

AUTOREFERAT

1. Imię i Nazwisko: **Bożena Kaczmarczyk**
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

magister inżynier chemii; 1982, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny –
*„Badania nad otrzymywaniem sypkich samoutwardzalnych mas rdzeniowych,
z zastosowaniem spoiw fenolowo-formaldehadowych, utwardzanych kwasem
p-toluenosulfonowym”*

doktor nauk chemicznych; 1996, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny –
*„Metoda spektrofotometryczna IR w analizie wybranych polimerów i amin
heterocyklicznych”*

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

od 1982 r. Zakład Chemii Polimerów PAN obecnie Centrum Materiałów Polimerowych
i Węglowych Polskiej Akademii Nauk

od 1987 r. p.o. Kierownika Laboratorium Środowiskowego Badań Fizykochemicznych
Właściwości Polimerów

od 1997 r. Kierownik Laboratorium Środowiskowego

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r.
o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki
(Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

- a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

**„Wpływ struktury chemicznej wybranych aromatycznych poliimin, ich
protonowania i wygrzewania na efekt koniugacji grupy iminowej i pierścienia
aromatycznego”**

- b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

H1 B. Kaczmarczyk, “FTIR study of conjugation in selected aromatic polyazomethines”,
J. Mol. Str. **1048** 179-184, 2013

H2 B. Kaczmarczyk, “FTIR study on conjugation in polyketimines”, J. Mol. Str. **1040**
149-154, 2013

H3 A. Iwan, B. Kaczmarczyk, D. Sęk, H. Janeczek, S. Ostrowski, „Similarities
and Differences Between Azomethines and Ketimines: Synthesis, Materials

- Characterization and Structure of Novel Imines Compounds”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **66**, 1030-1041, 2007
- H4** B. Kaczmarczyk, FTIR studies on protonation in selected polyazomethines, *J. Mol. Str.* **1054-1055**, 223-227, 2013
- H5** D. Sęk, A. Iwan, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, J. Kasperczyk, H. Bednarski, “New conjugated azomethines containing triphenylamine core – characterization and properties”, *High Performance Polymers* **19** (4) 401-426, 2007
- H6** D. Sęk, A. Iwan, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, „Supramolecular Modification of optical Properties of Some New Polyazomethines”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **468**, 119/[471]-129/[481], 2007
- H7** A. Iwan, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, J. Jurusik, H. Janeczek, D. Sęk, „Polyketanils. II. Polymers Protonated with Bronsted Acid”, *J. Pol. Sci. Part A-Polymer Chemistry* **44** (19), 5645-5660, 2006
- H8** A. Iwan, Z. Mazurak, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, D. Sęk, “Synthesis and characterization of polyketanils with 3,8-diamino-6- phenylphenanthridine moieties exhibiting light emitting properties. Molecular and supramolecular engineering concept”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **69**, 291-303, 2008
- H9** A. Iwan, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, J. Jurusik, M. Domański, and M. Michalak, “Influence of Long-Chain Aliphatic Dopants on the Spectroscopic Properties of Polyketimine Containing 3,8-Diamino-6-phenylphenanthridine and Ethylene Linkage in the Main Chain. Noncovalent Interaction: Proton Transfer, Hydrogen and Halogen Bonding”, *J. Phys. Chem. Part A*, **112**, 7556-7566, 2008,
- H10** B. Kaczmarczyk, A. Iwan, D. Sęk, “Temperature investigations of E/Z isomers in ketimines based of p-dibenzoylo- benzene with aniline and 2,6-dimethylaniline by infrared spectroscopy” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, 369-376, 2007
- H11** A. Iwan, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, M. Sobota, P. Rannou, “Star-shaped azomethines based on tris(2-aminoethyl)amine. Characterization, thermal and optical study”, *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **75** 891-900, 2010

- c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się szczególnie szybki rozwój w dziedzinie elektroniki i optoelektroniki. Trudno sobie wyobrazić dzisiaj życie bez nowoczesnych elektronicznych urządzeń codziennego użytku, ale też aparatury do specjalistycznej diagnostyki medycznej, analizy chemicznej czy też do projektowania przestrzennego. Rosnące wymagania dotyczące elektroniki powodują wzrost zainteresowanie nowymi, alternatywnymi materiałami, które obok dobrych właściwości przewodzących oraz fotoluminescencyjnych wykazywałyby lepsze właściwości przetwórcze i lepszą wytrzymałość mechaniczną niż klasyczne materiały, stosowane do niedawna w optoelektronice. Takie wymagania mogą spełniać polimery przewodzące [1-9], szczególnie polimery przewodzące "po głównym łańcuchu". Do tej grupy polimerów należą polimery zawierające w łańcuchu głównym układ sprzężonych wiązań wielokrotnych (polieny), układ sprzężonych pierścieni aromatycznych i wiązań wielokrotnych (polifenyleny) [10], polimery heterocykliczne (polianilina, polipirol, politiofen) [11] i poliiminy, zawierające w łańcuchu polimerowym podwójne wiązania $C=N$ sprzężone z wiązaniami $C=C$ lub pierścieniami aromatycznymi, a więc poliazometiny [12-15] czy poliketiminy [16-22]. Zwiększenie przewodnictwa elektronowego tych polimerów można uzyskać poprzez kompleksowanie wiązań iminowych, z utworzeniem kompleksu z przeniesieniem ładunku [23-26].

W Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN prowadzone są badania nad syntezą nowych poliimin, które obok dobrych właściwości fotoluminescencyjnych i przewodzących wykazują wysoką stabilność termiczną oraz dobrą rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach. W zespole Pani prof. dr hab. inż. Danuty Sęk zsyntezowano poliiminy o różnej strukturze chemicznej [27-38]. Polimery te otrzymano w reakcji polikondensacji wybranych diamin z dialdehydami lub diketonami, uzyskując odpowiednio poliazometiny i poliketiminy. Zsyntezowano także związki modelowe – bis zasady Schiffa, o strukturze odpowiadającej strukturze chemicznej badanych polimerów, zawierające po dwie grupy iminowe na przemian z trzema pierścieniami aromatycznymi. Po przyjęciu przez Panią Prof. Sęk mojej propozycji wykonania badań metodą spektroskopii w podczerwieni zostałam włączona do prac Jej zespołu. Współpraca ta zaowocowała serią

26 publikacji (w tym 23 z IF), których jestem współautorem. Wyniki prac z moim udziałem były też prezentowane na 2 konferencjach krajowych i 2 międzynarodowych.

Celem mojej pracy były badania wpływu struktury chemicznej aromatycznych poliimin i związków modelowych, ich protonowania oraz procesu wygrzewania na koniugację pomiędzy grupą iminową a pierścieniem aromatycznym. Takie badania podstawowe są bardzo ważne z punktu widzenia projektowania nowych materiałów. To właśnie koniugacja ma decydujący wpływ na właściwości przewodzące i fotoluminescencyjne takich materiałów. Poznanie, w jaki sposób struktura chemiczna wpływa na występującą w nich koniugację, ułatwi zaplanowanie syntez w celu otrzymania poliimin o pożądanych właściwościach. O ile ogólne zasady dotyczące koniugacji w prostych związkach chemicznych są opisane w literaturze, to brak jest danych opisujących wpływ struktury chemicznej na koniugację w polimerach. Reguły te mogą się różnić ze względu na dłuższy układ skoniugowany w polimerach i oddziaływania łańcuchów polimerowych.

Protonowanie poliimin zmienia właściwości przewodzące i fotoluminescencyjne, co wiąże się ze zmianą koniugacji na skutek oddziaływania protonu czynnika protonującego z atomem azotu grupy iminowej. Jednak wpływ struktury chemicznej czynnika protonującego na zmianę koniugacji w poliiminach nie został do tej pory opisany.

Ponadto, materiały polimerowe w procesie technologicznym poddawane są obróbce w podwyższonych temperaturach, dlatego istotnym jest, w jaki sposób wygrzewanie zmieni koniugację w polimerze, i tym samym wpłynie na właściwości gotowego produktu.

Badania wpływu struktury chemicznej poliimin i związków modelowych, ich protonowania oraz procesu wygrzewania na koniugację pomiędzy grupą iminową a pierścieniem aromatycznym wykonałam stosując spektroskopię w zakresie podczerwieni. Metoda spektroskopii w podczerwieni (IR) jest powszechnie stosowana do badań strukturalnych związków chemicznych, przydatna jest też w badaniach dotyczących koniugacji wiązań wielokrotnych. W przypadku badanych imin, w których pierścienie aromatyczne są przyłączone z obu stron do grupy C=N, elektrony π pierścienia i grupy iminowej ulegają sprzężeniu, równocześnie z następującą delokalizacją wolnej pary elektronowej atomu azotu z elektronami π grupy iminowej. Zmniejsza się tym samym stała siłowa wiązania C=N, co z kolei powoduje przesunięcie pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy C=N.

Teoretycznie, pasmo pochodzące od drgań rozciągających izolowanej grupy C=N powinno występować przy ok. 1660 cm^{-1} . Z danych literaturowych [39-40] wynika, że w zależności od

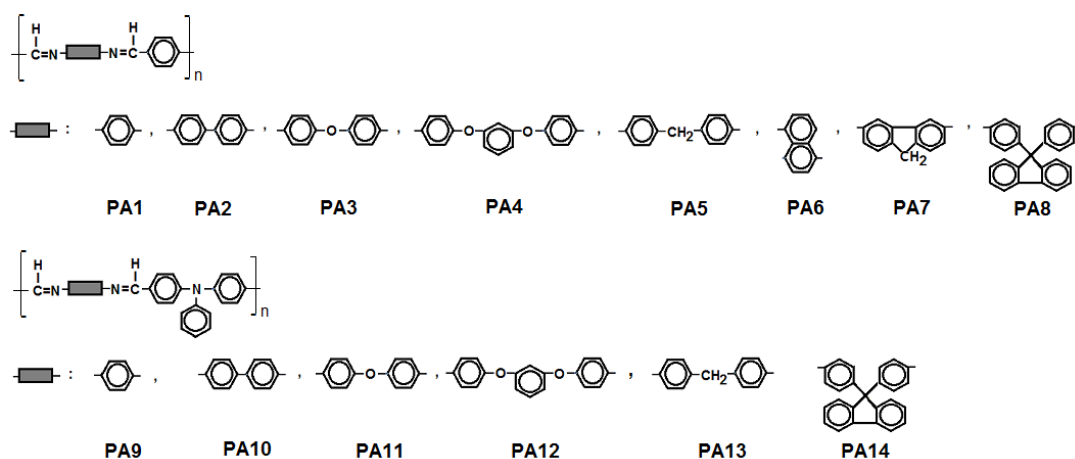
otoczenia, w niesprężonym układzie $\text{RCH}=\text{NR}$ pasmo to występuje w zakresie 1675 do 1665 cm^{-1} . Przyłączenie pierścienia benzenowego do atomu azotu powoduje przesunięcie tego pasma do około 1630 cm^{-1} , natomiast do atomu węgla do około 1640 cm^{-1} . W przypadku przyłączenia pierścienia benzenowego zarówno do atomu azotu jak i atomu węgla grupy iminowej, jak to ma miejsce w N-benzylidenoanilinie, pasmo to przesuwa się do 1627 cm^{-1} a więc do niższej liczby falowej niż ma to miejsce w związkach z jednym pierścieniem aromatycznym przyłączonym do grupy iminowej. Wynika to z faktu, że im dłuższe sprzężenie tym mniejsza energia wiązania podwójnego, w tym przypadku wiązania iminowego.

Otrzymane wyniki badań w oparciu o spektroskopię FTIR porównałam z wynikami uzyskanymi metodą spektroskopii rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR). Podstawę badań metodą NMR stanowi założenie, że koniugacja grupy iminowej z pierścieniem aromatycznym powoduje zwiększenie gęstości elektronowej wokół protonu grupy iminowej. Tym samym zwiększa się ekranowanie tego jądra (protonu, jądra węglowego), co powoduje przesunięcie sygnału protonu i sygnału atomu węgla grupy iminowej w kierunku niższego pola, w porównaniu z sygnałami niesprężonej grupy iminowej.

2. Wpływ struktury chemicznej wybranych poliimin i ich związków modelowych na koniugację grupy iminowej z pierścieniem benzenowym [H1, H2, H3]

2.1. Koniugacja w poliazometinach [H1]

Badania wpływu struktury chemicznej na efekt sprzężenia przeprowadziłam dla dwóch serii poliazometin otrzymanych w reakcji polikondensacji diamin o różnej strukturze chemicznej z dialdehydem; w pierwszej serii aldehydem tereftalowym oraz w drugiej serii z 4,4'-diformylotrifenyloaminą. Struktury chemiczne tych poliazometin przedstawia Rys. 1.



Rys. 1. Struktury chemiczne badanych poliazometin

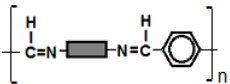
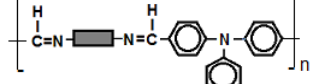
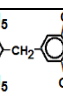
2.1.1. Koniugacja w polimerach otrzymanych na bazie aldehydu tereftalowego

Analizując zmianę położenia pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy iminowej (Tab. 1) ustaliłam zależności pomiędzy strukturą chemiczną wybranych do badań poliazometin a efektem sprzężenia grupy iminowej z pierścieniami aromatycznymi.

Spośród wybranych do badań poliazometin najprostszą strukturę wykazywał poli(1,4-fenylenometylidynonitrilo–1,4-fenyleno-nitrylometylen) (PA1), zawierający w łańcuchu głównym naprzemiennie grupę iminową i pierścień benzenowy. Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=N występuje w tym przypadku przy liczbie falowej 1612 cm⁻¹. W widmach FTIR pozostałych poliazometin, pasmo to przesuwają się w stronę wyższych liczb falowych, co oznacza zmniejszenie efektu sprzężenia. W przypadku, gdy pierścień benzenowy zastąpiono grupą bifenylową (PA2) pasmo to przesunęło się do 1618 cm⁻¹. Wiąże się to z nieplanarnym ułożeniem obu pierścieni bifenyłu względem siebie, co z kolei powoduje zmniejszenie efektu koniugacji. Wprowadzenie atomu tlenu pomiędzy pierścienie benzenowe grupy bifenylowej (PA3) nie powoduje dalszych zmian w położeniu tego pasma a więc nie zmienia koniugacji, nawet po dołączeniu następnej grupy fenoksyłowej (PA4).

Natomiast grupa metylenowa łącząca dwa pierścienie benzenowe przyłączone do atomu azotu (PA5) powoduje przesunięcie analizowanego pasma do 1624 cm^{-1} , czyli zmniejsza efekt koniugacji grupy iminowej z pierścieniem aromatycznym.

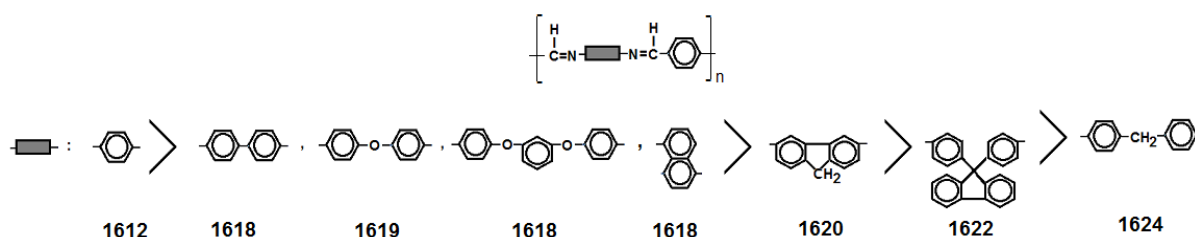
Tabela 1. Położenia pasm (ν) charakterystycznych dla grupy C=N poliazometin w widmie FTIR oraz przesunięcie chemiczne (δ) tej grupy w widmie $^1\text{H NMR}$

						
Nazwa	$\nu\text{ C=N}$ [cm^{-1}]	$\delta\text{ }^1\text{H NMR}$ grupy C=N [ppm]	Nazwa	$\nu\text{ C=N}$ [cm^{-1}]	$\delta\text{ }^1\text{H NMR}$ grupy C=N [ppm]	
PA1	1612	8.71	PA9	1618	8.45	
PA2	1618	8.57	PA10	1621	8.47	
PA3	1619	8.57	PA11	1621	8.41	
PA4	1618		PA12	1622	8.40	
PA5	1624	8.44	PA13	1622	8.39	
PA6	1618					
PA7	1620					
PA8	1622		PA14	1623	8.40	
PA15	1634	8.29	PA22	1631	8.11	
PA16	1621	8.42	PA23	1623	8.37	
PA17	1635	8.27	PA24	1631	8.20	
PA18	1624	8.37				
PA19	1633	8.21	PA25	1635	8.15	
PA20	1633					
PA21	1633					

Obniżenie efektu sprzężenia grupy iminowej z pierścieniami aromatycznymi powodują także pierścienie skondensowane, choć mogłoby się wydawać, że ze względu na ich planarność, powinno nastąpić rozszerzenie sprzężenia na następny pierścień a więc koniugacja powinna

się polepszyć. Podstawiony w pozycji 1,5 naftalen (PA6) powoduje przesunięcie pasma charakterystycznego dla drgań grupy iminowej do 1618 cm^{-1} a fluoren (PA7) do 1620 cm^{-1} . Oznacza to, że drugi pierścień nie tylko nie bierze udziału w wydłużeniu sprzężenia, lecz działa jak podstawnik elektrodonorowy, zwiększając podwójny charakter wiązania $\text{C}=\text{N}$. W przypadku poliazometiny zawierającej grupę 9,9-difenylofluorenową, tzn., gdy pierścień fluorenowy został podłączony do pierścieni benzenowych poprzez grupę metylenową (P8), pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy iminowej przesunęło się o dalsze 2 cm^{-1} . Występuje dokładnie przy tej samej liczbie falowej jak w polimerze PA5, w którym grupa metylenowa łączy dwa pierścienie benzenowe przyłączone w pozycjach para do atomu azotu. Oznacza to, że skondensowane pierścienie fluorenu nie zmieniają w tym przypadku koniugacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustaliłam następującą zależność koniugacji grupy iminowej i pierścienia benzenowego w badanych poliazometinach od struktury chemicznej diaminy:



