwarzania struktur fotonicznych. Siatka dyfrakcyjna to powstałe w materiale odwzorowanie wzoru interferencyjnego, czyli siatka dyfrakcyjna jest najprostszym przykładem hologramu, ponieważ wytworzenie hologramu polega na zapisie obrazu interferencyjnego. Natomiast siatka dyfrakcyjna powierzchniowa to najprostszy przykład struktury fotonicznej.

Badania dotyczące możliwości tworzenia efektywnych siatek dyfrakcyjnych ukierunkowałam na określenie wpływu masy molowej matrycy polimerowej i zawartości chromoforu w układach typu „gość-gospodarz” [H8] oraz zastosowania, jako azo chromoforu pochodnej pirydyny w odniesieniu do analogicznych układów z pochodną azobenzenu w poliimidach typu „T” [H7]. W literaturze nie ma informacji dotyczących podjętych zagadnień.

Do przygotowania układów „gość-gospodarz” wybrałam polieteroimidy otrzymane z 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowego (ultem) i 1,3-fenylenodiaminy [H8]. Matryca **ultem-1** to polimer handlowy o najwyższej masie molowej ($M_w = 63 \times 10^3$ g/mol), natomiast **ultem-2** i **ultem-3** to polimery syntezowane o mniejszych masach molowych (odpowiednio, $M_w = 4.3 \times 10^3$ g/mol i 28×10^3 g/mol), które pod moją opieką otrzymała ówczesna doktorantka Karolina Bujak. Opierając się na badaniach izomeryzacji chromoforów do badań wytypowałam chromofory o zbliżonej budowie chemicznej różniące się jedynie atomem azotu w pierścieniu fenyłowym, ale znacząco różne pod względem kinetyki izomeryzacji *cis-trans* w roztworze. Stała k_{c-t} wynosiła $1,6 \times 10^{-3}$ i $4,9 \times 10^{-6}$ 1/s, odpowiednio dla **alko-Az** i **alko-AzPy-p**. Badania izomeryzacji oraz zapis siatek dyfrakcyjnych prowadziłam we współpracy z grupą badawczą prof. Bartkiewicza z Wydziału Chemicznego PWr. Otrzymane azo poliimidy zawierające 2% wag. chromoforu badano pod kątem izomeryzacji *trans-cis-trans*. Wśród badanych polimerów termiczną relaksację *cis-trans* po wyłączeniu wiązki wzbudzającej obserwowaliśmy jedynie dla matrycy o najwyższej masie molowej (**ultem-1**) z chromoforem **alko-AzPy-p**, co szczegółowo omówiłam w rozdziale 2.1 niniejszego opracowania dotyczącym izomeryzacji azo poliimidów typu „gość-gospodarz”. Na podstawie przeprowadzonych badań izomeryzacji do zapisu siatek dyfrakcyjnych wytypowano polimer zawierający matrycę o najwyższej masie molowej (**ultem-1**) i chromofor **alko-AzPy-p**, gdzie zwiększyłam zawartość barwnika do 5%, 6% i 10% wag. (rys. 33).



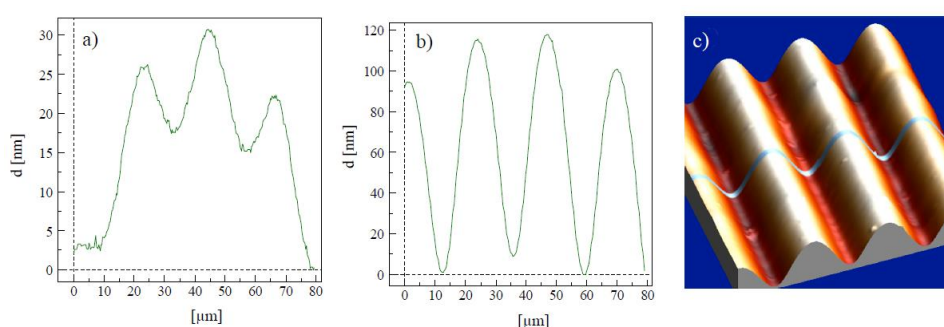
Rysunek 33. Budowa chemiczna układów „gość-gospodarz” otrzymanych do badań zapisu siatek dyfrakcyjnych.



Rysunek 34. Dynamika zapisu siatek dyfrakcyjnych dla układu „gość-gospodarz” zawierającego (a) 2% wag., (b) 5% wag., (c) 6% wag. i (d) 10% wag. chromoforu **alko-AzPy-p**.

Do badań zapisu siatek dyfrakcyjnych wykorzystano laser argonowy o polaryzacji wiązki *s-s* ($\lambda = 514$ nm, $P = 100$ mW). Różnice w zawartości chromoforu miały znaczne odzwierciedlenie w dynamice zapisu siatek dyfrakcyjnych oraz możliwości tworzenia siatek reliefowych. W polimerach zawierających 2% i 5% wag. barwnika powstawały jedynie tzw. siatki reorientacyjne, wynikające ze zmian geometrycznych azo chromoforów oraz ich prostopadłego porządkowania względem polaryzacji wiązki wzbudzającej.

Ten rodzaj siatek charakteryzuje się najszybszym zapisem spośród siatek fazowych (poniżej 1s dla **ultem-1[alko-AzPy-p]-2%**, rys. 34a) oraz ich szybkim zanikiem po wyłączeniu wiązki laserowej. Z kolei w polimerach z zawartością chromoforu 6% i 10% wag. obserwowano pojawienie się dwóch innych rodzajów siatek tj. siatki dyfuzyjne oraz siatki reliefowe (rys. 34d). Maksimum wydajności dyfrakcji osiągnięte było na początku pomiaru, co wskazuje na pojawienie się siatki objętościowej, natomiast wolny wzrost wydajności dyfrakcji w kolejnych minutach naświetlania, świadczy o powstaniu się siatki reliefowej w polimerze o 10% wag. chromoforu, której utworzenie się potwierdziły badania AFM (rys. 35).

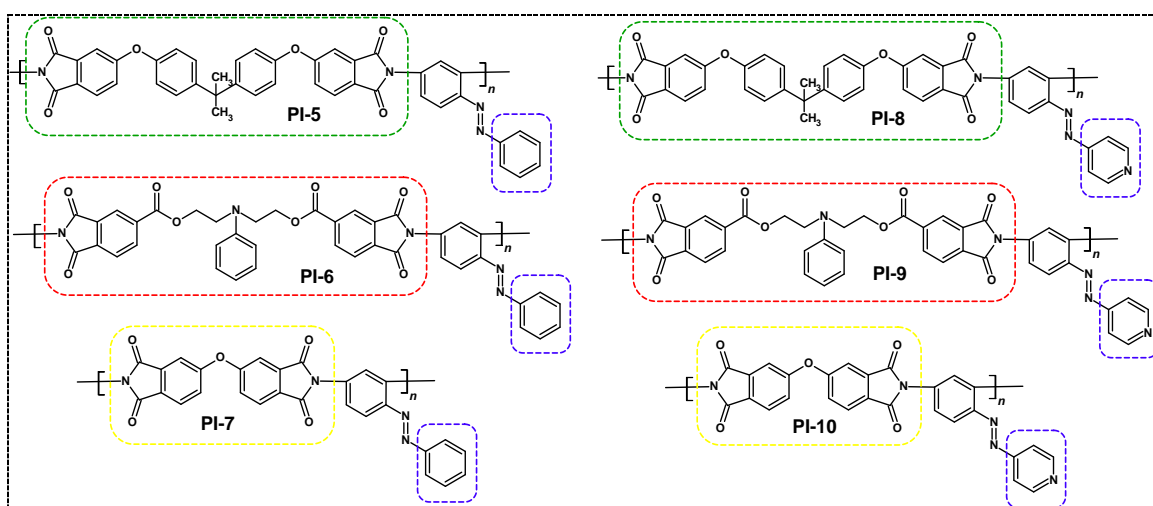


Rysunek 35. Przekrój poprzeczny siatki reliefowej dla azo poliimidu **ultem-1** z (a) 6% wag. i (b) 10% wag. zawartością barwnika **alko-AzPy-p**; (c) obraz 3D siatki reliefowej dla polimeru z 10% wag. barwnika.

Powstawanie siatek reliefowych stwierdzono jedynie w polimerach zawierających 6% i 10% wag. barwnika dla których amplituda modulacji powierzchni warstwy polimeru (Δd) wynosiła, odpowiednio 10 i 100 nm (rys. 35). Ciekawym jest, że w polimerze „gość-gospodarz” o stosunkowo małej zawartości barwnika (10% wag.) utworzyły się siatki reliefowe o wysokiej amplitudzie 100 nm, co jest o rekordowym wynikiem w tego typu polimerach otrzymanych z matrycy poliimidowej. Należy zaznaczyć, że chromofor **alko-AzPy-p** wykorzystany był już we wcześniejszych naszych badaniach, w układach „gość-gospodarz” gdzie jego zawartość wyniosła powyżej 30 % wag. [33,58]. Jednakże pomimo dużej zawartości chromoforu układy te charakteryzowały się raczej niskimi wartościami Δd wynoszących poniżej 20 nm. W celu powiązania wpływu struktury chemicznej poliimidów oraz zawartości chromoforu konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań, które będą realizowane w przyszłości.