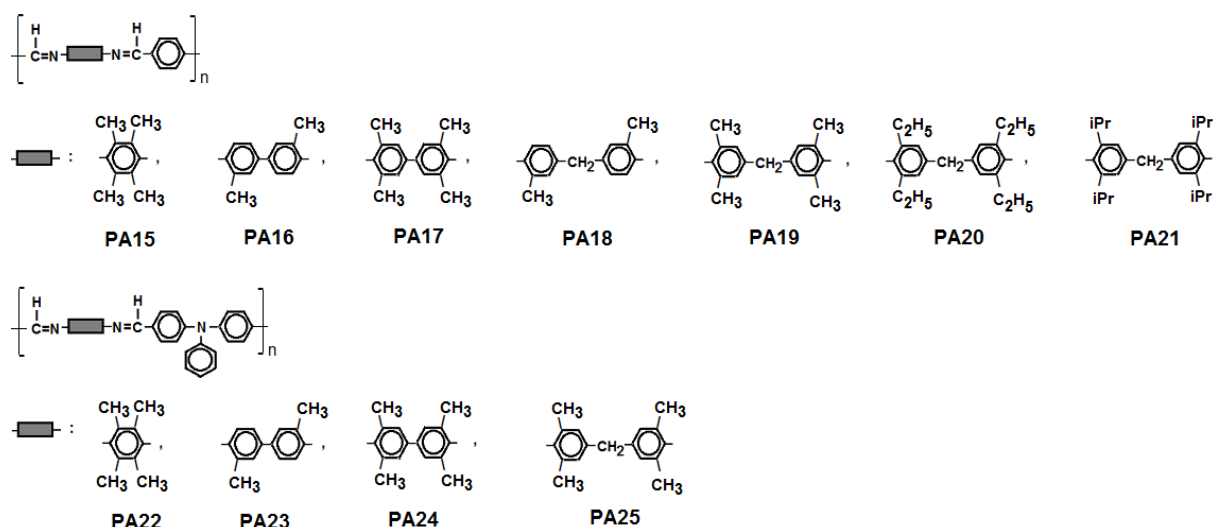
2.1.2. Koniugacja w polimerach otrzymanych na bazie 4,4'-diformylotrifenyloaminy

Poliazometiny otrzymane na bazie 4,4'-diformylotrifenyloaminy (Rys. 1) są szczególnie interesujące ze względu na możliwość podstawiania trzeciego pierścienia benzenowego trifenyloaminy (TPA) [33-37] i w konsekwencji otrzymywania polimerów gwiazdzystych, zyskujących w ostatnich czasach coraz większe uznanie w inżynierii materiałowej. Po takiej modyfikacji pierścienia wynikającej ze struktury chemicznej dialdehydu (PA9) pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy $\text{C}=\text{N}$ przesunęło się o 6 cm^{-1} w kierunku wyższych liczb falowych, w stosunku do analogicznego pasma występującego w widmie niepodstawionego polimeru PA1 i występuje przy tej samej liczbie falowej, co w polimerze PA2, bez grupy TPA, lecz z pierścieniami bifenyłowymi przyłączonymi do atomu azotu. Dalsze modyfikacje polimeru PA9 wynikające ze struktury użytej do polikondensacji diaminy powoduje analogiczne zmiany w koniugacji jak dla opisanych powyżej modyfikacji polimeru PA1. O ile kierunek zmian w zależności od struktury diaminy jest podobny, to występujące różnice są jednak wyraźnie mniejsze (Tab. 1). Dotyczy to także polimerów rozgałęzionych

a więc poliazometin zawierających w łańcuchu głównym trzecią grupę iminową przyłączoną do trzeciego pierścienia grupy trifeniloaminy. Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grupy iminowej w przypadku związków modelowych, odpowiadającym polimerom z trzema podstawionymi pierścieniami trójfenyloaminy, występują dokładnie przy tych samych liczbach falowych jak to ma miejsce w przypadku zasad Schiffa o analogicznej strukturze chemicznej, lecz bez TPA [35].

2.1.3. Koniugacja w poliazometinach z grupami alkilowymi podstawionymi do pierścieni benzenowych w pozycji orto

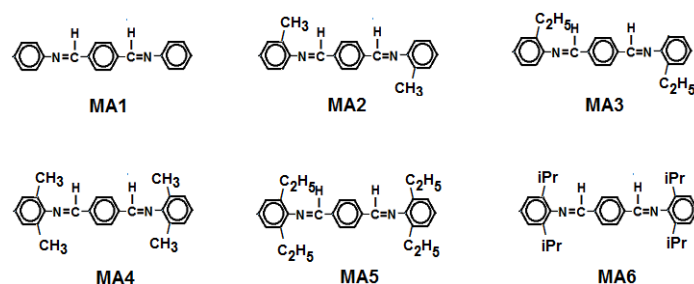
Jednym z celów modyfikacji poliazometin było otrzymanie polimerów o lepszej rozpuszczalności w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach. Jednym ze sposobów poprawienia rozpuszczalności jest wprowadzenie do struktury polimeru grup alkilowych. W tym celu do reakcji polimeryzacji użyto diamin z grupami alkilowymi podstawionymi do pierścienia benzenowego w pozycji orto (Rys. 2) w stosunku do atomu azotu. Jak można było oczekiwać wprowadzone zmiany spowodowały zmianę efektu koniugacji, co wiąże się z dodatnim efektem indukcyjnym tych grup. Pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy iminowej przesunęło się w stronę wyższych liczb falowych, w porównaniu do położenia tego pasma w widmie niepodstawionego polimeru PA1 (Tab. 2). Szczególnie silne przesunięcie tego pasma obserwuje się w przypadku polimerów z pierścieniami benzenowymi podstawionymi w obu pozycjach orto. Jeżeli pomiędzy atomami azotu znajduje się grupa bifenyłowa czy difenylometan pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy iminowej występuje przy 1622 cm^{-1} dla polimerów z jedną grupą metylową podstawioną do pierścienia benzenowego w pozycji orto i przy 1633 cm^{-1} dla polimeru z pierścieniami podstawionymi w obu pozycjach orto w stosunku do atomu azotu. W przypadku podstawienia obu pozycji orto pierścienia benzenowego pasmo to występuje przy liczbach falowych wyższych nawet niż dla N-bezylidenoaniliny; co więcej, występuje przy liczbach falowych obserwowanych w przypadku prostych zasad Schiffa z jednym pierścieniem aromatycznym przyłączonym do atomu azotu.



Rys. 2. Struktury chemiczne analizowanych poliazometin zawierających podstawniki alkilowe w pierścieniu i benzenowym pochodzącym od diaminy

2.1.4. Koniugacja w związkach modelowych – bis zasadach Schiffa [H1, H3]

Celem wyjaśnienia tak dużego przesunięcia pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy iminowej przeprowadziłam obliczenia optymalizacji geometrii dla odpowiednich związków modelowych – bis zasad Schiffa, zawierających dwie grupy iminowe połączone naprzemiennie z trzema pierścieniami benzenowymi, w których pierścienie benzenowe zostały podstawione grupami alkilowymi w pozycjach orto w stosunku do atomu azotu (Rys. 3). Z otrzymanych widm FTIR wynika, że w związkach modelowych pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy C=N występują przy wyższych liczbach falowych niż w przypadku odpowiadających im polimerów (Tab. 1, 2), co dowodzi lepszej koniugacji poliazometin i związane jest z dłuższym układem sprzężonym. Jednak różnice w położeniu tego pasma w wyniku modyfikacji struktury chemicznej związków modelowych są większe niż w analogicznych polimerach.



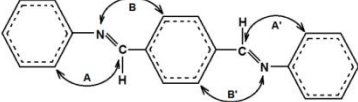
Rys. 3. Struktura związków modelowych z pierścieniami benzenowymi podstawionymi grupami alkilowymi w pozycji orto do optymalizacji geometrycznej

W oparciu o dane literaturowe dotyczące izomerii poliazometyny PA1 [41-42], N-benzylidenoaniliny [39-40] oraz obliczonego przez nasz zespół niepodstawionego

modelu MA1, do obliczeń optymalizacji geometrii związków modelowych zawierających podstawniki alkilowe w pierścieniu benzenowym wybrałam izomer *E-E*. Po obliczeniu najniższej energetycznie struktury cząsteczki analizowałam długości wiązań N=CH, C-N= i =CH-C oraz kąty skręcenia płaszczyzny wiązania grupy iminowej względem pierścieni benzenowych.

Tabela 2. Wyniki optymalizacji geometrii otrzymane dla cząsteczek związków modelowych poliazometin

Model	ν C=N [cm ⁻¹]	l C=N [Å]	l C-N= [Å]	l =CH-C [Å]	Kąty skręcenia A i A' [°]	Kąty skręcenia B i B' [°]	Odległość N---H [Å]
MA1	1617	1.2916 1.2916	1.4122 1.4124	1.4697 1.4697	34.05 -34.86	5.63 -8.62	
MA2	1620	1.2917 1.2916	1.4127 1.4128	1.4697 1.4698	36.94 -37.53	6.20 -8.80	2.7934 2.7939
MA3	1624	1.2916 1.2916	1.4132 1.4133	1.4698 1.4698	38.07 -38.51	7.02 -8.80	2.6524 2.6526
MA4	1635	1.2900 1.2900	1.4132 1.4132	1.4709 1.4709	51.32 -51.61	7.52 -9.83	2.7718 2.6909
MA5	1639	1.2888 1.2888	1.4170 1.4170	1.4719 1.4718	-79.70 79.07	-8.24 5.97	2.6876 2.6344 2.6337 2.6888
MA6	1636	1.2898 1.2898	1.4148 1.4149	1.4714 1.4713	64.26 -64.65	-6.93 4.97	2.5096 2.5054

gdzie:  , l – długość wiązania.

Otrzymane z obliczeń długości wiązań C=N, C-N= i =N-C dla związków modelowych MA2 i MA3 z pierścieniem benzenowym podstawionym odpowiednio grupą metylową lub etylową w jednej pozycji orto i niepodstawionego związku modelowego MA1 są niemal identyczne.

Pewne różnice wystąpiły dla kątów skręcenia pierścieni benzenowych przyłączonych do atomów azotu. Kąty A i A' zwiększyły się o 3-4° (Tab. 2) w porównaniu z tymi kątami w związku modelowym MA1. Zmiany te są niewielkie, lecz przesunięcie pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=N po podstawieniu grupami metylowymi i etylowymi wynosi odpowiednio 3 i 7 cm⁻¹. Należy zwrócić uwagę, że odległości pomiędzy atomami azotu a atomami wodoru grup alkilowych są mniejsze, niż 3 Å, co powoduje, że mogą wystąpić oddziaływania pomiędzy tymi atomami [45]. Oddziaływania takie są słabe, ale mogą tłumaczyć zmianę kątów skręcenia pierścieni benzenowych przyłączonych do atomu azotu (A i A'), do których podstawione są grupy alkilowe. Obliczenia wykonane dla

związków modelowych z pierścieniami benzenowymi podstawionymi w obu pozycjach orto wykazały, że w tym przypadku wiązanie iminowe $C=N$ uległo skróceniu, co w powiązaniu z równoczesnym wydłużeniem sąsiednich wiązań $C-N=$ i $=N-C$, oznacza wzmocnienie podwójnego charakteru tego wiązania $C=N$ i w konsekwencji zmniejszenie efektu sprzężenia. Natomiast za stosunkowo duże przesunięcie pasma, wynikającego z drgań rozciągających grupy $C=N$, w stronę wyższych liczb falowych odpowiada duże skrócenie pierścienia benzenowego z podstawionymi grupami alkilowymi w stosunku do płaszczyzny wiązania $C-N=C-C$. W przypadku związku modelowego z podstawionymi grupami etylowymi (MA5) kąty te zbliżyły się do kąta prostego. Tak więc, wpływ podstawników metylowych i etylowych pierścienia benzenowego w obu pozycjach orto w stosunku do atomu azotu, jest zgodny z efektem indukcyjnym podstawnika. Silniejszy efekt indukcyjny grupy etylowej spowodował zmniejszenie efektu koniugacji w większym stopniu. Jednakże w przypadku podstawnika izopropylowego, wykazującego silniejszy efekt indukcyjny niż grupy etylowe, otrzymane wyniki tak dla długości analizowanych wiązań jak i kątów skrócenia wskazują, że koniugacja w tym przypadku jest lepsza, niż gdy podstawnikami są grupy etylowe. Lepszą koniugację w tym związku modelowym potwierdzają też widma FTIR; pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy $C=N$ dla związku modelowego MA6 występuje przy niższej liczbie falowej, niż w przypadku związku modelowego MA5. Z tabeli 2 wynika, że w związku modelowym MA6 znacznie zmniejszyły się odległości pomiędzy atomami wodoru grup izopropylowych a atomami azotu, w porównaniu ze związkami modelowymi MA4 i MA5. Z doniesień literaturowych wiadomo, że grupy hydroksylowe w pozycjach orto pierścienia benzenowego w stosunku do atomu azotu, zwiększają efekt koniugacji w poliazometynie, na skutek oddziaływania protonu grupy hydroksylowej z wolną parą elektronową atomu azotu [4]. W przypadku grup alkilowych oddziaływania takie są słabsze niż dla grupy hydroksylowej, niemniej jednak mają wpływ na efekt koniugacji. Z uwagi na fakt, że obliczone odległości pomiędzy wymienionymi powyżej atomami w związku modelowym MA6 są mniejsze niż w przypadku modelu MA5, oddziaływania pomiędzy nimi są większe. W rezultacie, oddziaływania te w większym stopniu osłabiają efekt indukcyjny grup izopropylowych niż grup etylowych.

Opisane powyżej zależności koniugacji pomiędzy grupą iminową i pierścieniami benzenowymi w badanych poliazometinach i ich związkach modelowych potwierdzono badaniami metodą 1H i ^{13}C NMR (Tab. 1).

Podsumowując, w oparciu o widma FTIR ustaliłam zależności pomiędzy budową chemiczną poliazometin a koniugacją grupy iminowej z pierścieniem aromatycznym.

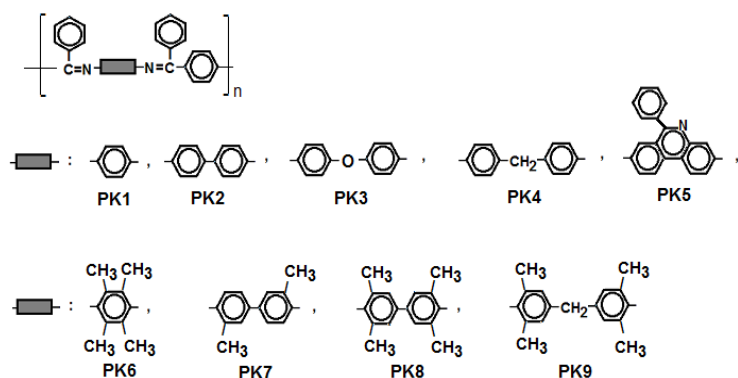
Spośród badanych poliazometin najlepszą koniugację obserwuje się dla najprostszej poliazometiny zbudowanej naprzemiennie z grupy iminowej i pierścienia benzenowego. Zastąpienie pierścienia benzenowego przyłączonego do atomu azotu grupą bifenyłową znacznie zmniejsza efekt koniugacji w poliazometinie. Dalsze zmiany w koniugacji są już znacznie mniejsze, niezależnie od liczby pierścieni i grup ich łączących. Trifenyloamina przyłączona do atomów węgla grupy iminowej wpływa na zmianę koniugacji tak samo jak grupa bifenyłowa czy difenyloeterowa przyłączona do atomów azotu. Pierścienie skoniugowane, jak pierścień naftalenowy przyłączony do atomów azotu w pozycji 1,5 czy pierścień fluorenowy, również obniżają efekt koniugacji. Podstawniki alifatyczne pierścienia benzenowego w pozycji orto, w stosunku do atomu azotu, szczególnie silnie zmniejszają koniugację, zwłaszcza w przypadku podstawienia obu pozycji orto. Optymalizacja geometryczna związków modelowych tych polimerów wykazała stosunkowo duże skrócenie pierścieni benzenowych w stosunku do płaszczyzny wiązania iminowego. W oparciu o przeprowadzone obliczenia wykazałam obecność oddziaływań pomiędzy atomem azotu grupy iminowej a atomem wodoru grupy alkilowej w tych poliazometinach, co w przypadku grup izopropylowych nieznacznie poprawia koniugację.

Generalnie, polimery wykazują nieco lepszą koniugację niż analogiczne związki modelowe, zaś różnice w koniugacji w zależności od budowy strukturalnej są mniejsze w przypadku polimerów.

2.2. Wpływ struktury poliketimin i ich związków modelowych na koniugację grupy iminowej z pierścieniem benzenowym [H2 i H3]

Modyfikacja struktury poliazometin polegająca na zastąpieniu atomu wodoru grupy iminowej pierścieniem benzenowym prowadzi do otrzymania struktury ketiminowej. O ile synteza oraz właściwości fotooptyczne czy przewodzące poliazometin o różnej strukturze chemicznej były stosunkowo dobrze opisane w literaturze, o tyle zdecydowanie mniej jest doniesień charakteryzujących poliketiminy. Spośród zsyntezowanych w Centrum poliketimin [16-18, 27, 28], w celu zbadania wpływu struktury chemicznej na efekt sprzężenia grupy iminowej z pierścieniami benzenowymi, wybrałam poliketiminy otrzymane w reakcji polikondensacji diamin o różnych strukturach chemicznych z następującymi diketonami: p-dibenzoilo-benzenem, 1,8-disebacoilobenzenem i trans-1,2-dibenzoiloetylenem (Rys. 4). Widma FTIR otrzymane dla

tych poliketimin porównałam z widmami, które zarejestrowałam dla poliazometin otrzymanych w reakcji polikondensacji diamin i aldehydu tereftalowego, a także z widmami ^1H NMR.



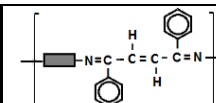
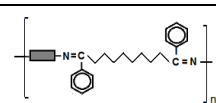
Rys. 4. Struktury chemiczne badanych poliketimin

2.2.1. Koniugacja w poliketiminach otrzymanych z *p*-dibenzoilobenzenu

Przeprowadzone badania wykazały, że pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy iminowej w poliketiminach występuje przy niższych liczbach falowych niż dla analogicznych poliazometin (Tab. 3). W przypadku poliketiminy PK1 i poliazometiny PA1 różnica ta wynosi 4 cm^{-1} , ale w przypadku polimerów po modyfikacji pierścienia pochodzącego od diamin, polegającej na wprowadzeniu drugiego pierścienia benzenowego (PK2, PK3, PK4), różnice te się zwiększają. Tak więc, w poliketiminach modyfikacja pierścienia benzenowego pochodzącego od aminy powoduje mniejsze zmiany w koniugacji grupy iminowej z pierścieniami aromatycznymi niż w odpowiadających im poliazometinach. Wprowadzenie pierścieni 4-fenylofenantrydyny (PK5) nie zmienia koniugacji w porównaniu z poliketiminą PK1.

Podobnie jak w poliazometinach, największe przesunięcia analizowanego pasma obserwuje się w poliketiminach zawierających grupy alkilowe podstawione do pierścienia aromatycznego przyłączonego do atomów azotu w obu pozycjach orto względem atomu azotu. Jednakże przesunięcia te są zdecydowanie mniejsze niż dla poliazometin. W widmie FTIR poliketiminy PK6 pasmo to jest przesunięte o 7 cm^{-1} w stosunku do niepodstawionej poliketiminy PK1, podczas gdy dla odpowiadających im poliazometin różnica ta wynosi 22 cm^{-1} , zaś różnica w położeniu analizowanego pasma dla poliketiminy PK6 i analogicznej poliazometiny PA15 wynosi 19 cm^{-1} . Wynika stąd, że pierścień benzenowy podstawiony do atomu węgla grupy iminowej zdecydowanie obniża dodatni efekt indukcyjny grupy metylowej. Dla pozostałych badanych poliketimin z grupami metylowymi podstawionymi w obu pozycjach orto do pierścieni aromatycznych, przyłączonych do atomu azotu, różnice są nieco mniejsze.

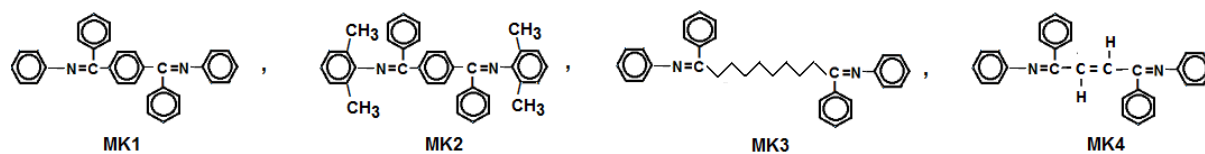
Tabela 3. Położenia (ν) pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających grupy C=N poliketimin w widmie FTIR i przesunięcia chemiczne (δ) tej grupy w widmie $^{13}\text{HNMR}$

									
Nazwa	$\nu \text{ C=N}$ [cm $^{-1}$]	$\delta \text{ }^{13}\text{C NMR}$ grupy C=N [ppm]	Nazwa	$\nu \text{ C=N}$ [cm $^{-1}$]	$^{13}\text{C NMR}$ grupy C=N [ppm]	Nazwa	$\nu \text{ C=N}$ [cm $^{-1}$]	$\delta \text{ }^{13}\text{C NMR}$ grupy C=N [ppm]	
PK1	1608	167.56	PK10	1602	168.28 168.41 168.82	PK17	1620	169.80	
PK2	1610	167.46 167.81	PK11	1603	168.28 168.45	PK18	1623	170.14	
PK3	1609	167.74	PK12	1610	169.08	PK19	1614	170.80 170.78	
PK4	1614	167.43	PK13	1614	169.15	PK20	1623	165.98	
PK5	1608	167.63							
PK6	1615								
PK7	1619	166.72 166.26							
PK8	1622	166.70 166.68	PK14	1623	165.98	PK21	1625	166.02	
PK9	1621	166.02 166.60							
			PK15	1627	169.99	PK22	1650		
			PK16	1627		PK23	1650		

2.2.2. Koniugacja w związkach modelowych poliketimin

Badano również związki modelowe; analogicznie do związków modelowych poliazometin, czyli odpowiednie ketiminy MK1 i MK2 (Rys. 5). Z widm FTIR tych związków wynika, że pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=N w związkach modelowych występuje przy nieco wyższych liczbach falowych niż w odpowiadającym im poliketiminach, a różnice wynikające z modyfikacji pierścienia benzenowego są porównywalne. Z porównania widm FTIR tych związków modelowych z widmami analogicznych związków modelowych poliazometin (MA1 i MA4) wynika, że podstawienie atomu węgla grupy iminowej pierścieniem benzenowym wpływa nie tylko na położenie pasma pochodzącego od drgań grupy iminowej C=N czy grupy =N-C, ale także na położenie pasm charakterystycznych dla drgań grupy metylowej. Ponadto poza pojawieniem się pasm pochodzących od pierścienia

benzenowego, zaobserwowano przesunięcia pasm odpowiadających drganiom pierścieni w łańcuchu głównym.



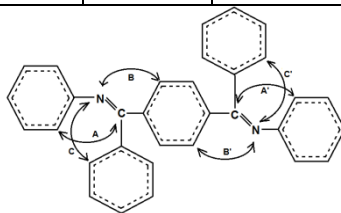
Rys. 5. *Struktury chemiczne związków modelowych do optymalizacji geometrii cząsteczek*

Otrzymane wyniki wskazują na zmianę ułożenia przestrzennego pierścieni aromatycznych po podstawieniu grupami metylowymi. Potwierdziły to obliczenia optymalizacji geometrii cząsteczki dla modeli poliketimin: niepodstawionej (MK1) i z pierścieniami benzenowymi podstawionymi grupami metylowymi w obu pozycjach orto w stosunku do atomu azotu (MK2). Obliczenia wykonałam przy założeniu konformacji E-E o symetrii C_{2h} , zgodnie z wcześniejszymi wstępnymi obliczeniami dla niepodstawionej ketiminy MK1 (Tab. 4).

Wykazano, że w związku modelowym MK2, zawierającym pierścienie benzenowe przyłączone do atomu azotu podstawione dwoma grupami metylowymi, wiązanie C=N jest wyraźnie dłuższe, natomiast wiązania C-N= i =C-C znacznie krótsze niż w niepodstawionym modelu MK1. Tak duże różnice długości wiązań powodowałyby większe, niż obserwowane w widmach FTIR różnice w położeniach pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających grupy iminowej, gdyby nie zmniejszenie kątów skręcenia A i A' o 35° w stosunku do niepodstawionego związku modelowego. W przypadku poliazometin kąty te zwiększyły się o 17° w MA4 (Tab. 2) a przesunięcie pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy C=N jest w tym wypadku znacznie większe. Ponadto, odległość pomiędzy atomem azotu grupy iminowej i atomem wodoru grupy metylowej jest większa w przypadku ketimin. Zatem, tak małe przesunięcie analizowanego pasma nie może być spowodowane oddziaływaniem pomiędzy atomem azotu a atomem wodoru grupy metylowej, jak to ma miejsce w przypadku bis zasad Schiffa.

Tabela 4. Wyniki optymalizacji geometrii cząsteczek otrzymane dla wybranych związków modelowych poliketimin

Model	$\nu_{\text{C=N}}$ [cm ⁻¹]	Długość wiązania [Å]				Kąt skręcenia [°] [*]			Odległość N---H [Å]
		C=N	C-N=	=C-C ^{**}	=C-C ^{***}	A i A'	B i B'	C i C'	
MK1	1613	1.2929	1.4104	1.4864	1.4850	49.53	81.61	40.18	
		1.2928	1.4103	1.4864	1.4851	49.17	81.62	40.36	
MK2	1619	1.2913	1.4134	1.4870	1.4860	84.64	75.93	38.95	2.8313
		1.2912	1.4134	1.4870	1.4860	84.63	75.92	38.96	2.8313
MK3	-	1.2918	1.4113	-	1.4857	67.49		-58.71	
		1.2931	1.4115	-	1.4858	55.70		56.22	
MK4	-	1.2936	1.4093	1.4799	1.4854	45.10	-	-40.55	
		1.2936	1.4092	1.4799	1.4854	45.08		-40.55	



* kąty skręcenia wg rysunku:

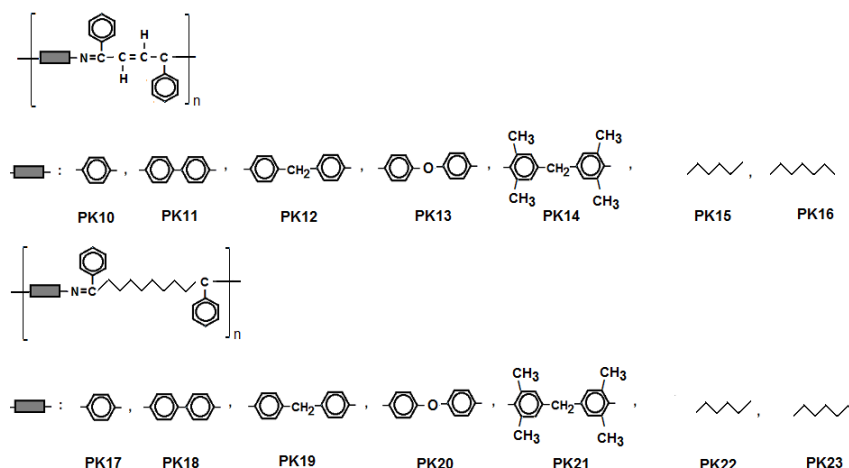
** wiązanie pomiędzy atomem węgla grupy iminowej i atomem węgla pierścienia benzenowego w łańcuchu głównym

*** wiązanie pomiędzy atomem węgla grupy iminowej i atomem węgla bocznego pierścienia benzenowego

Na podstawie otrzymanych wyników optymalizacji geometrii cząsteczek wysnułam hipotezę, że drugi pierścień benzenowy przyłączony do atomu azotu grupy iminowej bierze udział w sprzężeniu z grupą iminową. Potwierdziły to obliczenia optymalizacji geometrii, które wykazały, że w przypadku związku modelowego MK1 długość wiązania pomiędzy atomem węgla grupy iminowej a atomem węgla bocznego pierścienia benzenowego jest mniejsza niż długość wiązania pomiędzy atomem węgla grupy iminowej a atomem węgla pierścienia benzenowego w łańcuchu głównym. Dodatkowo, w ketiminie MK2 kąt skręcenia bocznego pierścienia benzenowego przyłączonego do atomu węgla grupy iminowej względem płaszczyzny tej grupy się zmniejszył, co poprawiło koniugację w kierunku tego pierścienia i tym samym zmniejszyło efekt indukcyjny grup metylowych w porównaniu do tego efektu obserwowanego dla analogicznych azometin.

2.2.3. Koniugacja w poliketiminach otrzymanym z 1,8-disebacoilobenzenu

W przypadku poliketiminy otrzymanej z diketonu: 1,8-disebacoilobenzenu (1,8-dibenzo-iloektan) a więc w przypadku gdy w łańcuchu polimerowym zamiast pierścienia benzenowego przyłączonego do atomów węgla grupy iminowej znajduje się grupa oktylowa, koniugacja w głównym łańcuchu ogranicza się do szeregu izolowanych układów: pierścień benzenowy w łańcuchu głównym/grupa N=C/pierścień benzenowy w łańcuchu bocznym (Rys. 6). Z optymalizacji geometrii, którą wykonałam dla związku modelowego MK3 wynika, że wiązanie C=N jest krótsze, zaś wiązanie C-N= dłuższe niż w związku modelowym MK1 (Tab. 4). Ponadto większe kąty skręcenia A, A', C i C' powodują zmniejszenie koniugacji w stosunku do ketiminy MK1. Pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy iminowej występuje w tym wypadku przy 1620 cm^{-1} a więc przy liczbie falowej o 7 cm^{-1} niższej niż ma to miejsce dla N-benzylidenoaniliny, która zawiera podobną długość układu sprzężonego. Lepsza koniugacja w związku modelowym MK3 i polimerze PK17 (Rys. 6) spowodowana jest dodatnim efektem indukcyjnym grupy oktylowej.



Rys. 6. Struktury chemiczne badanych poliketimin otrzymanych z *trans*-1,2-dibenzoiloetyleny i z 1,8-disebacoilobenzenu

Modyfikacje pierścienia benzenowego pochodzącego od diaminy powodują w tym wypadku analogiczne, choć słabsze zmiany w koniugacji niż w poliketiminach otrzymanych z aldehydu tereftalowego (PK1, PK2, PK3, PK4 i PK8). Wprowadzenie grupy alkilowej zamiast pierścienia benzenowego przyłączonego do atomów azotu (PK22 i PK23) powoduje silniejszą redukcję koniugacji niż obserwowana dla prostych zasad Schiffa z pierścieniem benzenowym przyłączonym do atomu węgla grupy iminowej. Pasma pochodzące od drgań grupy iminowej dla polimerów PK22 i PK23 występuje przy 1650 cm^{-1} .

2.2.4. Koniugacja w poliketimach otrzymanym z *trans*-1,2-dibenzoiloetyleny.

Natomiast w przypadku poliketimin otrzymanych z diketonu *trans*-1,2-dibenzoiloetyleny (Rys. 6) wykazałam, że grupa etylenowa występująca zamiast pierścienia benzenowego poprawia koniugację w poliketiminie otrzymanej w reakcji polikondensacji tego diketonu z dianiliną (PK10). Pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy C=N pojawiło się w widmie tej poliketiminy przy liczbie falowej o 6 cm^{-1} niższej niż dla analogicznej poliketiminy PK1. Z obliczeń optymalizacji geometrii (Tab. 4), którą wykonałam dla związku modelowego tej poliketiminy (MK4) wynika, że wiązanie C=N jest dłuższe, zaś wiązanie C-N= krótsze niż w związku modelowym MK1. Koniugację poprawiają także mniejsze kąty skręcenia A i A'. Natomiast kąty skręcenia C i C' są niemal identyczne jak w ketiminie MK1. Obserwowana poprawa koniugacji w poliketiminie PK20 dotyczy, więc łańcucha głównego.

Podobną różnicę, pomiędzy polimerami obu tych serii, w położeniu pasma pochodzącego od drgań grupy iminowej (7 cm^{-1}) wykazują poliketiminy z grupą bifenyłową przyłączoną do atomów azotu (PK11 i PK2). Jednakże dalsze modyfikacje tych pierścieni poprzez wprowadzenie mostka tlenowego (PK13) lub grupy metylenowej (PK12) pomiędzy nimi powoduje, że różnice te zanikają. Dotyczy to także podstawienia pierścieni benzenowych grupami metylowymi w pozycjach orto w stosunku do atomu azotu (PK14).

*Ogólnie można stwierdzić, że poliketiminy wykazują lepszą koniugację grupy iminowej z pierścieniami benzenowymi niż poliazometiny o analogicznych strukturach chemicznych. Ponadto im lepsza koniugacja w poliketiminach otrzymanych z 1,4-diaminobenzenu i różnych diketonów, tym większe zmiany powoduje modyfikacja pierścienia benzenowego pochodzącego od diamininy. W przypadku poliketimin otrzymanych w reakcji *trans*-1,2-dibenzoiloetyleny z alifatycznymi diaminami koniugacja jest porównywalna do tej, jaka występuje dla N-benzylidenoaniliny.*

3. Wpływ protonowania poliimin na efekt koniugacji grupy iminowej z pierścieniem aromatycznym

Zmiany właściwości fotooptycznych i przewodzących poliimin można uzyskać także poprzez ich protonowanie. Jako czynniki kompleksujące stosuje się m.in. metale, ich sole, kwasy, alkohole lub chlorowce [23-26]. W naszych badaniach, jako czynniki kompleksujące zastosowaliśmy kwasy sulfonowe, fenole, alkohole i chlorowcowane pochodne węglowodorów alifatycznych [2, 29, 33, 46-49].

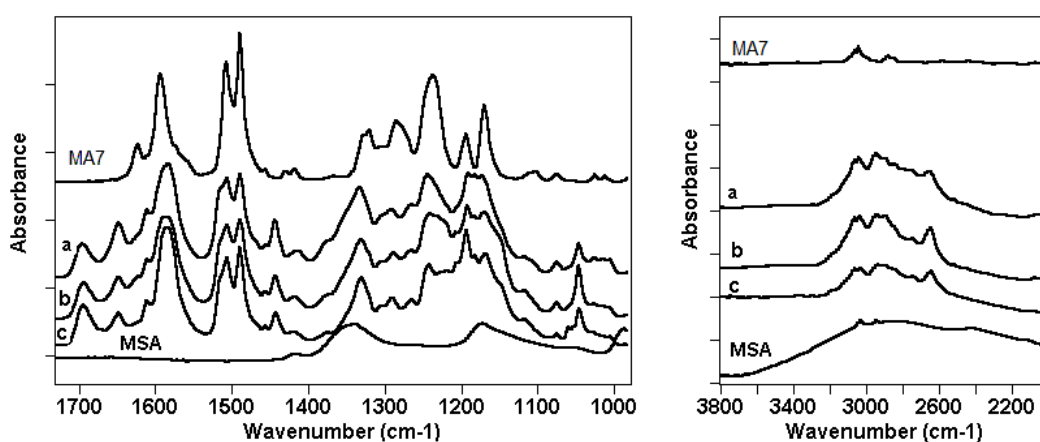
3.1. Protonowanie poliazometin [H4, H5, H6]

Do badań wpływu protonowania na efekt koniugacji grupy iminowej i pierścienia benzenowego wybrałam poliazometiny otrzymane z 4,4'-diformyltrifenylaminy PA10, PA11, PA13, różniące się strukturą układu pierścieni aromatycznych pochodzących od diaminy oraz PA24 i PA25 zawierające dodatkowo grupy metylowe podstawione do pierścienia benzenowego w obu pozycjach *orto* względem atomu azotu. Tak podstawione grupy metylowe mogą utrudniać protonowanie. Jako czynniki protonujące poliazometiny wybrano kwas metanosulfonowy (MSA) i p-chlorofenol (p-CP), a więc związki różniące się kwasowością i wielkością cząsteczki.