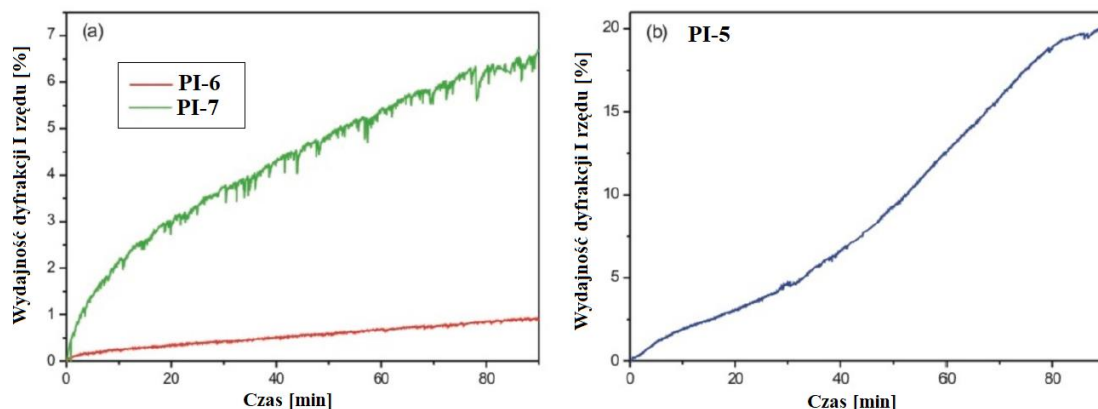
Równoległe badania zapisu siatek dyfrakcyjnych prowadziłam dla serii azo poliimidów funkcjonalizowanych. Badałam wpływ pochodnej azo pirydyny na możliwość generowania

wydajnych siatek dyfrakcyjnych w porównaniu z odpowiednikami azobenzenowymi [H7]. Otrzymane polimery typu „T” różniły się budową łańcucha głównego do którego prowadzono grupy eterowe (PI-5, PI-7, PI-8, PI-10) lub łączniki estrowe (PI-6, PI-9) (rys. 36). Badania wstępne do tej pracy przeprowadziłam wspólnie z dr hab. Kozanecką-Szmigiel podczas mojego krótkoterminowego pobytu naukowego na Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej we wrześniu 2018 roku. Na pierwszym etapie badań wykonaliśmy pomiary fotoindukowanej dwójłomności. Wartość Δn poliimidów azobenzenowych wyniosła ok. 0.015 ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $I = 100 \text{ mW/cm}^2$, czas ok. 600 s), natomiast dla odpowiedników z pochodną azo pirydyny dwójłomność nie była generowana. Z tego względu poliimidy PI-8, PI-9 i PI-10 nie były dalej badane pod kątem zapisu siatek dyfrakcyjnych.



Rysunek 36. Budowa chemiczna azo poliimidów typu „T” badanych pod kątem generowania siatek dyfrakcyjnych i reliefowych.

Wykorzystana do zapisu siatek dyfrakcyjnych wiązka laserowa o długości fali 442 nm (spolaryzowana kołowo, $I = 50 \text{ mW/cm}^2$), której lokalizacja była zbliżona do maksimum absorpcji azo poliimidów niewątpliwie sprzyjała osiągnięciu wysokich wydajności dyfrakcji oraz modulacji powierzchniowych warstwy polimeru. Podczas 90 min zapisu polimer PI-5 charakteryzował się najwyższą wydajnością dyfrakcji mocy wiązki ugiętej w pierwsze rzędy dyfrakcji, wynoszącą ok. 20% (rys. 37b). Należy zauważyć, że maksymalna teoretyczna wartość wydajności dyfrakcyjnej siatki fazowej określona z funkcji Bessela dla pierwszego rzędu wynosi 33,9% [59]. Jednocześnie obserwowaliśmy pojawienie się kolejnych aż pięciu rzędów dyfrakcji. Polimery PI-6 i PI-7 wykazywały znacznie mniejsze wydajności dyfrakcji, odpowiednio 1% i 6,5% (rys. 37a).



Rysunek 37. Wydajność dyfrakcji I rzędu w funkcji czasu dla poliimidów (a) **PI-6**, **PI-7** oraz (b) **PI-5**.

Rekordowo wysoką Δd wynoszącą aż 260 nm obserwowano dla polimeru **PI-5**. Co ciekawe, w innych azo poliimidach otrzymanych z dibenzwodnika 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowego i chromoforów z grupą metylową lub cyjanową w pozycji *para* do wiązania azowego powstawały siatki o Δd nie przekraczającej 10 nm [29]. Biorąc pod uwagę dane literaturowe jedynymi azo poliimidami, w których otrzymano siatki reliefowe o tak wysokiej Δd były poliamidoimidy zawierające dwie grupy azobenzenowe w merze [29]. Jednak w porównaniu z polimerem **PI-5** ich czasochłonna i wieloetapowa synteza, jak również znacznie słabsza rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych nie predysponuje ich jako materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym. Zmiany w Δd utworzonych siatek monitorowaliśmy na przestrzeni aż dwóch lat. Według mojej wiedzy, nie ma w literaturze prac, które dotyczyłyby badań stabilności siatek reliefowych w tak długim okresie czasu. Amplituda siatki SRG dla polimeru **PI-5** nie zmieniła się w tym okresie, pomimo że polimer był przechowywany owinięty jedynie folią aluminiową bez dodatkowej ochrony przed wilgotnością czy czynnikami temperaturowymi. Pozostałe badane polimery charakteryzowały się siatkami o znacznie niższej Δd 17 nm i 30 nm, odpowiednio dla **PI-6** i **PI-7**.

Wśród wszystkich zaprojektowanych i otrzymanych przeze mnie azo poliimidów na szczególną uwagę zasługuje polieteroimid **PI-5**. Jego unikalne właściwości indukowane światłem spolaryzowanym tj. spektakularnie wysokie i stabilne amplitudy modulacji powierzchniowych siatek reliefowych, wysoka wydajność dyfrakcji siatek dyfrakcyjnych oraz wysoka i stabilna fotoindukowana dwójłomność, stawiają azo polieteroimid **PI-5** na czele materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym. Polimer ten wykazywał też bardzo

korzystne parametry stawiane materiałom do komercjalizacji. **PI-5** charakteryzował się bardzo dobrą rozpuszczalnością zarówno w wysoko, jak i niskowrzących rozpuszczalnikach (NMP, DMSO, THF, CHCl_3 , cykloheksanon), co z aplikacyjnego punktu widzenia może ułatwić jego przetwórstwo. Istotnym jest też aspekt syntetyczny. Do otrzymania poliimidu wykorzystano handlowo dostępny dibezwodnik eterowy (4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowy) i 2,4-diaminoazobeznen otrzymywany na drodze łatwej, wydajnej i szybkiej reakcji sprzęgania soli diazoniowych. Rodzaj zastosowanych monomerów do syntezy również przyczynia się do zwiększenia atrakcyjności aplikacyjnej azo poliimidu **PI-5**. Znaczącą wadą może być fakt jego otrzymywania na drodze wysokotemperaturowej polikondensacji ($> 180\text{ }^\circ\text{C}$) i w N-metylopirolidonie. Aczkolwiek warunki syntezy można zmienić. Szeroko stosowaną metodą otrzymywania poliimidów jest niskotemperaturowa reakcja polikondensacji (temp. pokojowa), którą można zastosować również do otrzymania polimeru **PI-5**. Największym problemem jest stosowanie wysokowrzących rozpuszczalników w syntezie poliimidów, które są niekorzystne dla środowiska. Moje dalsze badania będą skoncentrowane m.in. na optymalizacji reakcji polikondensacji z wykorzystaniem innych rozpuszczalników spełniających założenia zielonej chemii. Wymienione powyżej aspekty przyczyniły się do wytypowania polimeru **PI-5** do dalszych badań aplikacyjnych, jako warstwy orientującej mieszaninę ciekłokrystaliczną w komórkach ciekłokrystalicznych. Badania te, z mojej inicjatywy przeprowadził dr Rafał Węglowski z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, które następnie opisaliśmy w pracy **H6**. Do otrzymania komórki LC, której schemat przedstawia rys. 38 zastosowano polieteroimid **PI-5** i mieszaninę ciekłokrystaliczną o nazwie roboczej 1892¹.

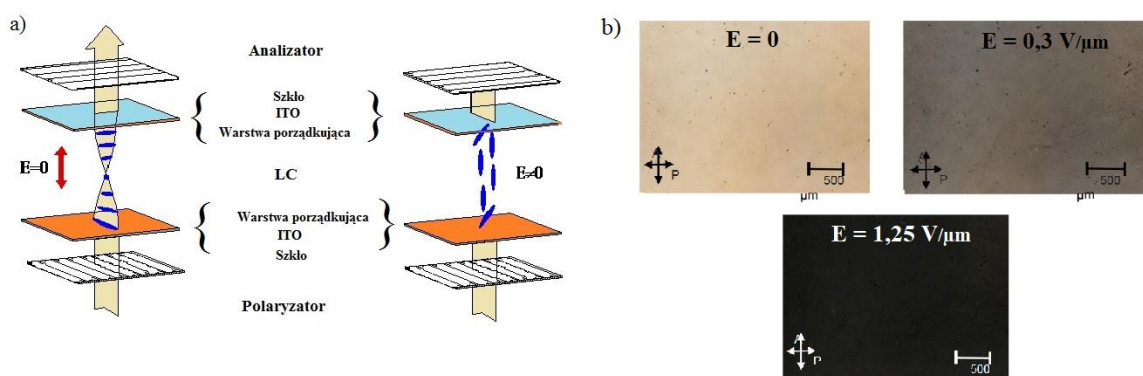


Rysunek 38. (a) Schemat komórki ciekłokrystalicznej i (b) rzeczywisty obraz komórki LC ^[45].