3.1.1. Protonowanie kwasem metanosulfonowym

W pierwszej kolejności wykonałam badania protonowania związku modelowego MA7, odpowiadającego poliazometinie PA11. Pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy C=N w tym wypadku występuje przy 1622 cm^{-1} . Po dodaniu MSA w stosunku molowym 1:1 pasmo to znacznie obniża swą intensywność (Rys. 7) i równocześnie pojawia się nowe pasmo przy 1646 cm^{-1} , a więc przy wyższej liczbie falowej. Protonowanie azometiny kwasem MSA spowodowało w tym przypadku zmniejszenie efektu sprzężenia grupy iminowej z pierścieniem benzenowym. Także różnice obserwowane dla pasm charakterystycznych dla drgań pierścienia benzenowego mogą wynikać ze zmiany efektu koniugacji. Po dodaniu MSA do MA7 w widmie FTIR pojawiają się dodatkowe pasma w zakresie drgań rozciągających pierścienia benzenowego przy: 1610 , 1580 i 1513 cm^{-1} (Rys. 7) a w zakresie drgań deformacyjnych pierścienia (1300 - 1100 cm^{-1}) zmieniają się intensywności pasm. Występowanie oddziaływań pomiędzy atomem wodoru grupy kwasowej MSA a wolną parą elektronową atomu azotu MA7 potwierdza pojawienie się pasma przy 2642 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy N^+H (Rys. 7). Równocześnie

obserwuje się przesunięcia pasm występujących w widmie MSA. W zakresie $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy kwasowej OH, w widmie czystego MSA obserwuje się szerokie pasmo nakładające się na pasma pochodzące od grupy metylowej CH_3 . Po dodaniu MSA do azometyny kształt pasma się zmienia i pasma pochodzące od grup metylowych stają się widoczne.



Rys. 7. Widma FTIR azometyny MA7 oraz jej mieszanin z MSA w stosunku molowym 1:1(a), 1:2 (b), 1:3 (c) i MSA w zakresie $1720\text{--}980$ oraz $3800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$

Zmienia się także kształt pasma w zakresie $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 7), odpowiadające drganiom rozciągającym grupy S=O . W widmie MSA występuje w tym zakresie szerokie pasmo przy 1170 cm^{-1} . Po zmieszaniu z azometiną pojawia się dodatkowo pasmo przy 1182 cm^{-1} . Dodawanie MSA w stosunkach molowych 1:2 i 1:3 nie spowodowało dalszych, znaczących zmian w całym zakresie widma FTIR.

Podczas protonowania azometyny MA7 kwasem MSA nie zaobserwowałam żadnych zmian pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy Ph-N , co oznacza, że trójpodstawiony azot tryfenyloaminy nie ulega protonowaniu. Natomiast słabe pasmo pojawiające się po dodaniu MSA przy 1695 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań rozciągających aldehydowej grupy C=O oznacza, że podczas protonowania azometyny zaszła także w niewielkim stopniu hydroliza, spowodowana obecnością niewielkich ilości wody w MSA.

W przypadku poliazometyny PA11 obserwowałam identyczne zmiany w widmie po dodaniu MSA jak opisane dla związku modelowego MA7.

Do dalszych badań wybrałam poliazmetinę zawierającą w łańcuchu głównym grupę bifenyłową przyłączoną do atomów azotu (PA10) oraz polimer o analogicznej strukturze zawierający dodatkowo grupy metylowe podstawione do pierścienia benzenowego

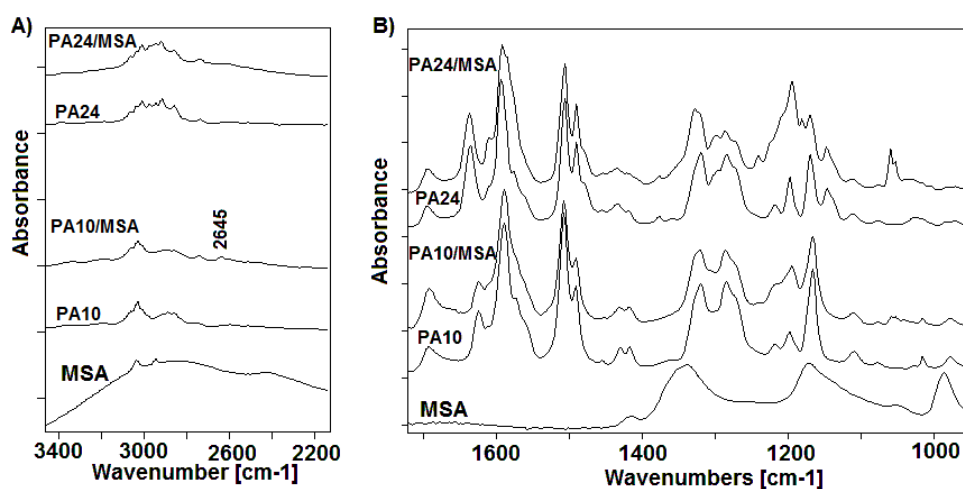
w pozycjach orto względem atomu azotu (PA24). W przypadku obu polimerów zmiany obserwowane w ich widmach po dodaniu MSA są mniej widoczne niż dla poliazometyny PA11 i jej związku modelowego MA7 (Rys. 8). Aby rozdzielić nakładające się pasma zastosowałam metodę dopasowania krzywej w zakresie $1716\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$. Z uzyskanych obliczeń wynika (Tab. 5), że po dodaniu MSA zmniejszyła się powierzchnia pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy C=N przy 1621 cm^{-1} a równocześnie pojawiło się pasmo przy 1662 cm^{-1} a więc przy wyższej liczbie falowej, co wskazuje na pogorszenia efektu koniugacji.

Tabela 5. Wyniki dopasowania krzywej obliczone dla widm FTIR polimerów PA10 i PA24 oraz ich mieszanin z MSA w zakresie $1716\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$

Pasma	PA10				PA24			
	polimer		po dodaniu MSA		polimer		po dodaniu MSA	
	$\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	pow.	$\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	pow.	$\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	pow.	$\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	pow.
$\nu\text{ C=O}$	1693	1.14	1692	3.43	1695	1.10	1694	1.27
$\nu\text{ C=O}$	1672	3.38	1677	0.86	1678	2.55	1676	3.26
$\nu\text{ C=N}^+$			1662	2.71	1635	6.70	1638	6.28
$\nu\text{ C=N}$	1625	4.24	1625	3.11				
$\nu\text{ Ph}$	1608	1.61	1609	1.44	1608	3.33	1610	2.17
$\nu\text{ Ph}$					1593	8.36	1593	9.66
$\nu\text{ Ph}$	1589	13.68	1589	13.25	1585	0.94	1584	4.05
$\nu\text{ Ph}$	1572	1.09	1573	1.94	1575	3.36	1576	4.06
$\nu\text{ Ph}$	1561	2.93	1563	2.45	1562	1.30	1563	1.35

Pow. – powierzchnia

Zmiany powierzchni pasm odpowiadających drganiom rozciągającym pierścienia benzenowego były minimalne. W widmie poliazometyny po protonowaniu pojawiło się też słabe pasmo przy 2645 cm^{-1} potwierdzające powstanie grupy NH^+ .



Rys. 8. Widma FTIR polimerów PA10 i PA24 oraz ich mieszanin z MSA

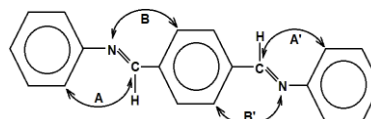
W przypadku poliazometyny PA24 zawierającej pierścień benzenowy podstawiony grupami metylowymi w pozycjach orto względem atomu azotu, po dodaniu MSA nie obserwuje się żadnych zmian w zakresie 2800-2500 cm^{-1} , a więc grupa NH^+ nie powstała. Powierzchnia pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy $\text{C}=\text{N}$ się nie zmieniła (Tab. 5), choć pasmo przesunęło się nieco z 1635 cm^{-1} do 1638 cm^{-1} . Zaobserwowałam także stosunkowo duże zmiany w zakresie drgań rozciągających grupy fenyłowej i w zakresie charakterystycznym dla drgań grupy SO_3 . Z porównania wyników protonowania dla obu polimerów wynika, że charakter oddziaływań w obu przypadkach jest inny.

Podobne różnice zachodzące podczas protonowania MSA obserwowałam dla analogicznych poliazometin PA13 i PA25, zawierających, zamiast grupy bifenyłowej, difenylometan przyłączony do atomów azotu. W tym przypadku protonowanie niepodstawionej poliazometyny PA13 także powoduje zmniejszenie intensywności pasma przy 1622 cm^{-1} z równoczesnym pojawieniem się pasm przy 1660 i 2630 cm^{-1} oraz zmian w zakresie drgań grupy SO_3 . Zmiany te związane są z oddziaływaniami $\text{N} \cdots \text{H}$ i utworzeniem grupy $\text{C}=\text{NH}^+$. Protonowanie poliazometyny PA25 powoduje znacznie większe zmiany w zakresach pochodzących od drgań pierścienia benzenowego i grupy SO_3 , natomiast brak jest zmian w zakresie drgań rozciągających grupy iminowej. Nie pojawiło się też pasmo wskazujące na obecność grupy NH^+ .

Tabela 6. Wyniki optymalizacji geometrii obliczone dla cząsteczek MA1 i MA2 i po ich protonowaniu

Model	$\text{l C}=\text{N}$ [Å]	$\text{l C}-\text{N}=\text{}$	$\text{l}=\text{CH}-\text{C}$	Kąty A i A' [°]	Kąty B i B' [°]	Odległość $\text{N} \cdots \text{H}$ [Å]
MA1	1.2916 1.2916	1.4122 1.4124	1.4697 1.4697	34.05 -34.86	5.63 -8.62	
MA1+ H^+	1.3793 1.3794	1.3997 1.3998	1.3683 1.3693	24.61 -24.98	-1.33 1.34	0.9961 0.9961
MA1+HCl	1.2916 1.2916	1.4120 1.4119	1.4695 1.4695	34.36 -33.87	4.43 0.01	2.5558 2.5553
MA1+2MSA	1.2924 1.2929	1.4153 1.4154	1.4688 1.4687	39.06 -38.59	-14.58 15.32	2.5855 2.5822
MA1+2p-CP	1.2919 1.2916	1.4120 1.4124	1.4695 1.4695	-36.57 34.48	-0.85 -3.79	2.5702 2.5916
MA4	1.2900 1.2900	1.4132 1.4132	1.4709 1.4709	51.32 -51.61	7.52 -9.83	
MA4+2MSA	1.2893 1.2899	1.4136 1.4135	1.4711 1.4708	53.45 50.69	7.08 -14.87	3.2688 2.9750
MA4+2p-CP	1.2902 1.2905	1.4132 1.4130	1.4708 1.4706	32.06 -33.10	5.61 -7.38	2.6957 2.6435

gdzie:



l – długość wiązania, kąty A1, A2, B1 i B2 jak na rysunku:

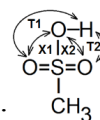
Aby wyjaśnić różne zachowanie poliazometin podczas protonowania MSA przeprowadziłam optymalizację geometrii dla układów MA1/MSA i MA4/MSA a wyniki porównałam z wynikami otrzymanymi dla związków modelowych MA1 i MA4 (Tab. 6).

W pierwszej kolejności obliczenia przeprowadziłam przy założeniu, że tylko proton oddziałuje z azometiną oraz dla HCl, jako czynnika protonującego. Uzyskane wyniki wskazują, że w obu przypadkach długości wiązania C=N uległy skróceniu, natomiast wydłużyły się wiązania =N-C i =C-C. Równocześnie nastąpiło zmniejszenie kątów skręcenia. A zatem w przypadku protonowania kwasem HCl, ma miejsce zwiększenie efektu koniugacji grupy iminowej z pierścieniem aromatycznym, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [50]. Zmiany te były wyraźniejsze, gdy w obliczeniach uwzględniłam tylko proton, jako czynnik protonujący.

W przypadku układu MA1/MSA wyniki optymalizacji geometrii pokazały, że co prawda w stosunku do MA1 długość wiązania C=N nieco się zwiększyła, lecz kąty skręcenia a zwłaszcza kąty B i B' zwiększyły się znacząco, co potwierdza zmniejszenie efektu koniugacji. Różnice geometrii występują także dla cząsteczki MSA (Tab. 7). W układzie MA1/MSA wiązania S=O i O-H wydłużyły się a wiązanie S-OH się skróciło. Potwierdza to istnienie oddziaływań pomiędzy atomem wodoru MSA a atomem azotu azometiny.

Tabela 7. Wyniki optymalizacji geometrii obliczone dla cząsteczki MSA przed i po protonowaniu azometiny MA1

	l S=O [Å]	l S=O [Å]	l S-OH [Å]	l O-H [Å]	Kąt T1 [°]	Kąt T2 [°]	Kąt X1 [°]	Kąt X2 [°]
MSA	1.3775	1.3775	1.6577	0.9531				
MA1/ MSA	1.3801 1.3808	1.3802 1.3795	1.6483 1.6488	0.9568 0.9571	-61.14 67.86	52.33 -76.24	105.74 106.27	105.68 104.95
MA4/ MSA	1.3835 1.3778	1.3803 1.3794	1.6490 1.6493	0.9599 0.9584	-46,92 81.84	1.13 129.46	106.52 102.76	105.26 105.92



gdzie: l – długość wiązań, kąty T1, T2, X1 i X2 jak na rysunku:

Wyniki optymalizacji geometrii otrzymane dla układu MA4/MSA wskazują na znacznie mniejsze różnice w stosunku do uzyskanych dla MA4. Wiązanie C=N skróciło się nieznacznie a kąty skręcenia się zwiększyły. Stosunkowo duża odległość (większa niż w układzie MA1/MSA) pomiędzy atomem wodoru grupy kwasowej MSA a atomem azotu grupy iminowej MA4 znacznie osłabiła oddziaływanie N--H w stosunku do układu MA1/MSA. Z drugiej strony obliczone dla układu MA4/MSA długości wiązań S=O i O-H w cząsteczce

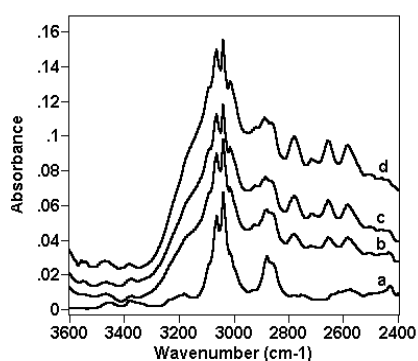
MSA są większe a S-OH mniejsze, niż dla układu MA1/MSA. Także różnice pomiędzy kątami skręcenia w układzie związek modelowy/MSA a MSA są większe dla układu MA4/MSA niż MA1/MSA. Oznacza to, że pomimo słabszych oddziaływań N--H, grupy SO_3 oddziałują z pierścieniami benzenowymi, zmieniając ich ułożenie przestrzenne.

Wyniki optymalizacji geometrii dla układów MA1/MSA i MA4/MSA wskazują, że po dodaniu MSA koniugacja w analizowanych polimerach zmniejsza się nie tylko w wyniku oddziaływań N--H, lecz także w wyniku zmian uporządkowania przestrzennego łańcuchów polimerowych na skutek oddziaływań grupy SO_3 z pierścieniami benzenowymi.

3.1.2. Protonowanie p-chlorofenolem

Zmiany, które obserwowałam w widmie FTIR w przypadku protonowania p-CP są bardzo podobne dla wszystkich analizowanych polimerów i związku modelowego. Po dodaniu p-CP do polimeru lub związku modelowego pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=N przesuwa się nieznacznie w stronę niższych liczb falowych, a więc w przeciwnym kierunku niż ma to miejsce w przypadku protonowania MSA. Wskazuje to, że efekt protonowania p-CP jest podobny jak w przypadku tworzenia się wiązań wodorowych. Dodawanie większych ilości p-CP (w stosunku molowym do azometyny MA7 jak 2:1 i 3:1) zwiększa intensywność tego pasma.

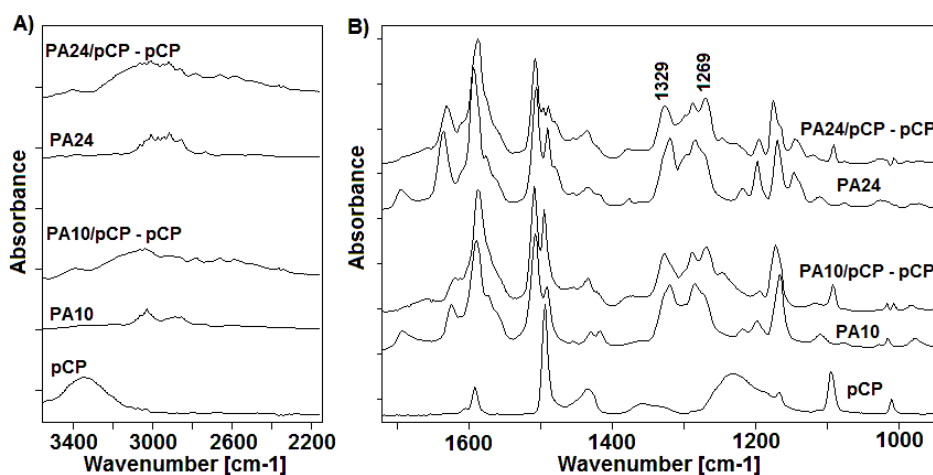
Istnienie oddziaływań azometyny z p-CP potwierdza pojawienie się szeregu pasm w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy N^+H , np. dla związku modelowego MA7 przy 2782, 2657 i 2586 cm^{-1} (Rys. 9) a także zmiany w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy hydroksylowej p-CP.