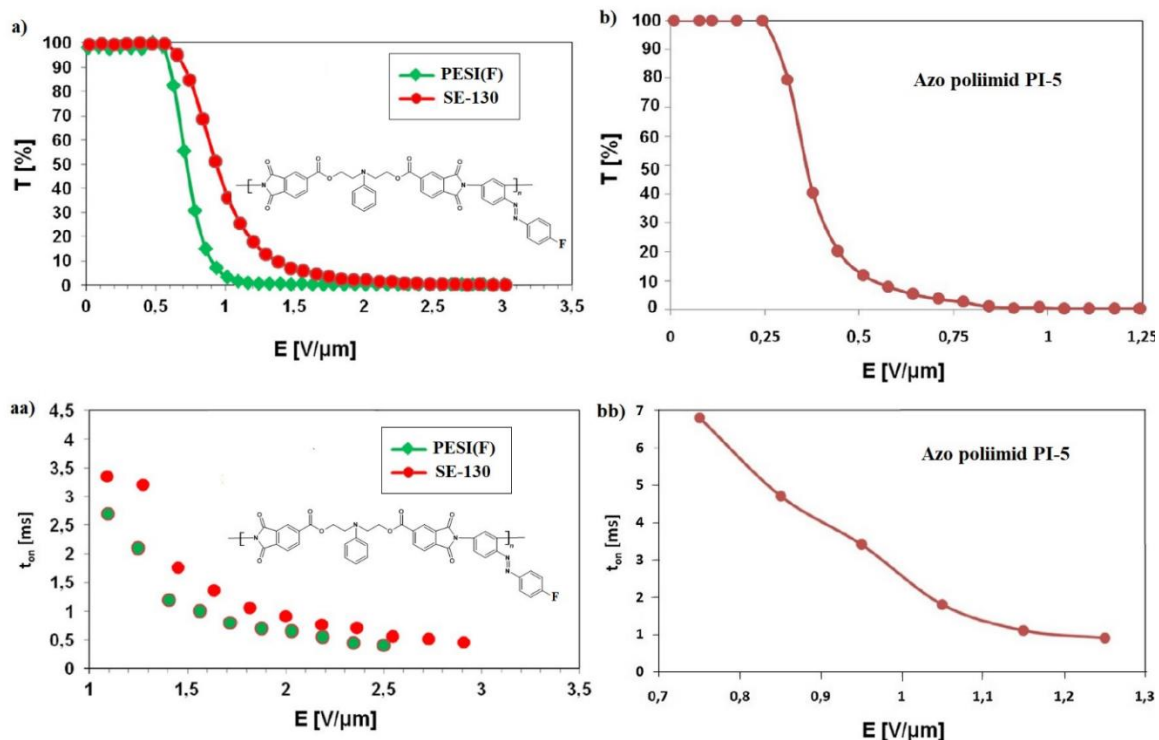
Otrzymana komórka LC pracuje w oparciu o strukturę skręconego nematyka, w których polimerowe warstwy orientujące wymuszają homogeniczne ułożenie molekuł LC, gdzie ich

¹ Nematyczny ciekły kryształ z Instytutu Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej. Dwójłomność $\Delta n = 0.19$, stała dielektryczna $\Delta \epsilon = 7.39$, temperatura przejścia z fazy nematycznej do izotropicznej $T_{N-I} = 79.9\text{ }^\circ\text{C}$.

długie osie są ustawione równolegle względem warstw orientujących. Skręcenie warstw orientujących o kąt 90° powoduje zmianę położenia długich osi molekuł tak, że przy elektrodach są względem siebie prostopadłe. Taka komórka ciekłokrystaliczna posiada właściwości dwójłomne, czyli skręca polaryzację wiązki światła o taki kąt, o jaki sama jest skręcona. Światło padając na komórkę przechodzi przez polaryzator, warstwę szklaną elektrody, aż natrafia na porządkującą warstwę ciekłokrystaliczną. W stanie bez przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego, płaszczyzna polaryzacji wiązki światła również ulega skręceniu o kąt 90° . Wiązka trafiając na analizator, który jest skręcony o kąt 90° względem polaryzatora, przechodzi dalej bez przeszkód (rys. 39a). Po przyłożeniu pola elektrycznego molekuly LC orientują się zgodnie z liniami sił pola. Wówczas, płaszczyzna polaryzacji wiązki światła jest prostopadła do osi analizatora i nie zostaje przez niego przepuszczona. Komórkę LC umieszczono w mikroskopie polaryzacyjnym między skrzyżowanymi polaryzatorami (analizator został skręcony o kąt 90° względem polaryzatora), przez które przepuszczono światło. Przy braku przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego obserwowano pod mikroskopem jasny obraz, natomiast wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego następowała homeotropowa orientacja molekuł ciekłego kryształu wewnątrz komórki, co prowadziło do pogłębiającego się zaciemnienia obrazu (rys. 38b). Na podstawie uzyskanych obrazów można stwierdzić, że polimer **PI-5** pozwolił na otrzymanie homogenicznych struktur nematycznych warstwy ciekłokrystalicznej.



Rysunek 39. (a) Schemat działania komórki ciekłokrystalicznej, opartej na zasadzie działania struktury skręconego nematyka, (b) zdjęcia komórki ciekłokrystalicznej z mikroskopu polaryzacyjnego, umieszczonej między skręconymi polaryzatorami, dla różnych wartościach przyłożonego pola elektrycznego.



Rysunek 40. (a),(b) Zmiana transmisji komórek LC wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego, (aa) (bb) zmiany wartości czasu narastania transmisji (t_{ON}) wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego.

Zastosowanie **PI-5** w komórce LC wpłynęło na uzyskanie znacznie lepszych parametrów w porównaniu z szeroko stosowanym poliimidem SE-130 w technice rubbingowej oraz także otrzymanym przeze mnie, azo poliestroimidem z atomem fluoru jako podstawnikiem w grupie azobenzenowej (PESI-F) (rys. 40) [60]. Zmiany w transmisji dla komórki LC z **PI-5** rozpoczynają się już w polu elektrycznym 0,25 V/μm, natomiast dla SE-130 oraz PESI-F dopiero przy 0,5 V/μm (rys. 40(a), (aa)). Różnice widać też w czasach narastania transmisji (t_{ON}), który jest zdefiniowany jako przedział czasu potrzebny do wzmocnienia transmisji z poziomu 10 % do poziomu 90 % maksymalnej wartości przy zastosowaniu zewnętrznego źródła pola elektrycznego. Dla **PI-5** t_{ON} to 0,9 ms dla pola elektrycznego 1,5 V/μm i 1 kHz, natomiast dla SE-130 i PESI-F to odpowiednio 1,2 ms i 1,7 ms (1,5 V/μm i 1 kHz) (rys. 39(b), (bb)).

W tym miejscu chciałabym wspomnieć o dwóch pracach, które nie są publikacjami z cyklu habilitacyjnego, jednak odgrywają ważną rolę pokazując efekty moich badań na przestrzeni 10 lat, od zaprojektowania i syntezy barwnika, aż po konkretne zastosowanie azo polimeru [P24,61]. W publikacji **P24** jestem jednym ze współautorów jednak nie byłam pomysłodawcą przeprowadzenia tego typu badań, dlatego praca ta nie znalazła się

w wykazie publikacji z cyklu habilitacyjnego. W tej publikacji zespół profesora Wasylczyka z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego przygotował komórkę LC z warstwą **PI-5**. Komórka posłużyła do bezkontaktowej orientacji handlowego azo chromoforu DR1 umieszczonego w polimerze ciekłokrystalicznym. Dzięki wykorzystaniu, zaprojektowanego przeze mnie azo poliimidu, możliwe było otrzymanie mikrosilnika polimerowego którego ruch generowany był światłem lasera. W kolejnej publikacji zespołu prof. Wasylczyka [61] komórka ciekłokrystaliczna z **PI-5** posłużyła, jako element w prototypie stacji do zautomatyzowanego otrzymywania fotorządowanych folii z elastomerów ciekłokrystalicznych. W tej publikacji jestem wymieniona w podziękowaniach za syntezę azo poliimidu.

III. Podsumowanie

Przedstawionym do oceny osiągnięciem naukowym było zaprojektowanie i otrzymanie szeregu nowych azo chromoforów oraz azo poliimidów oraz określenie wpływu ich struktury chemicznej na właściwości fizykochemiczne, w szczególności właściwości indukowane światłem UV. Otrzymane azo chromofory to pochodne azobenzenu oraz ich odpowiedniki azo pirydynowe. Odpowiednio zaprojektowane struktury pozwoliły śledzić wpływ: budowy łańcucha głównego polimeru; rodzaju, zawartości oraz sposobu połączenia z łańcuchem polimerowym azo chromoforu na wybrane właściwości. Otrzymane przeze mnie wyniki mają aspekt zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny. Przeprowadzone badania izomeryzacji *trans-cis-trans* dla szerokiej grupy azo chromoforów (16 związków, w tym 4 nowe) i azo poliimidów (22 polimery funkcjonalizowane, w tym 13 nowych oraz 28 nowych polimerów „gość-gospodarz”) pozwoliły na wyodrębnienie elementów ich budowy, które są kluczowe dla projektowania azo materiałów których właściwości indukowane światłem spolaryzowanym będą dostosowane do danego procesu optycznego oraz szyte na miarę wymagań konkretnych urządzeń, w szczególności urządzeń fotonicznych i optoelektronicznych. Uzyskane zależności pozwalają na sterowanie fotoindukowanymi właściwościami azo polimerów. Aspekt aplikacyjny był zrealizowany przede wszystkim przez zaprojektowanie i syntezę azo polieteroimidu, którego unikalne właściwości doprowadziły do jego zastosowania w komórce ciekłokrystalicznej stanowiącej element w porządkowaniu azo chromoforów w elastomerach ciekłokrystalicznych. **W moim przekonaniu, przeprowadzone badania przyczyniają się do lepszego zrozumienia wpływu budowy chemicznej azo poliimidów na fotoizomeryzację, efekt**

fotomechaniczny i generowanie siatek dyfrakcyjnych, co jest istotnym wkładem w rozwój dziedzin nauki poszukujących nowych polimerowych materiałów fotoaktywnych.