Rys. 9. Widma FTIR azometyny MA7 (a) oraz jej mieszanin z pCP w stosunku molowym 1:1 (b), 1:2 (c), 1:3 (d) w zakresie 3600-2400 cm^{-1} uzyskane po odjęciu widma p-CP

W widmie FTIR p-CP obserwowałam szerokie pasmo z maksimum przy 3343 cm^{-1} i z garbem przy 3545 cm^{-1} , które można zinterpretować odpowiednio, jako pasma pochodzące od zasocjowanych (na skutek międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu OH--Cl lub OH--OH) i wolnych grup hydroksylowych [52]. Po zmieszaniu z azometiną kształt tego pasma się zmienił. Po odjęciu widma p-CP w tym zakresie obserwuje się garb przy około 3170 cm^{-1} , który zwiększa swą intensywność w miarę dodawania większych ilości p-CP. Ponadto zmiany obserwowałam także w zakresach charakterystycznych dla drgań pierścienia benzenowego. Podobnie jak dla MSA nie stwierdzono oddziaływań p-CP z trójpodstawionym atomem azotu.

Analogiczne zmiany po dodaniu p-CP obserwuje się w widmach polimerów. Co więcej, w przeciwieństwie do protonowania MSA, identyczne zmiany obserwuje się także w przypadku poliazometin z pierścieniami benzenowymi podstawionymi grupami metylowymi w pozycjach orto (w stosunku do atomu azotu). Zmiany te dotyczą zarówno pasm absorpcyjnych poliazometin jak i p-CP i świadczą o obecności mieszaninie po protonowaniu grup $\text{C}=\text{N}^+$ i NH^+ (Rys. 10). Stosunkowo silny wzrost intensywności pasm przy 1269 and 1329 cm^{-1} charakterystycznych dla drgań deformacyjnych C-H pierścienia benzenowego potwierdzają oddziaływania poliazometin z p-CP. Wynika stąd, że grupy metylowe nie utrudniają w tym przypadku protonowania.



Rys. 10. Widma FTIR poliazometiny PA10 i PA24 przed i po dodaniu p-CP w stosunku molowym 1:2 uzyskane po odjęciu widma p-CP

Celem wyjaśnienia zmian występujących w widmie FTIR poliazometin po ich protonowaniu p-CP wykonałam optymalizację geometrii dla układu MA1/p-CP i MA4/p-CP. Optymalizacja wykazała, że nieznacznie zwiększyła się długość wiązania $\text{C}=\text{N}$ a długości wiązań $=\text{C}-\text{N}$ i $\text{N}-$

C= zmniejszyły się w stosunku do związku modelowego przed protonowaniem (Tab. 6). Przede wszystkim jednak zmniejszyły się kąty skręcenia, zwłaszcza kąty B i B'. Powoduje to wzrost koniugacji. W przypadku układu MA4/p-CP zmiany długości analizowanych wiązań i kątów w porównaniu do MA4 są mniejsze, co może być spowodowane większą odległością pomiędzy atomem wodoru hydroksylowej grupy p-CP i atomem azotu iminy. Jednakże i w tym przypadku wyniki optymalizacji geometrii potwierdzają wzrost koniugacji grupy iminowej z pierścieniem benzenowym po dodaniu p-CP.

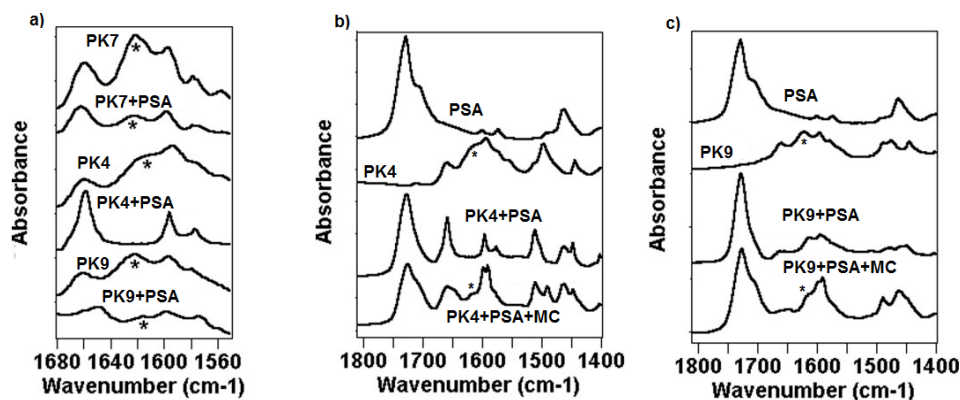
Protonowanie p-CP powoduje wzrost koniugacji, także w przypadku polimerów z grupami metylowymi podstawionymi do pierścieni benzenowych w obu pozycjach orto w stosunku do atomu azotu. Nie stwierdzono oddziaływań między pierścieniami benzenowymi poliminy i p-CP.

3.2. Wpływ protonowania poliketimin na koniugację grupy iminowej z pierścieniem benzenowym

3.2.1. Protonowanie poliketimin otrzymanych na bazie dibenzoilobenzenu [H7]

Do badań wpływu protonowania na koniugację grupy iminowej i pierścienia benzenowego wybrałam poliketiminę PK4, PK7 i PK9. Jako czynnik protonujący zastosowano ester 1,2-(dietyloheksyloxy) kwasu 4-sulfoftalowego (PSA). Ten dwufunkcyjny związek tworzy z poliiminami sól, która po dodaniu wybranych fenoli, np. m-krezolu wykazuje zdolność do samoorganizacji, jak to zostało wykazane dla polianiliny [53-56]. Po dodaniu PSA do poliketiminy PK4 pasmo charakterystyczne dla drgań grupy iminowej C=N zanikło, natomiast w przypadku PK7 i PK9 silnie obniżyło swą intensywność (Rys. 11a). Poliketiminy PK7 i PK9 zawierają odpowiednio jedną i dwie grupy metylowe orto podstawione do pierścienia benzenowego w stosunku do atomu azotu, które utrudniają dostęp atomu wodoru cząsteczki PSA do atomu azotu. Dla wszystkich badanych polimerów obserwuje się równoczesny wzrost intensywności pasma przy 1660 cm^{-1} , przypisanego drganiom rozciągającym ketonowej grupy końcowej. Z obliczeń dopasowania krzywej wynika, że o ile w widmach polimerów przy tej liczbie falowej występuje jedno pasmo, to po dodaniu PSA otrzymałam 2 nakładające się na siebie pasma. Drugie pasmo, przy nieznacznie niższej liczbie falowej, przypisałam drganiom grupy $\text{C}=\text{N}^+$. Silne zmiany zaobserwowałam w zakresach charakterystycznych dla PSA. Najsilniejsze pasmo w widmie PSA występuje przy 1730 cm^{-1} z garbem przy 1700 cm^{-1} (Rys. 11b i c), które odpowiada drganiom rozciągającym, odpowiednio wolnej i zasocjowanej grupy estrowej C=O (na skutek wiązań wodorowych z wodorem grupy SO_3H). Po zmieszaniu z poliketiminą garb zanikł a maksimum pasma

przesunęło się do 1727 cm^{-1} . Brak zasocjowanych grup estrowych C=O jest następstwem zaangażowania się grup hydroksylowych grupy SO_3H w oddziaływania z grupą iminową. Potwierdza to zakres drgań rozciągających grupy hydroksylowej; dwa pasma obserwowane w PSA przy 3478 i 3403 cm^{-1} , odpowiednio dla wolnych i zasocjowanych grup po zmieszaniu z polimerami zanikły a pojawiło się jedno szerokie pasmo, co świadczy o zmianie dystrybucji wiązań wodorowych w PSA.



Rys. 11. Widma FTIR w zakresie $1680\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ poliketiminy PK4, PK7 i PK9 oraz ich mieszanin z PSA (a) oraz w zakresie $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ dla PK4 i mieszanin z PSA i PSA/MC (b) i PK9 i mieszanin z PSA i PSA/MC (c) (* - pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy C=N)

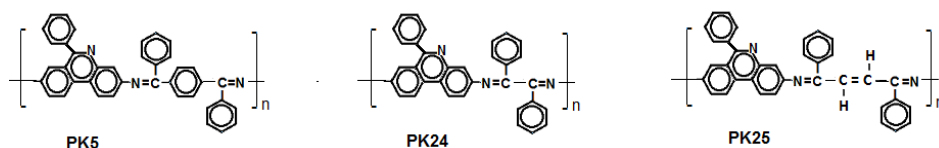
Polimery po pierwotnym protonowaniu przez PSA zostały dodatkowo protonowane m-krezolem (MC). Dodanie do kompleksu PK/PSA m-krezolu w stosunku molowym jak 1:2:2, spowodowało redukcję powyżej opisanych oddziaływań; w przypadku PK4 pojawił się wyraźny garb przy 1651 cm^{-1} a dla pozostałych pasmo przy 1660 cm^{-1} wyraźnie się poszerzyło. Wynika stąd, że grupy hydroksylowe obecne w MC, oddziałując z PSA, osłabiły wiązania wodorowe N--H obecne w kompleksie polimer/PSA. Pojawiający się w kompleksie PK/PSA/MC garb przy 1705 cm^{-1} potwierdza, że część grup estrowych C=O utworzyła wiązania wodorowe z atomem wodoru grupy hydroksylowej MC.

Tak, więc, protonowanie poliketimin 1.2-(di-etyloheksylowym) esterem kwasu sulfoftalowego powoduje analogiczne zmiany koniugacji, jak występujące w przypadku protonowania poli-azometin kwasami sulfonowymi, a więc zmniejsza efekt koniugacji. Po dodaniu m-krezolu na skutek oddziaływania grupy hydroksylowej MC z grupą estrową C=O PSA osłabiło się oddziaływanie pomiędzy atomem azotu poliketiminy a atomem wodoru grupy sulfoksyłowej PSA.

3.2.2. Protonowanie poliketimin otrzymanych z 3,8-diamino-6-fenylfenantrydyny [H8, H9]

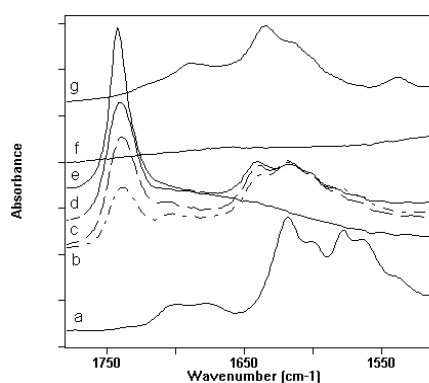
Jedną z modyfikacji poliketimin, jaką przeprowadzono w celu uzyskania materiałów emitujących światło o określonej długości fali, było wprowadzenie do łańcucha głównego

pierścienia fenantrydyny. W tym celu zsyntezowano odpowiednie poliketiminy w reakcji polikondensacji 3,8-diamino-6-fenylofenantrydyny z p-dibenzoilobenzenem (PK5), dibenzylem (PK24) i trans-1,2-dibenzoiloetylenem (PK25) (Rys. 12)



Rys. 12. Struktury chemiczne poliazometin zawierających 6-fenylofenantrydynę

Pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy C=N w tych polimerach zaobserwowałam odpowiednio przy 1608, 1610 i 1618 cm^{-1} . Pasmo to częściowo nakłada się na pasma pochodzące od drgań rozciągających pierścienia fenantrydyny. W celu rozdzielania poszczególnych pasm zastosowałam metodę dopasowania krzywej w zakresie 1650-1510 cm^{-1} . Do badań wpływu protonowania na koniugację grupy C=N z pierścieniem benzenowym, jako czynniki protonujące zastosowano kwas 10-kamforosulfonowy (CSA) i kwas metanosulfonowy (MSA). Z obliczeń dopasowania krzywej wynika, że w analizowanym zakresie widma występuje 6 pasm, spośród których 3 pasma przypisałam drganiom pierścienia aromatycznego fenantrydyny, 2 pasma drganiom rozciągającym pierścienia benzenowego i 1 pasmo drganiom rozciągającym grupy iminowej (Tab. 8). Po dodaniu CSA do poliketiminy PK25 w stosunku molowym 1:1 pojawiło się nowe pasmo przy 1641 cm^{-1} (Rys. 13), które świadczy o obecności grupy $\text{C}=\text{N}^+$. Ponadto, nieznacznie zmniejszyła się powierzchnia pasma grupy iminowej, natomiast znacznie bardziej zmniejszyła się powierzchnia pasm pochodzących od pierścienia fenantrydyny a pasmo przy 1625 cm^{-1} zanikło.



Rys. 13. Widma FTIR poliketiminy PK (a), mieszaniny PK25 z CSA w stosunku molowym 1:1 (b), 1:2 (c), 1:3 (d), CSA (e) MSA (f) i mieszaniny PK25 z MSA w stosunku molowym 1:3 ratio (g) w zakresie 1800-1500 cm^{-1}

Tabela 8. Wyniki dopasowania krzywej w zakresie $1650\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ dla PK5, PK24 i PK25 oraz PK25 protonowanego CSA, MSA, DSA, DA, DCA i DBr

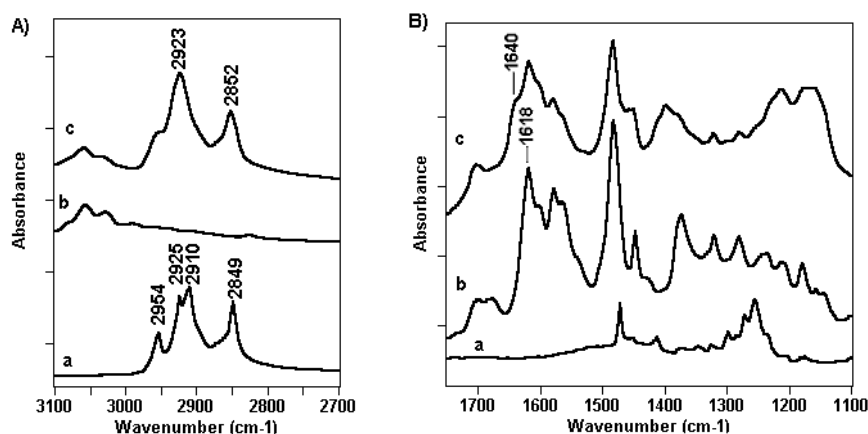
Sample	Powierzchnia pasm:													
	$\nu\text{ C=N}^+$		$\nu\text{ Phn}$		$\nu\text{ C=N}$		$\nu\text{ Ph}$		$\nu\text{ Ph}$		$\nu\text{ Phn}$		$\nu\text{ Phn}$	
	wv cm^{-1}	pow.	wv cm^{-1}	pow.	wv cm^{-1}	pow.	wv cm^{-1}	pow.	wv cm^{-1}	pow.	wv cm^{-1}	pow.	wv cm^{-1}	pow.
PK5			1625	4.59	1609	6.00	1594	6.45	1576	1.87	1557	7.66	1527	0.45
PK24			1626	6.97	1608	7.93	1593	2.58	1577	4.80	1558	5.68	1533	1.91
PK25			1625	2.57	1618	7.14	1599	6.96	1579	3.35	1562	7.05	1537	2.07
PK25+CSA 1:1	1641	4.18			1618	5.48	1599	3.48	1579	2.38	1563	0.66	1549	0.49
PK25+CSA 1:2	1641	6.19			1618	4.46	1600	3.14	1584	1.67	1564	0.65	1548	0.47
PK25+CSA 1:3	1640	7.15			1616	3.29	1600	1.53	1584	1.38	1566	0.36	1549	0.20
PK25+MSA 1:3	1636	10.41			1613	3.42	1599	0.85	1585	0.90	1566	0.06		
PK25+DSA	1640	2.51			1618	5.86	1599	3.12	1579	2.74	1564	0.89	1556	1.08
PK25+DA	1634	2.08			1618	6.79	1598	2.82	1579	1.68	1563	3.42	1539	0.52
PK25+DCA	1633	2.10			1618	6.71	1597	2.77	1579	1.89	1563	4.01	1540	0.34
PK25+DBr	1635	1.60			1618	7.12	1598	3.15	1578	1.69	1563	0.93	1556	1.69

pow. –powierzchnia, wv – liczba falowa, ν – drgania rozciągające, Phn – pierścień fenantrydyny, Ph – pierścień benzenowy.

Także po dodaniu następnych porcji CSA głównie zmniejszyły się powierzchnie pasm pochodzących od pierścienia fenantrydyny. Wynika stąd, że CSA oddziałuje głównie z atomem azotu fenantrydyny. W przypadku zastosowania MSA jako czynnika protonującego w stosunku molowym PK/MSA, jak 1:3 wszystkie pasma przypisane drganiom pierścienia fenantrydyny zanikły, co spowodowało znaczny wzrost powierzchni pasma pochodzącego od drgań grupy $C=N^+$, zwłaszcza w porównaniu z protonowaniem CSA. Powierzchnia pasma iminowego w obu wypadkach jest prawie taka sama. Wynika stąd, że w przypadku protonowania poliketimin, zawierających w łańcuchu głównym pierścień fenantrydyny, kwasem CSA i MSA, atom wodoru grupy kwasowej oddziałuje głównie z atomem azotu pierścienia fenantrydyny, a tylko w niewielkim stopniu z atomem azotu grupy iminowej. Silniejsze oddziaływania występują w przypadku MSA.