Poniżej przedstawiam podsumowanie najważniejszych wniosków dotyczących osiągnięcia habilitacyjnego:

- **Analizując wyniki badań kinetyki izomeryzacji *cis-trans* azo chromoforów wykazałam, że:**
 - a) pochodne azo pirydyny ulegały szybszej izomeryzacji *cis-trans* niż odpowiedniki azobenzenowe. Atom azotu w pozycji *orto* lub *para* względem wiązania azowego sprzyja zwiększeniu wartości k_{c-t} .
 - b) szybka izomeryzacja *cis-trans* hydroksy-azo pirydyn jest związana z tworzeniem azo hydrazonów w rozpuszczalnikach polarnych, ponieważ pojedyncze wiązanie w ugrupowaniu -N-NH- ułatwia zmiany konformacyjne chromoforów,
 - c) obecność ugrupowania 6-hydroksyalkoksyłowego spowalnia powrót do izomeru *trans* w porównaniu z odpowiednikami z grupą hydroksylową.
- **Na podstawie wyników przeprowadzonych badań izomeryzacji *trans-cis-trans* azo poliimidów wykazałam:**
 - a) wpływ sposobu przyłączenia chromoforu na wydajność izomeryzacji *trans-cis*. Najwyższe zawartości izomeru *cis* w stanie fotostacjonarnym wykazywały poliimidy „boczołańcuchowe” (45 – 69 %) i poliimidy liniowe z grupami eterowymi/metylowymi (55 – 65 %),
 - b) korzystny wpływ grup eterowych i objętościowych grup metylowych poprawiających giętkość łańcucha polimerowego na wydajność izomeryzacji *trans-cis* oraz przyspieszenie termicznej konwersji do izomeru *trans*,
 - c) zahamowanie izomeryzacji *trans-cis* w polimerach zawierających pochodne azo pirydyny w przypadku, gdy pierścień fenyłowy barwnika stanowi część łańcucha głównego makrocząsteczek. Przyczyną tego zjawiska może być mechanizm izomeryzacji azo pirydyn (obrót pierścienia fenyłowego względem wiązania azowego, który jest hamowany przez wbudowanie go w łańcuch główny polimeru).
 - d) mniejszą wydajność reakcji *trans-cis* w układach „gość-gospodarz” w porównaniu z ich funkcjonalizowanymi odpowiednikami. Dla tej grupy polimerów obserwowano niekorzystny wpływ agregacji barwnika na zawartość izomeru *cis*.
 - e) istotny wpływ lokalizacji wiązki wzbudzającej na wydajność izomeryzacji. Wzbudzanie przejść elektronowych $\pi-\pi^*$ jest korzystniejsze ze względu na

stymulowanie jedynie przejść *trans-cis*. Natomiast wzbudzenie przejść $n-\pi^*$ jest niekorzystne ze względu na możliwość wzbudzania przejść *cis-trans*, co w konsekwencji obniża wydajność reakcji *trans-cis*.

- f) wpływ budowy chromoforu na przebieg izomeryzacji *cis-trans* w pierwszych 24 godzinach po wyłączeniu wiązki wzbudzającej, natomiast w kolejnych dniach relaksacji kluczową rolę odgrywa budowa łańcucha głównego polimeru.
- g) wpływ sposobu wprowadzenia chromoforu do polimeru, decydujący o zdolności do termicznej relaksacji do izomeru *trans* i czasu izomeryzacji. Azo poliiimidy funkcjonalizowane charakteryzowały się długim powrotem formy *cis* do *trans*. Jedynie dla polimerów „bocznołańcuchowych” odnotowano całkowitą konwersję do izomeru *trans* po 600 h od wyłączenia wiązki wzbudzającej. Pozostałe polimery funkcjonalizowane zawierały 20 – 70 % izomeru *cis* po 600 h relaksacji. W przypadku układów „gość-gospodarz” izomeryzacja *cis-trans* przebiegała w ciągu 24 h (prócz polimerów z 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]benzenem).
- h) możliwość wykorzystania azo poliiimidów w zastosowaniach, gdzie konieczne jest naprzemienne wzbudzenie i wygaszanie przejść *trans-cis*. W większości badanych azo poliiimidów możliwe było generowanie wydajnej izomeryzacji *trans-cis-trans* w dziesięciu powtarzalnych cyklach. Dla azo polieteroimidów wielokrotną izomeryzację badano w 100 cyklach, gdzie nie obserwowano zmian w zawartości izomerów *cis*.

- **Badając efekt fotomechaniczny wykazałam:**

- a) zdolność folii azo polimerów typu „T” i układów „gość-gospodarz” do odkształcenia pod wpływem naświetlania. Badane azo poliiimidy charakteryzowały się znacznymi kątami zgięcia folii aż do 110° ,
- b) możliwość dwukierunkowego uginania folii poprzez zmianę polaryzacji wiązki wzbudzającej w poliiimidach typu „T”,
- c) wysoką stabilność efektu fotomechanicznego w badanych azo poliiimidach. Nie obserwowano zmian w kącie zgięcia folii przez 10 dni i 3 miesiące po wyłączeniu wiązki wzbudzającej, odpowiednio dla poliiimidów typu „T” i układów „gość-gospodarz”.
- d) Zaproponowałam mechanizm zginania amorficznych folii azo polimerowych w oparciu o zjawiska izomeryzacji *trans-cis* chromoforów, ich fotoorientację i migrację łańcucha polimerowego w wyniku działania wiązki spolaryzowanej.

- **Analizując badania potencjału aplikacyjnego wybranych azo polimerów można stwierdzić, że:**

- a) otrzymane rekordowo wysokie modulacje powierzchni siatek reliefowych dla polieteroimidu typu „T” (**PI-5**) z pochodną azobenzenu ($\Delta d = 260$ nm) i polimeru „gość-gospodarz” z 10% wag. zawartością 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydiny ($d = 100$ nm) wskazują na możliwość ich zastosowania do wytwarzania struktur fonicznych. Ponadto, poliimidy typu „T” wykazywał brak zmian w wartości Δd na przestrzeni 2 lat od zapisu siatki, co jest istotne z aplikacyjnego punktu widzenia.
- b) otrzymana komórka LC z **PI-5** wykazywała znacznie szybszą zmianę transmisji oraz czas jej narastania wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego, niż wcześniej badane (azo)poliimidy, co stwarza możliwości zastosowania tego polimeru jako warstwę orientującą ciekłe kryształy.

Za najważniejsze dokonania uważam:

- a) udowodnienie, że w azo poliimidach nieliniowych (polimery typu „T” i układy „gość-gospodarz”) można generować efekt fotomechaniczny, gdzie jak dotąd efekt prezentowano tylko dla poliimidów liniowych. W chwili podjęcia przeze mnie tego typu badań nie było doniesień literaturowych dotyczących tego zagadnienia w innych azo polimerach amorficznych niż poliimidy liniowe.
- b) określenie zależności pomiędzy wybranymi elementami strukturalnymi budowy azo poliimidów a zjawiskami fotoindukowanymi, co pozwala na sterowanie ich właściwościami fotoindukowanymi takimi jak: wydajność izomeryzacji *trans-cis*, czas termicznego powrotu formy *cis* do *trans*, głębokość modulacji powierzchni siatki reliefowej, wartość oraz stabilność odkształcenia folii polimerowych.
- c) zaprojektowanie i otrzymanie polieteroimidu typu „T” zawierającego pochodną azobenzenu (**PI-5**) o łatwej i stosunkowo taniej syntezy oraz dobrych właściwościach fizykochemicznych tj. znacznie lepsza rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych niż większość azo poliimidów, wysoka wartość dwójłomności oraz wydajność siatek dyfrakcyjnych i rekordowo wysoka amplituda siatki reliefowej. Właściwości te pozwoliły na zastosowanie azo poliimidu jako warstwy w komórce LC do orientowania ciekłych kryształów. Przygotowana komórka wykazywała znacznie lepsze parametry działania niż wcześniej badane (azo)poliimidy. Konsekwencją dobrych właściwości indukowanych światłem było wykorzystanie komórki LC do stworzenia mikrosilnika na bazie azo elastomeru, którego ruch sterowano światłem

spolaryzowanym oraz jako element w prototypie stacji do zautomatyzowanego otrzymywania fotorządowanych folii z elastomerów ciekłokrystalicznych. Otrzymany polimer uważam za zwieńczenie moich wieloletnich badań w wyniku, których opracowałam azo polimer niosący rzeczywisty wkład w rozwój technologii wykorzystującej energię fotonów.

IV. Obecne kierunki badań

Moje plany badawcze na następne lata obejmują następujące perspektywy badawcze, które można podzielić na trzy główne nurty:

1. Kontynuację badań azo poliimidów w kontekście badania przebiegu izomeryzacji *trans-cis-trans*, generowania fotoindukowanej dwójłomności, siatek dyfrakcyjnych objętościowych i siatek reliefowych oraz efektu fotomechanicznego.

Wieloletnia, ścisła współpraca z ośrodkami badawczymi takimi jak Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego, Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie, stwarza naturalne środowisko do kontynuacji badań nad nowymi azo polimerami w szczególności poliimidami w kontekście generowania dwójłomności, siatek dyfrakcyjnych oraz siatek reliefowych. Obecnie projektuję i syntezuję nowe azo poliimidy różniące się zarówno budową łańcucha głównego, jak i rodzajem azo chromoforu. Struktury polimerów opracowuję bogatsza o zdobytą wiedzę.

W najbliższym czasie, moje badania będą skoncentrowane na pomiarach starzeniowych siatek reliefowych. Chcę monitorować wpływ sposobu przyłączenia azo chromoforu na stabilność modulacji powierzchni warstwy polimeru na przestrzeni kilku miesięcy po wyłączeniu lasera. Badając efekt fotochemiczny zauważyłam, że polimery liniowe, czyli z chromoforem w łańcuchu głównym wykazują szybkie odgięcie folii polimerowej po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Natomiast, w polimerach „bocznołańcuchowych” oraz układach typu „gość-gospodarz” nie obserwuje się powrotu do stanu wyjściowego przed naświetlaniem na przestrzeni wielu miesięcy. Pojawia się pytanie, jak stabilne w czasie będą siatki reliefowe w azo poliimidach liniowych. Według mojej wiedzy, badania starzeniowe siatek reliefowych prowadzone są rzadko. Jak dotąd nikt nie koncentrował się na wpływie sposobu przyłączenia barwnika na stabilność takich struktur fonicznych. Informacja o wpływie budowy polimeru na stabilność siatek powierzchniowych może być istotna

z aplikacyjnego punktu widzenia. Azo poliimidy wykazują stosunkowo wolny zapis dwójłomności czy siatek reliefowych, przy czym równocześnie wykazują wysoką stabilność wspomnianych efektów. Dzięki temu mogą być wykorzystane jako materiały w wielu urządzeniach dla których kluczowa jest stabilność zarówno dwójłomności, jak i siatek reliefowych.

Głównym problemem w badaniach efektu fotomechanicznego w azo poliimidach jest trudność w otrzymaniu odpowiednio wysokich mas molowych, które pozwoliłyby na otrzymanie folii polimerowych. Z tego względu, konieczne jest szukanie alternatywnych rozwiązań umożliwiających badanie tej grupy polimerów. Obecne, moje badania koncentrują się na otrzymaniu azo poliimidowych blend, które wykazywałyby dobre właściwości foliotwórcze. Dzięki temu, możliwe będzie badanie efektu fotomechanicznego (a zarazem szersze badanie wpływu wybranych elementów strukturalnych na odpowiedź fotomechaniczną) bardziej zróżnicowanych azo poliimidów. Ponadto, otrzymanie azo blend może być korzystne ze względów technologicznych, wpływając na zmniejszenie kosztów produkcji azo materiałów dla przyszłych zastosowań w urządzeniach pracujących w oparciu o efekt fotomechaniczny.

Równolegle prowadzę prace nad generowaniem efektu fotomechanicznego w poliimidach zawierających pochodne azo chinoliny (w ramach współpracy z dr hab. Jackiem Nyczem, prof. UŚ z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego). Azo chinoliny charakteryzują się szerokim pasmem absorpcji w zakresie UV-Vis (350 – 530 nm), co powinno umożliwić zginanie folii polimerowych za pomocą wiązek światła o różnej długości fali. Według mojej wiedzy, jak dotąd nie podjęto próby wykorzystania różnych źródeł światła do generowania efektu fotomechanicznego.

Zwieńczeniem badań dotyczących efektu fotomechanicznego będzie konstrukcja prototypów urządzeń tj. przewód elektryczny typu „ON/OFF” sterowany światłem laserowym; „azo roboty”, których ruch jest sterowany światłem z zakresu UV-Vis.

2. Wytwarzanie i badane azo membran do kontrolowanej (sterowanej światłem) separacji gazów lub kontrolowanego dozowania gazów.

W ostatnich latach zainicjowałam prace dotyczące wykorzystania materiałów azo poliimidowych w kontekście tworzenia membran do separacji gazów, których przepuszczalność byłaby sterowana światłem z zakresu UV-Vis. Wynikiem tych prac opisano w dwóch publikacjach naukowych (oznaczone we wniosku habilitacyjnym jako **P19** i **P26**). Badania dotyczyły membran otrzymanych z azo poliimidów zawierających

kowalencyjnie przyłączone ugrupowania azobenzenowe oraz poliimidowych układów typu „gość-gospodarz”. Badania potwierdziły, że zmiana konformacji *trans-cis* azo chromoforów umożliwia sterowanie przepuszczalnością gazów przez membranę. Zainspirowana otrzymanymi wynikami dokonałam wnikliwego przeglądu literatury dotyczącego azo membran, który wykazał możliwość wprowadzania metalo-organicznych materiałów porowatych typu MOF (z ang. *Metal Organic Framework*). Główną wadą poliimidów w kontekście tworzenia membran do separacji gazów, jest ich słaba przepuszczalność w porównaniu z komercyjnie stosowanymi materiałami. Wprowadzenie MOFów do struktury polimeru ma za zadanie zwiększenie objętości swobodnej polimeru, co powoduje wzrost przepuszczalności membrany. Szczególną odmianą MOFów są azo MOFy, które w swojej strukturze zawierają grupy azobenzenowe wrażliwe na światło. Wykorzystanie tego typu struktur w tworzeniu azo membran powinno zaowocować zarówno zwiększoną przepuszczalnością membrany, jak również pozwolić na bardziej efektywne (w porównaniu z azo poliimidami) generowanie zmian przepuszczalności gazów pod wpływem działania światła UV.

Jesienią 2022 roku nawiązałam współpracę z dr hab. Michałem Chmielewskim, prof. UW kierownikiem Laboratorium Chemii Supramolekularnej Uniwersytetu Warszawskiego, którego zespół specjalizuje się w syntezie struktur typu MOF. Od tej pory, w naszym zespole trwają zaawansowane prace nad wprowadzeniem MOFów (docelowo również azo MOFów) do różnego rodzaju materiałów polimerowych tworzących membrany. Dalsze prowadzenie badań w tym kierunku będzie wymagać znacznego rozszerzenia warsztatu badawczego oraz infrastruktury poprzez modyfikację aparatury do pomiarów przepuszczalności gazów dostępnego w naszym Instytucie.

Należy nadmienić, że kierunek badań związany z syntezą i charakterystyką azo MOFów jest stosunkowo nowy. Pierwsze publikacje w tej tematyce ukazały się w roku 2012 i jak dotąd literatura obejmuje nie więcej niż 30 prac. Natomiast publikacji dotyczących membran do których wprowadzono struktury porowate typu azo MOF jest zaledwie kilka.

Docelowo planowane jest wysłanie wniosku projektowego z tematyki azo membranowej w ramach konsorcjum z grupą badawczą prof. Chmielewskiego.

3. Synteza i badania azo kopolimetakrylanów (azo-HEMA-co-MMA)

W czerwcu br. nasz zespół złożył wniosek projektowy w konkursie OPUS 25 organizowanym przez Narodowe Centrum Nauki, wraz z partnerem zewnętrznym prof. Dorotą Neugebauer z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (współpraca

zainicjowana przez kierownika Pracowni Inżynierii Materiałów Funkcjonalnych w CMPW PAN w Zabrze, prof. dr hab. inż. Ewę Schab Balcerzak). Złożenie projektu poprzedziły moje badania związane z syntezą azo kopolimetakrylanu. W pierwszym etapie prac w zespole prof. Neugebauer otrzymano matrycę polimerową (**p-HEMA-co-MMA**) poprzez kontrolowaną polimeryzację rodnikową metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) z metakrylanem metylu (MMA). Do syntezowanej matrycy wprowadziłam chromofor (pochodną azo pirydyny) za pomocą reakcji Mitsunobu. Odpowiednie dobranie warunków reakcji umożliwiło 100 % podstawienie grup hydroksylowych prekursora. Według przeprowadzonego przeglądu literaturowego, jest to pierwsza udana próba wprowadzenia ugrupowań azo pirydynowych do kopolimetakrylanu dzięki post-modyfikacji. Jak dotąd, azo polimetakrylany otrzymywano za pomocą pre-funkcjonalizacji, w wyniku reakcji metakrylanu metylu z modyfikowanymi chromoforami z grupami winylowymi.

Dalsze badania będą koncentrować się w szczególności na:

- modyfikacji struktury (ko)polimetakrylanów w kontekście sterowania właściwościami indukowanymi światłem spolaryzowanym tj. modulacja siatek reliefowych, izomeryzacja *trans-cis-trans*, kąt ugięcia folii polimerowych,
- optymalizacji warunków syntezy (reakcja Mitsunobu) azo (ko)polimetakrylanów, co jest istotne z perspektywy ich komercyjnego otrzymywania.
- Otrzymaniu nowych azo chromoforów zawierających grupy winylowe.

V. Bibliografia

- [1] J. Lee, S. Oh, J. Pyo, J.-M. Kim, J. H. Je, A light-driven supramolecular nanowire actuator, *Nanoscale* 7 (2015) 6457, <https://doi.org/10.1039/C5NR01118C>.
- [2] K. Dradrach, M. Rogóż, P. Grabowski, C. Xuan, R. Węglowski, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, W. Piecek, P. Wasylczyk, Traveling Wave Rotary Micromotor Based on a Photomechanical Response in Liquid Crystal Polymer Networks, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 8681, <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b20309>.
- [3] C. L. vanOosten, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light. *Nat. Mater.* 8 (2009) 677, <https://doi.org/10.1038/nmat2487>.