W następnej kolejności badano protonowanie poliketiminy PK25 stosując jako czynniki protonujące kwas dekanowy (DC), alkohol n-decyłowy (DA), n-decyłowy kwas sulfonowy (DSA) i 1,10-dibromodekan (DBr) a więc związki chemiczne różniące się momentem dipolowym, zawierające stosunkowo długi łańcuch alifatyczny. Z analizy wyników uzyskanych z dopasowania krzywej (Tab.8) wynika, że po dodaniu czynnika protonującego pojawiło się nowe pasmo w zakresie $1640-1633\text{ cm}^{-1}$ a zmniejszają się powierzchnie pasm odpowiadających drganiom pierścienia fenantrydyny i w dużo mniejszym stopniu pasmo odpowiadające drganiom grupy iminowej. Zatem, podobnie jak w przypadku protonowania kwasami CSA i MSA, atom wodoru czynnika protonującego oddziałuje głównie z atomem azotu pierścienia fenantrydyny. Jednakże największe zmiany, porównywalne z uzyskanymi przy protonowaniu za pomocą CSA, obserwuje się dla DSA (Rys. 14B). W tym też przypadku pasmo świadczące o obecności grupy $C=N^+$ pojawia się przy 1640 cm^{-1} a więc jest najdalej przesunięte w stosunku do pasma pochodzącego od niesprotonowanej grupy $C=N$, spośród pasm pochodzących od grupy $C=N^+$ w analizowanych kompleksach PK25/czynnik protonujący. Najmniejsze zmiany obserwowałam dla DBr.

Z otrzymanych rezultatów wynika, że im większa kwasowość czynnika protonującego tym większe oddziaływania występują pomiędzy grupą $C=N$ pierścienia fenantrydyny a czynnikiem protonującym.



Rys. 14. Widma FTIR DSA (a), poliketiminy P25 (b) i ich mieszaniny w stosunku molowym 1:1

Pewne zmiany zaobserwowałam także w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy CH_2 w łańcuchu alifatycznym czynnika protonującego (Rys. 14A). Z literatury wynika, że zakres ten jest czuły na konformacje i uporządkowanie łańcucha alifatycznego, np. polietylenu; zakres $2915\text{--}2918\text{ cm}^{-1}$ odpowiada asymetrycznym drganiom grupy metylenowej w konformacji „all-trans” a zakres $2924\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$ w konformacji „gauche” [57-58]. W zakresie charakterystycznym dla symetrycznych drgań grupy metylenowej pasmo ok. 2850 cm^{-1} odpowiada konformacji „gauche” zaś ok. 2875 cm^{-1} konformacji „all-trans”. Z analizy widm FTIR czynników protonujących wynika, że łańcuch alifatyczny w DCA występuje w konformacji „all-trans”, DA w konformacji „gauche”, natomiast w DSA i DBr występują oba te konformery. Po protonowaniu pasma odpowiadające konformacji „all-trans” zanikają i dla wszystkich analizowanych kompleksów w obu tych zakresach występują jedynie pasma charakterystyczne dla konformacji „gauche”.

Wykazałam, że w przypadku protonowania poliketimin, zawierających w łańcuchu głównym pierścień fenantrydyny, atom wodoru czynnika protonującego oddziałuje głównie z atomem azotu pierścienia fenantrydyny, a tylko w niewielkim stopniu z atomem azotu grupy iminowej. Ponadto, im większa kwasowość czynnika protonującego tym te oddziaływania są silniejsze. Protonowanie zmienia konformację łańcucha alifatycznego czynnika protonującego.

4. Wpływ temperatury na koniugację grupy iminowej z pierścieniem benzenowym

Jednym z powodów zainteresowania syntezą poliketimin jest ich stosunkowo wysoka stabilność termiczna, umożliwiającą zastosowanie otrzymanych z nich materiałów do pracy w wyższych temperaturach. Dlatego interesujące wydaje się zbadanie, w jakim stopniu podwyższenie temperatury wpływa na efekt koniugacji w poliiminach. Wygrzewanie polimerów może prowadzić do zmian konformacyjnych oraz zmian w uporządkowaniu łańcuchów polimerowych.

4.1. Wpływ izomerii *trans/cis* na koniugację w ketiminach (H3, H10)

Obecność podwójnego wiązania C=N w strukturze chemicznej poliimin i ich związków modelowych powoduje, że mogą one występować w postaci izomerów *trans* (*E*) i *cis* (*Z*). Obecność form izomerycznych *E-E* jak i *Z-Z* w ketiminie MK1 i MK2 dowiodły badania DSC oraz NMR. Dla ketiminy MK1 udało się rozdzielić te dwie formy izomeryczne. W widmach FTIR ketiminy MK1 zaobserwowałam szereg różnic pomiędzy formami *E-E* i *Z-Z*. Różnica w położeniu pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających grupy C=N wynosi jedynie 2 cm⁻¹; w przypadku formy *E-E* pasmo to pojawia się przy 1615 a dla *Z-Z* przy 1613 cm⁻¹. Większą różnicę, bo 6 cm⁻¹, obserwuje się dla drgań rozciągających grupy C-N. Stosunkowo duże przesunięcia występują dla drgań rozciągających i deformacyjnych pierścienia benzenowego, największe dla drgań deformacyjnych grupy C-H pierścieni aromatycznych.

Obie formy izomeryczne ketiminy MK1 poddałam wygrzewaniu do temperatury 250°C, rejestrując widma FTIR, co 10°C. W przypadku wygrzewania formy *Z-Z* ketiminy zmiany w widmie rozpoczęły się od 120°C i dotyczyły pasm odpowiadających drganiom deformacyjnym grupy C-H w pierścieniu aromatycznym (1320-1250 cm⁻¹). Zmiany położenia i kształtu pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających tej grupy (3100-3000 cm⁻¹) oraz pierścienia aromatycznego (1600-1400 cm⁻¹) obserwowano dopiero od 200°C. Natomiast stosunkowo słabe zmiany dotyczące pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy C=N i C-N występują od 220°C. Okazało się, że po schłodzeniu widoczne są tylko niewielkie zmiany w stosunku do widma otrzymanego w 250°C. Ponadto widmo to w całym zakresie jest identyczne z widmem zarejestrowanym dla formy *E-E* przed wygrzewaniem. Świadczy to o tym, że podczas wygrzewania nastąpiła inwersja formy *Z-Z* w formę izomeryczną *E-E*.

Podczas wygrzewania izomeru *E-E* ketiminy MK1 niewielkie zmiany w widmie są widoczne dopiero od 180°C a nieco większe w 220°C, powyżej temperatury topnienia tej próbki.

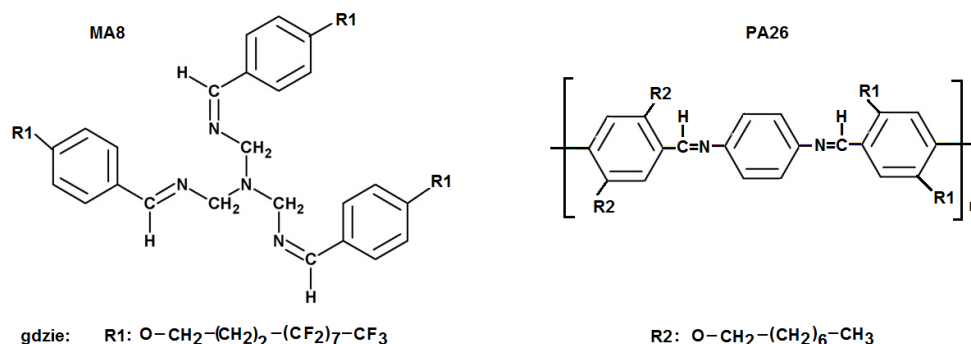
Widmo uzyskane po schłodzeniu różni się od widma zarejestrowanego w 20°C, ale także różni się od widma formy izomerycznej Z-Z. Dowodzi to, że przejście formy E-E w Z-Z nie zachodzi a zaobserwowane zmiany pod wpływem ogrzewania są następstwem zmiany uporządkowania w próbce po stopieniu.

Wyrzewanu poddano także ketiminę MK2, która stanowiła mieszaninę formy Z-Z i E-E. Nie stwierdzono zmian w położeniu pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=N. Zmiany obserwowane podczas wygrzewania przypominają w tym przypadku zmiany, obserwowane podczas wygrzewania formy Z-Z ketiminy MK1. Inwersja cis-trans w ketiminie MK2 jest ograniczona z powodu obecności podstawników metylowych pierścienia benzenowego w pozycji orto względem atomu azotu.

Izomeria trans/cis grupy iminowej w niewielkim stopniu zmienia koniugację tej grupy z pierścieniem benzenowym. Podczas wygrzewania ketimin następuje inwersja formy cis w trans. Nie zachodzi natomiast przejście formy trans w cis a zaobserwowane zmiany pod wpływem ogrzewania trans ketimin mogą być następstwem zmiany uporządkowania po stopieniu.

4.2. Wpływ porządkowania łańcucha poliazometin na koniugację grupy iminowej z pierścieniem benzenowym (H11)

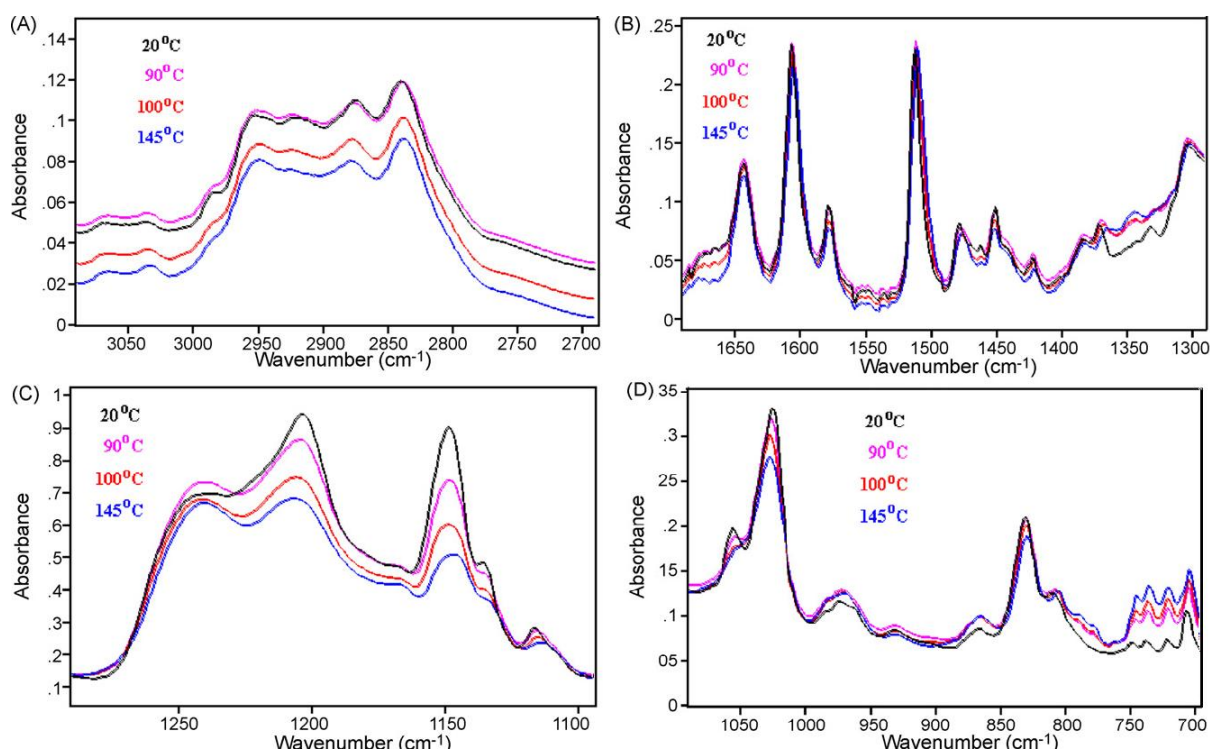
Wyrzewanie prowadzi także do zmiany uporządkowania łańcuchów polimerowych. Badania wpływu porządkowania łańcuchów na efekt koniugacji wykonałam dla kilku poliazometin i związków modelowych. Szczególnie interesujące wyniki uzyskałam w przypadku poliazometin, które obok właściwości przewodzących i fotoluminescencyjnych wykazywały dodatkowo właściwości ciekłokrystaliczne. Ponadto zsyntezowane ciekłokrystaliczne poliazometiny należały do grupy polimerów gwiazdzistych z centralnym rdzeniem w postaci tris(2-aminoetylo)aminy. Badania wykonałam między innymi dla związku modelowego MA8 (Rys. 15), zawierającego łańcuchy propoksyperfluorowe, jako grupy końcowe.



Rys. 15. Struktury chemiczne związku modelowego MA8 oraz poliazometiny PA26

Przeprowadzone wcześniej badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz mikroskopii optycznej wykazały obecność fazy smektycznej SmA w tym związku. Ponadto wykazano, że całkowita izotropizacja dla tego związku modelowego zachodzi w temperaturze 140°C. W związku z tym badania metodą FTIR przeprowadziłam w zakresie temperatur od 20 do 145°C.

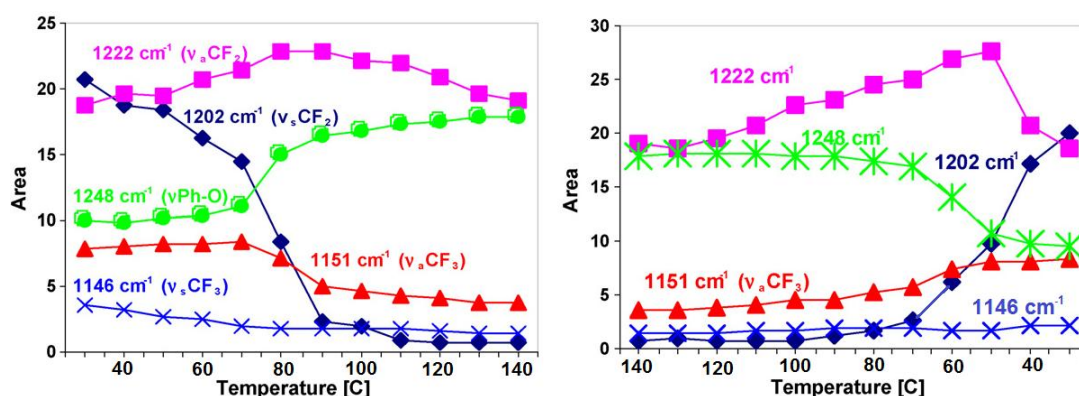
Z badań tych wynika, że największe zmiany w widmie wystąpiły podczas wygrzewania od 90 do 100°C oraz że zmiany te widoczne były głównie w zakresie widma od 1300-1100 cm⁻¹ (Rys. 16), który jest charakterystyczny dla drgań rozciągających grupy C-F₂, C-F₃, Ph-O oraz C=N i C-N. Ponadto nieznaczne zmiany zaobserwowałam w zakresie charakterystycznym dla drgań grupy CH₂; rozciągających (3000-2750 cm⁻¹) i deformacyjnych (1480-1350 cm⁻¹) oraz w przypadku pasm pochodzących od drgań pierścienia benzenowego; w zakresie właściwym dla drgań rozciągających (1607 i 1513 cm⁻¹) i deformacyjnych (744, 706 cm⁻¹) pasma zmniejszyły swą intensywność i przesunęły się nieco w stronę niższych liczb falowych. Nie obserwowano zmian w przypadku pasm pochodzących od drgań rozciągających C-H pierścienia benzenowego (3100-3000 cm⁻¹) a w zakresie drgań deformacyjnych tej grupy zaobserwowano jedynie niewielkie zmiany.



Rys. 16. Widma FTIR związku modelowego MA8 w temperaturze 20, 90, 100 i 145°C otrzymane podczas wygrzewania związku modelowego MA8

Stosunkowo większe zmiany można było zaobserwować w przypadku pasm pochodzących od drgań rozciągających alifatycznej grupy eterowej: pasmo przy 1026 cm^{-1} w widoczny sposób zmniejszyło swoją intensywność. Należy podkreślić, że nie stwierdziłam żadnych zmian w przypadku pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy $\text{C}=\text{N}$.

Jak nadmieniałam powyżej, największe zmiany w widmie wystąpiły w zakresie $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 16), charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy C-F_2 , C-F_3 , Ph-O oraz C-N= i C-N . Z uwagi na fakt, że pasma występujące w tym zakresie nakładały się na siebie, celem rozdzielenia tych pasm i dokonania szczegółowej analizy zmian w tym zakresie, zastosowałam metodę dopasowania krzywej, zwracając szczególną uwagę na zmianę powierzchni poszczególnych pasm podczas wygrzewania. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że podczas wygrzewania zmianie uległy głównie powierzchnie pasm pochodzących od drgań grupy C-F_2 , C-F_3 oraz Ph-O (Rys. 17). Szczególnie duże zmniejszenie powierzchni wystąpiło dla pasma odpowiadającego symetrycznym drganiom rozciągającym grupy CF_2 , zwłaszcza w przedziale temperatur $80\text{--}100^\circ\text{C}$. Powierzchnia pasma pochodzącego od asymetrycznych drgań tej grupy początkowo zwiększała się osiągając maksimum przy $80\text{--}90^\circ\text{C}$, po czym w miarę dalszego grzania zmniejszała się i w 140°C osiągnęła wartość identyczną z początkową. Natomiast powierzchnia pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy Ph-O zwiększyła się, głównie podczas wygrzewania od 70 do 90°C . Nie stwierdziłam natomiast żadnych zmian w przypadku pasm pochodzących od drgań rozciągających grupy C-N= i N-C .