- [4] S. Serak, N. Tabiryan, R. Vergara, T. J. White, R. A. Vaia, T. J. Bunning, Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light, *Soft Matter* 6 (2010) 779, DOI: 10.1039/b916831a.
- [5] Q. Si, Y. Feng, W. Yang, L. Fu, Q. Yan, L. Dong, P. Long, W. Feng, Controllable and Stable Deformation of a Self-Healing Photo-Responsive Supramolecular Assembly for an Optically Actuated Manipulator Arm, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 29909, DOI: 10.1021/acsami.8b 08025.
- [6] A. H. Gelebart, D. J. Mulder, M. Varga, A. Konya, G. Vantomme, E. W. Meijer, R. L. B. Selinger, D. J. Broer, Making waves in a photoactive polymer film, *Nature* 546 (2017) 632, doi:10.1038/nature22987.
- [7] M. R. Shankar, M. L. Smith, V. P. Tondiglia, K. Min Lee, M. E. McConney, D. H. Wang, L.-S. Tan, T. J. White, Contactless, photoinitiated snap-through in azobenzene-functionalized polymers, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* 110 (2013) 18792, <https://doi.org/10.1073/pnas.1313195110>.
- [8] F. Cheng, R. Yin, Y. Zhang, C.-C. Yen, Y. Yu, Fully plastic microrobots which manipulate objects using only visible light. *Soft Matter*. 6 (2010) 3447, <https://doi.org/10.1039/C0SM00012D>.
- [9] P. Palffy-Muhoray, Liquid crystals: printed actuators in a flap. *Nat. Mater.* 8 (2009) 614, DOI: 10.1038/nmat2502.
- [10] D. Kitagawa, S. Kobatake, Photoreversible current ON/OFF switching by photoinduced bending of gold-coated diarylethene crystals, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4421, <https://doi.org/10.1039/C5CC00355E>.
- [11] B. Khalid, X. Bai, H. Wei, Y. Huang, H. Wu, Y. Cui, Direct blow-spinning of nanofibers on a window screen for highly efficient PM2.5 removal, *Nano Lett.* 17 (2017) 1140, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04771>.
- [12] M. Gillono, I. Roppolo, F. Frascella, L. Scaltrito, C.F. Pirri, A. Chiappone, A CO2 permeability control in 3D printed light responsive structures, *Appl. Mater. Today* 18 (2020) 100470, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100470>.
- [13] B. Wang, W. Liang, Z. Guo, W. Liu, Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 336, <https://doi.org/10.1039/C4CS00220B>.
- [14] O. N. Oliveira Jr., D. S. dos Santos Jr., D. T. Balogh, V. Zucolotto, C. R. Mendonc, Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 116 (2005) 179. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.05.008>.

- [15] D.L. Isac, A. Airinei, M. Homocianu, N. Fifere, C. Cojocaru, C. Hulubei, Photochromic properties of some azomaleimide derivatives and DFT quantum chemical study of thermal cis-trans isomerization pathways, *J. Photochem. Photobiol. A Chem* 390 (2020) 112300. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112300>.
- [16] K. G. Yager, C. J. Barrett, Novel photo-switching using azobenzene functional materials, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182 (2006) 250. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.021>.
- [17] S.K. Yesodhaa, C.K.S. Pillaia, N. Tsutsumi, Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 45. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.07.002>.
- [18] Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 136. <https://doi.org/10.1063/1.113541>.
- [19] D. H. Wang, J. J. Wie, K. M. Lee, T. J. White, L.-S. Tan, Impact of Backbone Rigidity on the Photomechanical Response of Glassy, Azobenzene-Functionalized Polyimides, *Macromolecules* 47 (2014) 114, [dx.doi.org/10.1021/ma402178z](https://doi.org/10.1021/ma402178z).
- [20] T. J. White, Photomechanical Effects in Liquid Crystalline Polymer Networks and Elastomers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.* 56 (2018) 695, DOI: 10.1002/polb.24576.
- [21] J. J. Wie, D. H. Wang, K. M. Lee, T. J. White, L.-S. Tan, The contribution of hydrogen bonding to the photomechanical response of azobenzene-functionalized polyamides, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 5964, DOI: 10.1039/c8tc00319j6.
- [22] J.J. Wie, D.H. Wang, K.M. Lee, L.-S. Tan, T.J. White, Molecular Engineering of Azobenzene-Functionalized Polyimides To Enhance Both Photomechanical Work and Motion, *Chem. Mater.* 26 (2014) 5223, <https://doi.org/10.1021/cm5018757>.
- [23] J.J. Wie, D.H. Wang, V.P. Tindiglia, N.V. Tabiryan, R.O. Vergara-Toloza, L.-S. Tan, T.J. White, Photopiezoelectric Composites of Azobenzene-Functionalized Polyimides and Polyvinylidene Fluoride, *Macromol. Rapid. Commun.* 35 (2014) 2050, <https://doi.org/10.1002/marc.201400455>.
- [24] M.L. Baczkowski, D.H. Wang, D.H. Lee, K.M. Lee, M.L. Smith, T.J. White, L.-S. Tan, Photomechanical Deformation of Azobenzene-Functionalized Polyimides Synthesized with Bulky Substituents, *ACS Macro. Lett.* 6 (2017) 1432, [10.1021/acsmacrolett.7b00854](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00854).
- [25] K.M. Lee, D.H. Wang, H. Koerner, R.A. Vaia, L.-S. Tan, T.J. White, Enhancement of Photogenerated Mechanical Force in Azobenzene-Functionalized Polyimides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 4117, doi: 10.1002/anie.201200726.

- [26] G-S Liou, H-J Yen w K. Matyjaszewski, K. Moller, *Poly. Sci.: A Comprehen. Ref.* 5 (2012) 497. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00149-7>.
- [27] S. Diahm, *Polyimide in Electronics: Applications and Processability Overview, Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications*. IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.92629.
- [28] E. Schab-Balcerzak, Novel poly(etherimide)s with attached NLO moieties. I. Synthesis and characterization. *Pol. J. Chem.* 82 (2008) 2293. ISSN: 0137-5083.
- [29] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, Comparative studies of newly synthesized azo-dyes bearing poly(esterimide)s with their poly(etherimide) analogues. Light-induced optical anisotropy. *Opt. Mater.* 31 (2008) 405, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.06.003>.
- [30] J. Konieczkowska, H. Janeczek, J. Małecki, B. Trzebicka, D. Szmigiel, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak Noncovalent azopoly(ester imide)s: experimental study on structure-property relations and theoretical approach for prediction of glass transition temperature and hydrogen bond formation. *Polymer* 113 (2017) 53. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.044>.
- [31] E. Schab-Balcerzak, H. Flakus, A. Jarczyk-Jedryka, J. Konieczkowska, M. Siwy, K. Bijak, A. Sobolewska, J. Stumpe, Photochromic supramolecular azopolyimides based on hydrogen bonds. *Opt Mater* 47 (2015) 501. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.06.029>.
- [32] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Kawalec, A. Sobolewska, A. Chamera, A. Miniewicz, Synthesis, characterization, and study of photoinduced optical anisotropy in polyimides containing side azobenzene units. *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 8765. <https://doi.org/10.1021/jp904250r>.
- [33] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, J. Stumpe, L. Hamryszak, P. Bujak, Surface relief gratings in azobenzene supramolecular systems based on polyimides. *Opt. Mater.* 35 (2012) 155. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.029>.
- [34] J. García-Amorós, M. Diaz-Lobo, S. Nonell, D. Velasco, Fastest thermal isomerization of an azobenzene for nanosecond photoswitching applications under physiological conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 12820. <https://doi.org/10.1002/ange.201207602>.
- [35] J. García-Amoros, D. Velasco, Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials, *Beilstein J. Org. Chem.* 8 (2012) 1003, <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.113>

- [36] R.J. Twieg, C.W. Dirk, Design, properties and applications of nonlinear optical chromophores, in *Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics* (F. Kajzar and J.D. Swalen, eds.) Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, pp.45-135.
- [37] J. Garcia-Amoros, A. Sanchez-Ferrer, N. Massad. Kinetic study of the fast thermal cis to trans isomerisation of para-, ortho- and polyhydroxyazobenzenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13238. <https://doi.org/10.1039/c004340k>.
- [38] M.A. Rauf, S. Hisaindee, N. Saleh, Spectroscopic studies of keto–enol tautomeric equilibrium of azo dyes, *RSC Adv.* 5 (2015) 18097, <https://doi.org/10.1039/c4ra16184j>.
- [39] G.G. Nair, S.K. Prasad, C.V. Yelamaggad, Opto-dielectric effect on a nematic liquid crystal doped with a photoactive azo mesogen, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 2084. <https://doi.org/10.1063/1.372142>.
- [40] Y. Wu, A. Natansohn, P. Rochon. Photoinduced Birefringence and Surface Relief Gratings in Polyurethane Elastomers with Azobenzene Chromophore in the Hard Segment. *Macromolecules* 37 (2004) 6090. <https://doi.org/10.1021/ma0493980>.
- [41] J. Konieczkowska, H. Janeczek, J. G. Malecki, E. Schab-Balcerzak, The comprehensive approach towards study of (azo)polymers fragility parameter: Effect of architecture, intra- and intermolecular interactions and backbone conformation, *European Polymer Journal* 109 (2018) 489. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.026>.
- [42] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, The glass transition temperature of polymer melts, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21285. <https://doi.org/10.1021/jp0523266>,
- [43] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, Fragility of glass-forming polymer liquids, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21350. <https://doi.org/10.1021/jp053693k>.
- [44] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, Entropy theory of polymer glass formation revisited. I. General formulation, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 064901. DOI: 10.1063/1.2166391.
- [45] E. Titov, G. Granucci, J. P. Gotze, M. Persico, P. Saalfrank, Dynamics of azobenzene dimer photoisomerization: electronic and steric effects, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 3591. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01401>.
- [46] D. S. Dos Santos, C. R. Mendonca, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, A. Cavalli, L. Misoguti, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, Mixed Langmuir and Langmuir–Blodgett films of Disperse Red-13 dye-derivatized methacrylic homopolymer and cadmium stearate, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 1. <https://doi.org/10.1021/la9800250>.