Rys. 17. Zmiany powierzchni pasm w zakresie $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ podczas wygrzewania i chłodzenia związku modelowego MA8

Opisane powyżej zmiany w widmie okazały się odwracalne i po schłodzeniu do temperatury 20°C kształt widma okazał się identyczny jak przed wygrzewaniem a obliczone powierzchnie pasm osiągnęły wartości początkowe, chociaż w przypadku chłodzenia największe zmiany

w widmie były widoczne w nieco niższej temperaturze niż w przypadku wygrzewania. Podobnie jak podczas wygrzewania, w trakcie chłodzenia nie zaobserwowałam żadnych zmian położenia i kształtu pasma pochodzącego od drgań rozciągających iminowej grupy C=N. Wynika stąd, że podczas wygrzewania do 145°C a następnie chłodzenia do temperatury 20°C koniugacja pomiędzy grupą iminową i pierścieniem benzenowym nie uległa zmianie pomimo zmian uporządkowania łańcuchów perfluorowych.

Badania metodą FTIR pozwoliły więc ustalić przedział temperatur przejść fazowych Cr-SmA i SmA-Cr oraz pozwoliły stwierdzić, że podczas wygrzewania i chłodzenia zmienia się uporządkowanie głównie w łańcuchu perfluorowym oraz w mniejszym stopniu uporządkowanie grup alifatycznych i pierścienia benzenowego. Brak zmian pasm odpowiadających drganiom rozciągającym grupy iminowej (C=N oraz =N-C) dowodzi, że koniugacja grupy iminowej z pierścieniem benzenowym nie zmienia się wraz ze zmianą uporządkowania.

Do podobnych wniosków doprowadziły analogiczne badania wykonane dla poliazometin. Jako przykład mogą posłużyć badania poli(1,4-(2,5-bisoktyloksy-fenylenometylenonitrylo)-1,4-fenyleno-nitrylometylidyny)) (PA26), wykonane w ramach współpracy z Pracownią Materiałów Polimerowych dla Optoelektroniki i Optyki Nieliniowej kierowanej przez dr hab. Jana Weskę. Poliazometina ta zawierała łańcuchy alifatyczne (oktyloksylowe) podstawione do pierścienia benzenowego przyłączonego do atomów węgla (Rys. 15). Poliazometinę tą badałam metodą odbiciową FTIR (FTIR-ATR) w postaci cienkiej warstwy otrzymanej z roztworu w chloroformie metodą wirowania (ang. spin-coating) [59]. Okazało się, że podczas wygrzewania tej poliazometiny do temperatury 180°C nie zaobserwowałam żadnych zmian w widmie FTIR-ATR, co wskazuje to na amorficzność próbki otrzymanej tą metodą. Zmiany w widmie pojawiają się podczas chłodzenia (od temperatury 130°C) i dotyczą zmian kształtu i intensywności pasm odpowiadających drganiom rozciągającym pierścienia aromatycznego i grupy C-O. Ani podczas wygrzewania, ani w trakcie chłodzenia nie obserwuje się żadnych zmian położenia i kształtu pasma pochodzącego od drgań rozciągających iminowej grupy C=N. Oznacza to, że podczas wygrzewania do 180°C i chłodzenia do temperatury otoczenia koniugacja pomiędzy grupą iminową i pierścieniem benzenowym nie uległa zmianie, a zatem zostało zachowane przestrzenne ułożenie pierścienia benzenowego względem płaszczyzny wiązania C=N. Wynika więc stąd, że zmiany obserwowane podczas chłodzenia były związane ze zmianą uporządkowania pierścieni

benzenowych w poszczególnych łańcuchach polimerowych względem siebie. W przypadku P26 nie obserwuje się zmian pasm pochodzących od drgań bocznego łańcucha alifatycznego.

Wygrzewanie poliazometin i ich związków modelowych nie zmienia więc efektu koniugacji, pomimo zmiany uporządkowania pierścieni benzenowych w poszczególnych łańcuchach polimerowych względem siebie czy łańcucha bocznego.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań w oparciu o metodę FTIR, ustaliłam zależności pomiędzy budową chemiczną poliimin a koniugacją grupy iminowej z pierścieniem aromatycznym. Badania wykazały, że spośród badanych poliazometin najlepszą koniugację obserwuje się dla najprostszej poliazometiny zbudowanej naprzemiennie z grupy iminowej i pierścienia benzenowego. Zastąpienie pierścienia benzenowego przyłączonego do atomu azotu grupą bifenyłową znacznie zmniejsza efekt koniugacji w poliazometinie. Przyłączanie następnych pierścieni i grup ich łączących powoduje już znacznie mniejsze zmiany w koniugacji. Pierścienie skoniugowane, jak pierścień naftalenowy przyłączony do atomów azotu w pozycji 1,5 czy pierścień fluorenowy, również obniżają efekt koniugacji. Grupy alifatyczne podstawione w pozycji *orto* do pierścienia benzenowego w stosunku do atomu azotu, szczególnie silne zmniejszają koniugację, zwłaszcza w przypadku podstawienia obu pozycji *orto*. Optymalizacja geometryczna związków modelowych tych polimerów wykazała stosunkowo duże skrócenie pierścieni benzenowych w stosunku do płaszczyzny wiązania iminowego. W oparciu o przeprowadzone obliczenia wykazałam obecność oddziaływań pomiędzy atomem azotu grupy iminowej a atomem wodoru grupy alkilowej w tych poliazometinach. Trifenyloamina przyłączona do atomów węgla grupy iminowej wpływa na zmianę koniugacji tak samo jak grupa bifenyłowa czy difenyloeterowa przyłączona do atomów azotu. Modyfikacja struktury chemicznej poliazometin zawierających trifenyloaminę powoduje analogiczne, chociaż mniejsze, zmiany koniugacji jak w przypadku modyfikacji poliazometin z pierścieniem benzenowym zamiast trifenyloaminy.

Generalnie, polimery wykazują nieco lepszą koniugację niż analogiczne związki modelowe. Także różnice w koniugacji w zależności od budowy strukturalnej użytej w reakcji polikondensacji diamin są mniejsze w przypadku polimerów.

Poliketiminy wykazują lepszą koniugację grupy iminowej z pierścieniem benzenowym niż poliazometiny o analogicznych strukturach chemicznych. Optymalizacja geometrii wykazała, że drugi pierścień benzenowy podstawiony do atomu węgla grupy iminowej także bierze udział w sprzężeniu z grupą iminową. Zastąpienie pierścienia benzenowego przyłączonego do atomów węgla grupą etylenową powoduje polepszenie koniugacji. Dalsza modyfikacja pierścienia pochodzącego od diamin powoduje jednak większe różnice w koniugacji. W przypadku poliketimin otrzymanych w reakcji *trans*-1,2-dibenzoiloetyleny z alifatycznymi diaminami koniugacja jest porównywalna do tej jaka występuje dla *N*-benzylidenoaniliny. Dla poliketimin otrzymanych z 1,4-diaminobenzenu i różnych diketonów, wykazałam, że im lepsza koniugacja, tym większe zmiany powoduje modyfikacja pierścienia benzenowego

pochodzącego od diaminy. Poliketiminy, zawierające podstawiony grupami metylowymi pierścień benzenowy w pozycjach *orto* względem atomu azotu, wykazują porównywalną koniugację. Wpływ grupy metylowej jest mniejszy dla poliketimin niż dla poliazometin.

Przeprowadzone badania protonowania poliazometin wykazały, że zastosowanie, jako czynnika protonującego kwasu metanosulfonowego powoduje zmniejszenie efektu sprzężenia grupy iminowej z pierścieniem benzenowym. Wyniki optymalizacji geometrii dla układów: związek modelowy/MSA sugerują, że w tym przypadku koniugacja w analizowanych polimerach zmniejsza się nie tylko w wyniku oddziaływań N–H, lecz także zmian uporządkowania przestrzennego łańcuchów polimerowych na skutek oddziaływań grupy SO₃ z pierścieniami benzenowymi.

Protonowanie p-chlorofenolem powoduje wzrost koniugacji, także w przypadku polimerów z grupami metylowymi podstawionymi w obu pozycjach *orto* w stosunku do atomu azotu. Nie stwierdziłam oddziaływań między pierścieniami benzenowymi poliminy i p-CP.

Nie stwierdziłam oddziaływań MSA i p-CP z atomem azotu trifenyloaminy.

Protonowanie poliketimin 1.2-(di-etyloheksylowym) esterem kwasu sulfoftalowego powoduje analogiczne zmiany koniugacji, jak występujące w przypadku protonowania poliazometin kwasami sulfonowymi, a więc zmniejsza efekt koniugacji. Po dodaniu m-krezolu na skutek oddziaływania grupy hydroksylowej MC z grupą estrową PSA osłabiły się oddziaływania pomiędzy atomem azotu poliketiminy a atomem wodoru grupy sulfoksyłowej PSA. Spowodowało to częściową poprawę efektu koniugacji.

W przypadku protonowania poliketimin, zawierających w łańcuchu głównym pierścień fenantrydyny, atom wodoru czynnika protonującego oddziałuje głównie z atomem azotu pierścienia fenantrydyny, a tylko w niewielkim stopniu z atomem azotu grupy iminowej. Oddziaływania są silniejsze im większa jest kwasowość czynnika protonującego. Podczas protonowania poliketimin zachodzi zmiana konformacji łańcucha alifatycznego czynnika protonującego z „*all-trans*” w „*gauche*”.

Izomeria *trans/cis* grupy iminowej w niewielkim stopniu zmienia koniugację tej grupy z pierścieniem benzenowym. Podczas wygrzewania ketimin następuje inwersja formy *cis* w *trans*. Nie zachodzi natomiast przejście formy *trans* w *cis* a zaobserwowane zmiany pod wpływem ogrzewania *trans* ketimin mogą być następstwem zmiany uporządkowania po stopieniu.

Wygrzewanie poliazometin i ich związków modelowych nie zmienia efektu koniugacji, pomimo zmiany uporządkowania łańcucha bocznego i pierścieni benzenowych w poszczególnych łańcuchach polimerowych względem siebie.

6. Literatura

1. A. Pron, P. Rannou, *Progr. Polym. Sci.* 27 (2002) 135
2. A. Iwan, D. Sek, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 289
3. M. Grigoras, O. Catanescu, C.I. Simionescu, *Rev. Roum. Chim.* 46 (2001) 927
4. S. Destri, I.A. Khotina, W. Porzio, *Macromolecules* 31 (1998) 1079
5. X. Wang, Y. Shen, Y. Pan, Y. Liang, *Langmuir* 17 (2001) 3162
6. J.S. Cho, K. Takanashi, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Synth. Met.* 150 (2005) 79
7. N. Kiriya, V. Bocharova, A. Kiriya, M. Stamm, F.C. Krebs, H. Adler, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4765
8. G.F. D'Alelio, R.K. Schoenig, *J. Macromol. Sci. Rev.: Macromol. Chem. C* 3 (1969) 105.
9. A. Kimoto, K. Masachika, J.S. Cho, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5706
10. L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 875
11. Yu. N. Gartstein, M. J. Rice, E. M. Conwell, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 5546
12. C.J. Yang, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* 28 (1995) 1180
13. X.Q. Wei, Z.Y. Lu, P. Zou, M.G. Xie, *Synth. Met.* 137 (2003) 1149
14. S. Li, L. He, E. Xiong, Y. Li, G. Yang, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10887
15. S.H. Jung, T.W. Lee, Y.C. Kim, D.H. Suh, H.N. Cho, *Opt. Mater.*, 21 (2003) 169
16. D. Sek, A. Iwan, H. Janeczka, P. Rannou, A. Pron, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 362
17. A. Iwan, D. Sęk, J. Kasprczyk, Z. Mazurak, P. Rannou, A. Pron, *New J. Chem.* 12 (2004) 1554
18. A. Iwan, D. Sek, P. Rannou, J. Kasprczyk, H. Janeczka, Z. Mazurak, A. Pron, *Synth. Met.* 143 (2004) 331
19. Ch. Wang, S. Shieh, E. LeGoff, M., G. Kanatzidis, *Macromolecules* 29 (1996) 3147
20. S. Barik, W. G. Skene, *Polym. Chem.*, 2 (2011) 1091
21. P. Rannou, B. Dufour, J.P. Travers, A. Pron, D. Djurado, H. Janeczka, D Sek, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10553
22. A. Farcas, V. Harabagiu, *Rev. Roum. Chim.*, 52 (2007) 887
23. Y.M. Issa, H.B. Hassib, H.E. Abdelaal, I.M. Kenawi, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 1364
24. A. Gul, Z. Akhter, A. Bhatti, M. Siddiq, A. Khan, H. M. Siddique, N. K. Janjua, A. Shaheen, S. Sarfraz, B. Mirza, *J. Organomet. Chem.* 719 (2012) 41
25. A. El-Shekeil, F. Al-Yusufy, R. R. Amin, Abdel-Hafeedh, A. Abdullah, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 14, (2004) 131
26. Y. Xie, F. Jiang, J. Xu, L. Zeng, B. Dong, B. Lu, X. Shang, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 418
27. A. Iwan, D. Sek, J. Kasprczyk, *Macromolecules*, 38 (2005) 4384
28. A. Iwan, Z. Mazurak, D. Sek, *Pol. Eng. Sci.*, 47 (2007) 1179

29. A. Iwan, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, J. Jurusik, Z. Mazurak, D. Sęk, *High Performance Polymers* 19 (2007) 78
30. D. Sęk, A. Iwan, B. Jarząbek, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, Z. Mazurak, M. Domański, K. Karon, M. Łapkowski, *Macromolecules*, 41 (2008) 6653
31. D. Sęk, A. Iwan, B. Jarząbek, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, H. Janeczek, Z. Mazurak, *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72 (2209) 1
32. B. Jarząbek, B. Kaczmarczyk, D. Sęk, *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74 (2009) 949
33. A. Iwan, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, J. Jurusik, Z. Mazurak, D. Sęk, R. Rannou, J.P. Bonnet and A. Proń, *Synth. Met.* 159 (2009) 282
34. A. Iwan, P. Bilski, H. Janeczek, B. Jarząbek, M. Domanski, P. Rannou, A. Sikora, D. Pociecha, B. Kaczmarczyk, *J. Mol. Struct.* 963 (2010) 175
35. D. Sęk, E. Grabiec, H. Janeczek, B. Jarząbek, B. Kaczmarczyk, M. Domański, A. Iwan, *Optical Materials*, 32 (2010) 1514
36. D. Sęk, B. Jarząbek, E. Grabiec, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, A. Sikora, A. Hreniak, M. Palewicz, M. Łapkowski, K. Karon, A. Iwan, *Synth. Met.*, 160 (2010) 2065
37. M. Palewicz, A. Iwan, J. Doskocz, W. Strek, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, B. Mazurek, *Polymer Bull.* 66 (2011) 65
38. A. Iwan, D. Sek, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 127
39. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1975, str. 299–303
40. L.J. Bellamy, *Advanced in Infrared Group Frequencies*, Barnes & Noble, Inc., 1969, str. 29-52
41. V. Lukesa, J. Polovkova, P. Raptá, D. Vegh, *Chem. Phys.* 326 (2006) 271
42. W. Luzny, E. Stochmal-Pomarzanska, A. Pron, *Polymer* 40 (1999) 6611
43. H. Bednarski, M. Domanski, J. Weszka, K. Sohlberg, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 908 (2009) 122
44. J. Weszka, H. Bednarski, M. Domanski, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 24901
45. HyperChem, 1995 Hypercube, Inc.
46. A. Iwan, D. Sek, *High Perform. Pol.* 19 (2007) 194
47. D. Sek, A. Iwan, J. Kasperczyk, H. Janeczek, *Macromol. Symp.*, 199 (2003) 455
48. A. Iwan, D. Sek, J. Kasperczyk, *Macromolecules*, 38 (2005) 4384
49. D. Sek, A. Iwan, H. Janeczek, P. Rannou, A. Pron, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 362
50. H. Niu, J. Cai, P. Zhao, Ch. Wang, X. Bai, W. Wang, *Dyes and Pigments* 96 (2013) 158
51. A. Pron; P. Rannou, *Prog Polym Sci.* 27 (2002), 27, 135
52. M. Czaplicka, B. Kaczmarczyk, "Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation", *Talanta* 70 (2006) 940
53. P.N Adams, P. Devasagayam, S.J. Pomfret, L. Abel, A. Monkman, *J Phys: Condens Matter*, 10 (1998), 8293

54. R.P. Paul, C.K.S. Pillai, *Synth Met.* 114 (2000), 27
55. T.E. Olinga, J. Fraysse, J.P. Travers, A. Dufresne, A. Pron, *Macromolecules*, 33 (2000), 2107
56. I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synth Met.* 114 (2000), 125
57. T. Jao, M.J. Liu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 2532
58. C.Topacli, A. Topacli, B. Tesneli, T. Richardson, I. Gurol, V. Ahsen, *J. Mol. Struct.* 752 (2005) 192
59. B. Jarząbek, B. Kaczmarczyk, J. Jurusik, J. Wieszka, *J. Non-Cryst. Solids*, 379 (2013) 27

d) Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych)

Prace prowadzone przed uzyskaniem stopnia doktora

Pierwsze moje prace wynikały ze współpracy z Zespołem Polimeryzacji Koordynacyjnej i Rodnikowej kierowanym przez doc. Macieja Bero i dotyczyły badania mechanizmu reakcji polimeryzacji oksiranów i d,l-laktydu w obecności katalizatora $\text{Al}(\text{OiPr})_3 + \text{ZnEt}_2$ oraz $\text{Al}(\text{OiPr}) + \text{ZnEt}_2 + \text{H}_2\text{O}$ za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Wyniki prac przedstawiono w publikacji [1] oraz zaprezentowano na 2 międzynarodowych konferencjach, jako postery [k1, k2].

W następnych latach rozpoczęłam współpracę z Pracownią Polikondensacji kierowaną przez Prof. dr hab. inż. Danutę Sęk. Badania prowadzone przeze mnie dotyczyły oznaczenia zawartości grup estrowych i amidowych w otrzymanych przez zespół pani Profesor aromatyczno-alifatycznych poliamidoestrach i ich związkach modelowych [2]. Następnie włączyłam się w prace dotyczące badania przebiegu polimeryzacji dibenzwodnika benzofenonotetrakarboksylowego z 4,4'-difenoksydiaminą i charakterystyki otrzymanych poliimidów [3].