- [47] D. Sek, E. Grabiec, A. Miniewicz, A. Sobolewska, Influence of poly(amideimide)s structures on holographic grating recording, *Proc. SPIE* 5724 (2005) 311, doi.org/10.1117/12.585018.
- [48] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Antonowicz, D. Szmigiel, M. Makowski, A. Siemion, J. Konieczkowska, Barbara Trzebicka, E. Schab-Balcerzak, On stress - strain responses and photoinduced properties of some azo Polymers, *Polymer* 140 (2018) 117, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.028>.
- [49] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, K. Switkowski, J. Antonowicz, B. Trzebicka, D. Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, Influence of supramolecular interactions on photoresponsive behavior of azobenzene poly(amide imide)s, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 318 (2016) 114, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.12.010>.
- [50] J.D. Jacobs, M. J. Arlen, D. H. Wang, Z. Ounaies, R. Berry, L.-S. Tan, P. H. Garrett, R. A. Vaia. Dielectric characteristics of polyimide of CP2, *Polymer* 51 (2010) 3139. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.072>.
- [51] D.H. Wang, K.M. Lee, Z. Yu, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. White, L.-S. Tan. Photomechanical response of glassy azobenzene polyimide networks, *Macromolecules* 44 (2011) 3840. <https://doi.org/10.1021/ma200427q>.
- [52] G. S. Kumar, D. C. Neckers. Photochemistry of azobenzene-containing polymers, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1915. <https://doi.org/10.1021/cr00098a012>.
- [53] J. Vapaavuori, C. G. Bazuin, A. Priimagi. Supramolecular design principles for efficient photoresponsive polymer-azobenzene complex, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 2168. <https://doi.org/10.1039/C7TC05005D>.
- [54] J. Konieczkowska, A. Kozanecka-Szmigiel, H. Janeczek, J. Małecki, M. Wójtowicz, E. Schab-Balcerzak. *Dyes Pigm.* 156 (2018) 250. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.017>.
- [55] A. Priimagi, J. Vapaavuori, F. J. Rodriguez, C. F. J. Faul, M. T. Heino, O. Ikkala, M. Kauranen, M. Kaivola. Hydrogen-Bonded Polymer–Azobenzene Complexes: Enhanced Photoinduced Birefringence with High Temporal Stability through Interplay of Intermolecular Interactions. *Chem. Mater.* 20 (2008) 6358. <https://doi.org/10.1021/cm800908m>.
- [56] A. Natansohn, P. Rochon, Photoinduced motions in azo-containing polymers, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4139. <https://doi.org/10.1021/cr970155y>.

- [57] K. Min Lee, H. Koerner, D. H. Wang, L.-S. Tan, T. J. White, R. A. Vaia, Tailoring the Photomechanical Response of Glassy, Azobenzene-Functionalized Polyimides by Physical Aging, *Macromolecules* 45 (2012)7527. [dx.doi.org/10.1021/ma3016085](https://doi.org/10.1021/ma3016085).
- [58] E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, M. Siwy, A. Sobolewska, M. Wojtowicz, M. Wiacek Comparative studies of polyimides with covalently bonded azo-dyes with their supramolecular analoges: Thermo-optical and photoinduced properties. *Opt. Mater.* 36 (2014) 892. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.12.017>.
- [59] S. Yoneyama, T. Yamamoto, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, High-performance material for holographic gratings by means of a photoresponsive polymer liquid crystal containing a tolane moiety with high birefringence, *Macromolecules* 35 (2002) 8751, <https://doi.org/10.1021/ma020886m>.
- [60] R. Węglowski, W. Piecek, A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, E Schab-Balcerzak, Poly(esterimide) bearing azobenzene units as photoaligning layer for liquid crystals, *Optical Materials* 49 (2015) 224, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.020>.
- [61] P. Grabowski, B. Fabjanowicz, M. Podgórska, M. Rogóż, P. Wasylczyk, Automated photo-aligned liquid crystal elastomer film fabrication with a low-tech, home-built robotic workstation, *Scientific Reports* 12 (2022) 17598, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22556-8>.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Moja kariera naukowa związana jest głównie z Polską Akademią Nauk. W Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych jestem zatrudniona od 2014 roku, początkowo na stanowisku asystenta a od 2018 roku jako adiunkt. Moja praca związana jest z syntezą azo związków małowcząsteczkowych i azo polimerów oraz charakterystyką ich właściwości fizykochemicznych. Od 2020 roku w związku z prowadzonym projektem naukowym (SONATA 15) badania azo polimerów poszerzyłam o pomiary izomeryzacji za pomocą spektrometrii UV-Vis oraz badania efektu fotomechanicznego. W 2013 rozpoczęłam studia doktoranckie w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego, ze względu na ograniczenia prawne CMPW, które w tamtym czasie nie umożliwiała osiągnięcia stopnia doktora. Od tego czasu aktywnie uczestniczę w pracach w Instytucie Chemii UŚ. Podczas prac do przygotowania rozprawy doktorskiej, moje badania laboratoryjne w ICh UŚ były związane głównie z charakterystyką otrzymanych związków za pomocą spektroskopii FTIR, badań

właściwości spektroskopowych UV-Vis oraz badań stabilności termicznej (TGA). W latach 2013 – 2017 prowadziłam Laboratoria z Podstaw Chemii dla studentów biologii i biotechnologii, I roku studiów I stopnia. Od roku 2014 prowadzę opiekę nad pracami licencjackimi, inżynierskimi i magisterskimi dla studentów kierunku chemia i technologia chemiczna w Instytucie Chemii UŚ. Wielokrotnie organizowałam praktyki studencie w formie staży naukowych dla studentów studiów I i II stopnia na kierunkach chemia i technologia chemiczna. Jako Adiunkt w CMPW prowadzę zajęcia specjalistyczne dotyczące efektu fotomechanicznego dla studentów studiów I i II stopnia na kierunku chemia. W latach 2017 – 2022 byłam promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim Pani Karoliny Bujak realizowanym w Instytucie Chemii UŚ. Aktywnie wykorzystuję potencjał naukowy, jak i infrastrukturę obu jednostek (CMPW PAN, ICh UŚ). Podczas prac nad rozprawą doktorską Pani Bujak, uczestniczyłam w syntezie azo związków małowcząsteczkowych, w pomiarach FTIR oraz badaniach stabilności termicznej azo polimerów które były prowadzone w ICh UŚ. Dalszą charakterystykę otrzymanych materiałów prowadziłyśmy w CMPW PAN. Od 2013 roku prowadzę aktywną współpracę zarówno z członkami zespołu badawczego Polimerów i Materiałów Funkcjonalnych w ICh UŚ pod kierunkiem prof. Ewy Schab-Balcerzak, jak również z prof. Janem Małeckim w zakresie obliczeń DFT oraz z dr hab. Jackiem Nyczem, prof. UŚ w zakresie syntezy nowych azo chinolin, czego dowodem jest szereg publikacji (18 prac).

Poza aktywnością naukową prowadzoną w Instytucie Chemii UŚ i CMPW PAN realizuję również współpracę z innymi zagranicznymi i krajowymi jednostkami naukowymi. W ramach tych współprac odbyłam krótkoterminowy staż naukowy w Instytucie Chemii Makromolekularnej „Petru Poni” w Rumunii oraz trzy staże naukowe na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Szczegółowe zestawienie prowadzonych współprac z uwzględnieniem zakresu współpracy, jej efektów oraz staży naukowych zamieszczam poniżej.

Współpraca z zagranicznymi jednostkami naukowymi

Z1. Dr Ion Sava, dr Iuliana Stoica i dr Contantin Catalin

„Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Rumunia.

Współpraca w zakresie projektowania nowych związków małowcząsteczkowych zawierających ugrupowania azowe (N=N) oraz azo poliimidów; badań izomeryzacji; badań modulacji powierzchni siatek reliefowych. Obecnie współpraca w ramach projektu naukowego na lata 2023 – 2025 pt. „Materiały dla optoelektroniki i oraz separacji

membranowej, bazujące na związkach (hetero)organicznych”, na mocy umowy o współpracy między Polską Akademią Nauk a Rumuńską Akademią Nauk.

Staż naukowy (po uzyskaniu stopnia doktora) 5 – 11.11.2018r. (7 dni) w ramach projektu naukowego na lata 2018 – 2021 pt. Nowe polimery kondensacyjne dla optoelektroniki oraz separacji membranowej” na mocy umowy o współpracy między Polską Akademią Nauk a Rumuńską Akademią Nauk.

Efekt współpracy: 3 publikacje oznaczone w autoreferacie jako **H6, P18 i P27**.

Współpraca z krajowymi jednostkami naukowymi

Z2. dr hab. inż. Anna Kozanecka-Szmigiel, Prof. PW

Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej.

Współpraca w zakresie badań fotoindukowanej dwójłomności oraz generowania siatek dyfrakcyjnych oraz powierzchniowych siatek reliefowych.

Staż naukowy (przed uzyskaniem stopnia doktora)

8 – 15.02.2015r. (7 dni)

27.09 – 04.10.2015r. (7 dni)

Staż naukowy (po uzyskaniu stopnia doktora)

2 – 16.09.2018r. (14 dni)

Efekt współpracy: 18 publikacji oznaczonych w autoreferacie jako **H7, H10, P2, P3, P5, P6, P9-P16, P20, P25, i P30**.

Z3. Prof. Stanisław Bartkiewicz i dr hab. inż. Anna Sobolewska, prof. PW

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej.

Współpraca w zakresie badań izomeryzacji azo chromoforów w roztworze oraz generowania siatek dyfrakcyjnych i powierzchniowych siatek reliefowych.

Efekt współpracy: 8 publikacji oznaczonych w autoreferacie jako **H3, H4, H8, P1, P4, P6, P7 i P22**.

Z4. Prof. Jan Grzegorz Małecki i dr hab. Jacek Nycz, prof. UŚ

Uniwersytet Śląski w Katowicach.

Współpraca w zakresie obliczeń kwantowych metodą funkcjonału gęstości (DFT) - Prof. Jan Grzegorz Małecki, oraz syntezy azo chinolin - dr hab. Jacek Nycz, prof. UŚ.

Efekt współpracy: 9 publikacji oznaczonych w autoreferacie jako **H3, H4, H7, P11, P13, P16, P17, P22 i P26**.

Z5. Prof. Wiktor Piecek i dr inż. Rafał Węglowski

Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie.

Współpraca w zakresie otrzymywania komórek ciekłokrystalicznych.

Efekt współpracy: 4 publikacje oznaczone w autoreferacie jako **H6, P5, P12 i P15**.

Z6. Dr hab. Piotr Wasylczyk, prof. UW

Pracownia Nanostruktur Fotonicznych Instytutu Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

Współpraca w zakresie wykorzystania azo poliimidów w urządzeniach opartych na efekcie fotomechanicznym.

Efekt współpracy: publikacja oznaczona w autoreferacie jako **P24**.

Z7. dr hab. Michał Chmielewski, prof. UW

Laboratorium Chemii Supramolekularnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Współpraca w zakresie otrzymania nowych materiałów porowatych typu MOF (z ang. Metal-Organic Framework).

Efekt współpracy: współpraca zainicjowana jesienią 2022. Obecnie trwają prace and finalizacją badań dotyczących membran zawierających materiał porowaty typu MOF.

A. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

D1. Działalność dydaktyczna

Działalność dydaktyczną prowadzę od 2015, gdzie w ramach studiów doktoranckich w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach prowadziłam zajęcia laboratoryjne z Podstaw Chemii dla studentów kierunku Biotechnologia. Po uzyskaniu stopnia doktora, moja działalność dydaktyczna związana jest z prowadzeniem zajęć specjalizacyjnych dla studentów chemii Uniwersytetu Śląskiego, które są realizowane w CMPW PAN w Zabrze. Zajęcia specjalizacyjne dotyczą badań izomeryzacji *trans-cis-trans* dla polimerów zawierających azo chromofory oraz badań efektu fotomechanicznego.

Okres	Nazwa zajęć	Miejsce
Przed uzyskaniem stopnia doktora		

2013/2014 (90h)	Laboratorium z Podstaw Chemii A dla studentów biologii i biotechnologii I roku studiów I stopnia – prowadzący zajęcia.	Uniwersytet Śląski w Katowicach
2015 (15h)	Laboratorium z Podstaw Chemii A dla studentów biologii i biotechnologii I roku studiów I stopnia – prowadzący zajęcia.	Uniwersytet Śląski w Katowicach
2016 (15h)	Laboratorium z Podstaw Chemii A dla studentów biologii i biotechnologii I roku studiów I stopnia – prowadzący zajęcia.	Uniwersytet Śląski w Katowicach
Po uzyskaniu stopnia doktora		
27.05.2019 (6h)	Zajęcia specjalizacyjne (laboratorium) dla studentów chemii Uniwersytetu Śląskiego. Temat: Badanie efektu fotomechanicznego azo polimerów typu „gość-gospodarz”.	CMPW PAN w Zabrze
Listopad 2022 (15h)	Cykl zajęć specjalizacyjnych (laboratorium) dla studentów chemii Uniwersytetu Śląskiego. Temat: Badanie efektu fotomechanicznego azo polimerów typu „gość-gospodarz”.	CMPW PAN w Zabrze
05.04.2023 (6h)	Zajęcia specjalizacyjne (laboratorium) dla studentów chemii Uniwersytetu Śląskiego. Temat: Badanie efektu fotomechanicznego azo polimerów typu „gość-gospodarz”.	CMPW PAN w Zabrze

D2. Promotor prac dyplomowych

Pełniłam rolę opiekuna naukowego **5 prac magisterskich**, **2 licencjackich** i **1 inżynierskiej**. Wszystkie prace były obronione w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, a realizowane w CMPW PAN w Zabrze.

Rodzaj pracy	Imię i Nazwisko studenta	Tytuł pracy	Rok obrony
Przed uzyskaniem stopnia doktora			
Inżynierska	Paweł Gnida	<i>Wybrane właściwości fizykochemiczne, kinetyka termicznej imidyzacji oraz fotoindukowana dwójłomność poliamidokwasów i poliimidów fotochromowych</i>	2017
Magisterska	Justyna Stempa	<i>Wpływ wybranych elementów struktury azopolimeru na właściwości fizykochemiczne</i>	2017
Magisterska	Sandra Bielawska	<i>Poliimidy i kopoliimidy zawierające pochodne azobenzenu</i>	2017
Magisterska	Monika Sakwa	<i>Nowe azopoliestroimidy supramolekularne</i>	2016

Magisterska	Paulina Bochenek	<i>Nowe poliestroimidy fotochromowe – synteza i wpływ budowy polimeru na wybrane właściwości fizykochemiczne</i>	2015
Magisterska	Joanna Handzlik	<i>Poliamidokwasy i poliimidy fotochromowe – kinetyka termicznej imidyzacji i wybrane właściwości fizykochemiczne</i>	2015
Licencjacka	Joanna Handzlik	<i>Badanie wpływu warunków polikondensacji na masę molową nowego azopolimeru</i>	2014
Licencjacka	Paulina Bochenek	<i>Badanie wpływu warunków reakcji Mitsunobu na stopień podstawienia polimeru chromoforem</i>	2014

D3. Promotor Pomocniczy w przewodach doktorskich

Imię i Nazwisko doktoranta: **Karolina Bujak**

Tytuł rozprawy doktorskiej: *Badania wybranych właściwości polimerów z pierścieniami imidowymi modyfikowanych azo chromoforami (Praca wyróżniona)*

Data obrony: 12.04.2022 (Uniwersytet Śląski w Katowicach)

D4. Opieka nad stażystami i praktykantami.

Byłam opiekunem 7 praktykantów w CMPW PAN

Data	Rodzaj pracy	Imię i Nazwisko Stażysty/Praktykanta
Po uzyskaniu stopnia doktora		
7.08 – 31.08.2023	praktyka	Patryk Mańka
10.05 – 7.06.2023	praktyka	Oskar Tanistra
1.12.2022 – 31.05.2023	praktyka	Dominik Trzmielewski
1.07 – 09.08.2019r	praktyka	Filip Kateusz
1.04 – 31.05.2019	praktyka	Hanna Ćwiek
1.04 – 31.05.2019	praktyka	Joanna Staroń
1.08 – 31.08.2018	praktyka	Karolina Bujak

D5. Działalność popularyzatorska

Byłam pomysłodawcą doświadczeń chemicznych oraz brałam aktywny udział w ich wykonaniu podczas akcji charytatywnych i społecznych.

Data	Miejsce
08.06.2018	Piknik firmy Marco, na którym prowadzona była zbiórka charytatywna na rzecz warsztatów terapii zajęciowej Tęcza w Gliwicach.

04.12.2016	Pokazy chemiczne podczas kiermaszu charytatywnego na rzecz Łukasza organizowanego przez stowarzyszenie Cała Naprzód w Młodzieżowy Dom kultury w Gliwicach.
01.10.2016	Pokazy chemiczne podczas obchodów Skarbnikowych Godów w Zabrze.
09.09.2016	Pokazy chemiczne podczas obchodów Dnia Nauki w Zabrze.
18.06.2016	Piknik firmy Marko - akcja charytatywna na rzecz podopiecznych Warsztatów Terapii Zajęciowej Tęcza w Gliwicach.
25.09.2015	Pokazy chemiczne podczas obchodów Skarbnikowych Godów w Zabrze.
23.05.2015	Pokazy chemiczne na terenie Parafii Św. Jana Chrzciciela w Zabrze. Festyn Rodzinny promujący Europejski Tydzień Piłki Nożnej.

B. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Nagrody i Wyróżnienia	
Przed uzyskaniem stopnia doktora	
I miejsce	w II edycji Konkursu na najlepszą pracę dyplomową poszukującą innowacyjnych rozwiązań organizowanego przez Biuro Karier Uniwersytetu Śląskiego pod honorowym patronatem JM Rektora prof. zw. dr hab. Wiesława Banysia. Styczeń 2014r.
II miejsce	za komunikat pt. <i>Nowe poliamidoimidy zawierające pochodne azobenzenu</i> w konkursie na najlepiej zaprezentowany komunikat ustny XXXII Zjazdu Wiosennego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Dobieszków, 22-26 kwiecień 2015r.
Wyróżnienie	plakatu pt. <i>Nowe poliamidoimidy zawierające pochodne azobenzenu dla potencjalnych zastosowań jako warstwy orientujące ciekłe kryształy</i> , podczas XXII Ogólnopolskiej Konferencji Modyfikacja Polimerów. Kudowa Zdrój, 20-23 wrzesień 2015r.
Wyróżnienie	JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego za dokonania naukowe i działalność społeczną. Katowice, 12 czerwiec 2017r.
Wyróżnienie	za aktywność naukową w latach 2016-2017 przyznany przez Radę Naukową Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowy Polskiej Akademii Nauk, 22.03.2018r Zabrze.
Po uzyskaniu stopnia doktora	
Wyróżnienie	za aktywność naukową w latach 2020-2021 przyznany przez Radę Naukową Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowy Polskiej Akademii Nauk, 17.11.2022r Zabrze.
Stypendia (przed uzyskaniem stopnia doktora)	
	Stypendium „Doktoris – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego (2013/2014 i 2014/2015r.).

Przerwa naukowa
wynikająca z urlopu macierzyńskiego (05.2021r – 05.2022r)

.....
(podpis wnioskodawcy)