Równocześnie rozpoczęłam badania dotyczące wiązań wodorowych występujących w aromatyczno-alifatycznych poliamidoestrach, ich związkach modelowych oraz w blokowych alifatycznych poliamidoestrach i oligoamidoestrodiołach. Badania te, prowadzone w oparciu o spektroskopię w podczerwieni, wykazały obecność dwóch typów wiązań wodorowych: amid-amid i amid-ester. Ponadto ustalono zależność dystrybucji tych wiązań, temperatur, w których ulegają one zerwaniu oraz uporządkowania łańcucha polimerowego od ułożenia grup estrowych i amidowych w łańcuchu [4-6]. Wyniki badań zostały zaprezentowane na konferencji krajowej i międzynarodowej [k4, k5]. Złożyły się też na pierwszą część mojej pracy doktorskiej. Pracę doktorską pt. „Metoda spektrofotometryczna IR w analizie wybranych polimerów i amin heterocyklicznych” wykonałam pod kierunkiem Prof. dr hab. Ireny Baranowskiej z Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W ramach współpracy z panią Profesor prowadziłam badania badaniem struktur wybranych amin heterocyklicznych, określiłam wpływ skondensowania pierścienia heterocyklicznego z pierścieniem aromatycznym, wpływ obecności drugiego azotu w pierścieniu heterocyklicznym i wielkości cząsteczek na widma IR. Opracowałam także metodę analizy ilościowej zanieczyszczeń w badanych związkach heterocyklicznych opartą na spektrometrii pochodnej. Wyniki tych badań stanowiły drugą część mojej pracy doktorskiej. Zostały też opublikowane w 1 publikacji [7] i zaprezentowane na 2 konferencjach krajowych [k6, k7]. Na prowadzone

badania otrzymałam grant promotorski (3T09B 003 08). Pracę doktorską obroniłam 16.12.1996 r. na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej i decyzją Rady Naukowej z dnia 15.01.1997 r. uzyskałam tytuł doktora nauk chemicznych.

Publikacje:

1. M. Bero, B. Kaczmarczyk, "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni dla badania mechanizmu polimeryzacji eteru fenyloglicydowego w obecności układu inicjującego $\text{Al}(\text{OiPr})_3 + \text{ZnEt}_2$ (1:1)", *Chemia Stosowana* XXX, 2, 241-254, 1986
2. B. Kaczmarczyk, A. Wolińska, D. Sęk, "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do oznaczenia grup estrowych i amidowych w polimerach", *Chemia Stosowana* XXXI, 2, 283-294, 1987
3. D. Sęk, B. Kaczmarczyk, J. Franek, W. Zielińska-Danch, "Investigations of Polyimide from benzophenonetetracarboxylic acid Dianhydride and 4,4'-Diaminodiphenyl Ether", *J. Polym. Mater.* 8, 19-24, 1991
4. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Hydrogen bonds in polyesteramides and their model compounds", *Polymer*, 36 (26), 5019, 1995
5. B. Kaczmarczyk, "FTIR study of Hydrogen Bonds in Aliphatic Polyesteramides", *Polymer*, 39 (24), 5853, 1998
6. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Zastosowanie spektrometrii FTIR do badań wpływu struktury alifatyczno-aromatycznych poliamidoestrów na obecność wiązań wodorowych". Rozdział w książce pt. "Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej", str. 164-168, Wydawnictwo "Akapit", Kraków 1998
7. I. Baranowska, B. Kaczmarczyk, "The infrared spectra of some six membered ring heterocycles with nitrogen", *Spectrochimica Acta Part A*, 51, 553, 1996

Konferencje:

1. M. Bero, B. Kaczmarczyk, Z. Jedliński, "Primienienija IK spiektroskopii k isledowaniju mehanizma polimerizacji oksiranow w prisutstwie initsiiruschchej sistemy $\text{Al}(\text{OiPr})_3 + \text{ZnEt}_2$ ", Międzynarodowe Sympozjum, Warna wrzesień 1986
2. M. Bero, B. Kaczmarczyk, "Polimerizacja d,l-laktyda w prisutstwie iniciatora $\text{Al}(\text{OiPr})_3 + \text{ZnEt}_2$ ", Międzynarodowe Sympozjum Polimeryzacji Jonowej, Jabłonna wrzesień 1987
3. M. Bero, B. Kaczmarczyk, Z. Jedliński, "Polimerizacja oksiranow w prisutstwie triechkomponentnowo iniciatora $\text{Al}(\text{OiPr})_3 + \text{ZnEt}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ ", Międzynarodowe Sympozjum Polimeryzacji Jonowej, Jabłonna wrzesień 1987
4. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Hydrogen bonds in liquid crystalline polyesteramides", 35th IUPAC Congress, Istambul wrzesień 1995
5. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Zastosowanie spektrometrii FTIR do badań wpływu struktury alifatyczno-aromatycznych poliamidoestrów na obecność wiązań wodorowych", Konferencja nt.: Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni i Ramana, Kraków, czerwiec 1996
6. I. Baranowska, B. Kaczmarczyk, "Zastosowanie widm FTIR w badaniach amin heterocyklicznych", IV Konwersatorium Analityczne, Poznań kwiecień 1995

7. *I Baranowska, B. Kaczmarczyk, "Widma IR w badaniach procesów syntezy pochodnych azyn i diazyn oraz w badaniach czystości produktów", Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Poznań, wrzesień 1996*

Prace prowadzone po uzyskaniu stopnia doktora

Jeszcze przed obroną pracy doktorskiej w ramach grantu europejskiego Copernicus rozpoczęłam badania, które były prowadzone wraz z zespołami Instytutu Polimerów Bułgarskiej Akademii Nauk i Wydziału Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu w Pizie. W naszym Zakładzie prace koordynowała pani Prof. Sęk. Badania dotyczyły syntezy dwóch rodzajów kopolimerów: kopolimeru (SBH) kwasu sebacynowego (S), 4,4-dihydroksybifenylu (H) i kwasu 4-hydroksybenzoesowego (H) z polietylenem modyfikowanym kwasową grupą funkcyjną oraz kopolimeru SBH z polipropylenem modyfikowanym grupą kwasową. Produkty reakcji podzielono na frakcje rozpuszczalne w acetonie, toluenie i ksylenie. Stosując spektroskopię w podczerwieni oraz obliczenia polegające na dopasowaniu krzywej i obliczając drugą pochodną widm dokonałam charakterystyki jakościowej i ilościowej poszczególnych frakcji. Podobne badania wykonałam dla blend otrzymanych z polimeru SBH i odpowiednio polietylenu i polipropylenu zawierających kwasowe grupy funkcyjne. Wyniki badań przedstawiono w 4 publikacjach [8-11] i zaprezentowano na 4 międzynarodowych konferencjach [k8-k11].

Publikacje:

8. *P.L. Magagnini, M. Paci, L.I. Minkowa, Ts. Miteva, D. Sęk, J. Grobelny, B. Kaczmarczyk, "Synthesis and Characterization of a PE-g-LCP Copolymer", J. Appl. Polym. Sci., **60**, 1665, 1996*
9. *L.I. Minkowa, Ts. Miteva, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, P.L. Magagnini, M. Paci, F.P. La Mantia, R. Scaffaro, "Reactive blending of functionalized polyethylene with a semiflexible liquid crystalline copolyester", J. Appl. Polym. Sci., **62**, 1613, 1996*
10. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "Infrared investigations of graft compatibilizers for blends of polyethylene and liquid crystalline polyester", Polymer, **38** (12), 2925, 1997*
11. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "FTIR study of graft copolymer compatibilizers for blends of polypropylene and liquid crystalline polyester", Polymer, **39** (15), 3327, 1998*

Konferencje:

8. *P.L. Magagnini, M. Paci, C. Chiezzi, L. I. Minkowa, Ts. Miteva, D. Sęk, J. Grobelny, B. Kaczmarczyk, "Synthesis and characterization of a graft copolymer of polyethylene with a liquid crystalline polyester". PAT'95, Third International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Pisa, czerwiec, 1995*

9. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, L.I. Minkova, Ts. Miteva, P.L. Magagnini, "LCP Grafting onto Functionalized Polyethylene", STEPI 4, 4th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Polymers, Montpellier, maj, 1996,*
10. *F.P. La Mantia, R. Scaffaro, P.L. Magagnini, M. Paci, L.I. Minkova, Ts. Miteva, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "Compatibilization of PE/LCP blends with PE-g-LCP copolymers", 4th AIM Conference on Advanced Topics in Polymer Science (ATPS 4), Gargnano, czerwiec 1996*
11. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, L. I. Minkova, Ts. Miteva, P. L. Magagnini, M. Pracella, "LCP Grafting onto Functionalized Polypropylene", New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation St. Petersburg, czerwiec 1997*

Moja dalsza praca po uzyskaniu stopnia naukowego doktora koncentrowała się na następujących zagadnieniach:

1. Badanie procesu termicznej cyklizacji w syntezie poliimidazopirolonów

Badane przez nas poliimidazopirolony należały do grupy termoodpornych polimerów semidrabinkowych, charakteryzujących się lepszą rozpuszczalnością w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach. Otrzymywano je w reakcji esto-, etero- i amido-dibezwodników kwasu tereftalowego z katecholową i benzofenonową grupą łączącą z 3,3'-diaminobenzydyną. W I etapie reakcji powstawał poliaminokwas, który poprzez imid cyklizował do struktury imidazopirolonowej. Rejestrując widma w podczerwieni podczas dynamicznego i izotermicznego wygrzewania poszczególnych aminokwasów i dokonując obliczeń metodą dopasowania krzywej, określiłam zależność temperatury cyklizacji do imidów i temperatury cyklizacji do imidazopirolonów oraz stopnia cyklizacji do imidazopirolonów w zależności od struktury użytego dibezwodnika. Wyniki badań przedstawiono w serii 3 publikacji [12-14]. Zaprezentowano je także na 1 krajowej [k 12] i 4 międzynarodowych [k 13-16] konferencjach. Na jednej z nich zorganizowanej z okazji 50-lecia Wydziału Chemii Politechniki Lwowskiej wygłosiłam referat plenarny dotyczący tej tematyki badań.

Publikacje:

12. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, E. Schab-Balcerzak, "FTIR study of thermal cyclization processes in synthesis of polyesterimidazopyrrolones" Polymer, **40** (16), 4493, 1999*
13. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, E. Schab-Balcerzak, "FTIR study of thermal cyclization processes in synthesis of polyetherimidazopyrrolones" Polymer, **40**, (26), 7303, 1999,*
14. *B. Kaczmarczyk, "Zastosowanie metody FTIR do badań cyklizacji poliimidazopirolonów", Wisnyk (Politechnika Lwowska), **388**, 73, 2000*

Konferencje:

12. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Wykorzystanie metody "dopasowania krzywej " w analizie widm FTIR otrzymanych w badaniach procesu cyklizacji polimidazopirolonów", XLII Zjazd PTChem i SITPChem, Rzeszów, wrzesień 1999
13. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Investigations of the thermal cyclization process of polyamideimidazopyrrolones by FTIR spectroscopy", II International Conference "Vibrational Spectroscopy in Materials Science", Kraków, październik 1998,
14. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "FTIR study in thermal cyclization of polyetherimidazopyrrolones", International Conference on Polymer Characterization, Denton, USA, styczeń 1999
15. D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "FTIR Investigations of thermal cyclization of some semiladder polypyrroles", In Com'99, Düsseldorf, Niemcy, marzec 1999
16. B. Kaczmarczyk, "Zastosowanie metody FTIR do badań cyklizacji poliimidazopirolonów", Lwów, Ukraina, wrzesień 1999 – WYKŁAD PLENARNY

2. Badanie procesu termicznego sieciowania żywic epoksydowych diaminami

Kontynuując współpracę z Pracownią Polikondensacji prowadziłam badania dotyczące sieciowania żywicy N, N-diglicydylo-4-glicydylooksyaniliny 2,4-diamino-4'-metyloazobenzenem. Stosując spektroskopię w podczerwieni ustaliłam temperatury, w których zanikają grupy epoksydowe, a więc temperatury, w których żywice zostały usieciowane. Analizując zaś zakres charakterystyczny dla drgań rozciągających i deformacyjnych grup aminowych scharakteryzowałam przebieg sieciowania. Stosując obliczenia metodą dopasowania krzywej w zakresie $1670\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ustaliłam zakresy temperatur, w których w sieciowaniu brały udział głównie aminy pierwszorzędowe i temperatury, od których rozpoczynało się sieciowanie poprzez aminy drugorzędowe. Wyniki badań opublikowano w 1 publikacji [15] i przedstawiono na konferencji krajowej [k17] i międzynarodowej [k18].

Publikacje:

15. E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, H. Bednarski, D. Sęk, A. Miniewicz, „Epoxy resin cured with diamine bearing azobenzene group” *Polymer*, **45**, 2483, 2004

Konferencje:

17. E Schab- Balcerzak, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, H. Bednarski, D. Sęk, „Żywice epoksydowe sieciowane diaminą z grupą azobenzenową”, XLVI Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin, wrzesień 2003
18. B. Kaczmarczyk, E. Schab-Balcerzak, „FTIR spectroscopy in monitoring epoxy resin curing process with amine bearing azobenzene group”, XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków wrzesień 2004

3. Badanie oddziaływań występujących w kopolimerach uretanów z mocznikiem i estrami

3.1. Poliuretanomoczniki

Równocześnie z prowadzeniem badań nad poliazometinami włączyłam się w prace prowadzone w Zespole Pani dr hab. Aleksandry Wolińskiej-Grabczyk dotyczące badań wiązań wodorowych w otrzymanych przez jej zespół poliuretanomocznikach. Te termoplastyczne liniowe kopolimery blokowe zawierające miękki segment oksytetrametylenowy są stosowane do otrzymywania membran do separacji fazowej, w której dużą rolę odgrywają wiązania wodorowe. Stosując spektroskopię w podczerwieni oraz obliczenia dopasowania krzywej wykazałam, że w badanych kopolimerach występują wolne i zasocjowane (w fazie uporządkowanej i nieuporządkowanej) uretanowe i mocznikowe grupy C=O. Analiza widma w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy NH potwierdziła występowanie wiązań wodorowych. Dystrybucja tych wiązań zależy zaś od długości miękkiego segmentu oksytetrametylenowego. Widma FTIR uzyskane w zakresie temperatur od pokojowej do 240°C pozwoliły na określenie zależności zmiany powierzchni pasm odpowiadających wolnym i zasocjowanym uretanowym i mocznikowym C=O od temperatury. Pozwoliło to na monitorowanie zmian dystrybucji wiązań wodorowych podczas wygrzewania. Podobne badania wykonałam podczas procesu chłodzenia do temperatury pokojowej. Po schłodzeniu zaobserwowałam jedynie niewielkie różnice w dystrybucji wiązań wodorowych w stosunku do widm wyjściowych. Wyniki badań przedstawiono w 2 publikacjach [16, 17] i na konferencji krajowej [k19].

Publikacje:

16. A. Wolińska-Grabczyk, B. Kaczmarczyk, A. Jankowski, „Investigations of hydrogen bonding in the poly(urethane-urea)-based membrane materials by using FTIR spectroscopy”, *Polish Journal of Chemical Technology* 10, **4**, 53-56, 2008
17. B. Kaczmarczyk, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, “Infrared temperature studies of polyurethane-based membrane materials”, *Pol. J. Appl. Chem.* **LIII**, 2, 135, 2009,

Konferencje:

19. B. Kaczmarczyk, A. Wolińska, A. Jankowski, “Infrared temperature studies of polyurethane-based membrane materials”, *VII International Polymer Seminar GSP 2008 Gliwice*, czerwiec 2008

3.2. Poliuretanoestry

W ramach współpracy z Pracownią Polimerów Biodegradowalnych kierowanej przez Prof. dr hab. inż. Marka Kowalczuka przebadalam otrzymane przez ten zespół poliuretanoestry zawierające segment polilaktydowy (PLA) i segment kopolimeru 1,4-tereftalanu butylu z 1,4-adypinianem butylu (BTA). Poliuretanoestry zostały otrzymane przy różnych stosunkach wagowych PLA/BTA oraz przy różnych stosunkach wagowych estrodiol/dicjanian izoforonu/butandiol. Stosując spektroskopię w podczerwieni monitorowałam proces poliaddycji, obserwując zanik pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy izocyjanianowej $N=C=O$. Następnie dokonałam charakterystyki pod względem struktury otrzymanych wstępnie oligodioli: PLA-dioli i BTA-dioli, otrzymanych kopolimerów oraz zbadalam oddziaływania w nich występujące. Na podstawie uzyskanych widm FTIR mogłam stwierdzić, że w BTA-dioli występuje mniej wolnych grup hydroksylowych niż w PLA-dioli, inna też jest dystrybucja zasocjowanych grup hydroksylowych. W przypadku BTA-dioli stwierdziłam, że w tworzenie wiązań wodorowych zaangażowane są wszystkie trzy rodzaje grup estrowych. Poliuretanoestry syntezowano stosując tylko PLA-diol i BTA-diol oraz mieszaninę tych dioli przy stosunkach molowych równych 25:75, 50:50 i 75:25. Stosując spektroskopię w podczerwieni wykazałam, że niezależnie od stosunku PLA/BTA prawie wszystkie grupy NH tworzą wiązania wodorowe oraz stwierdziłam obecność wiązań wodorowych typu uretan-uretan i uretan-ester. Wykazałam, że więcej wiązań wodorowych typu uretan-ester występuje w poliuretanoestrze otrzymanym z BTA-dioli niż w otrzymanym z PLA-dioli oraz że występują one głównie w fazie uporządkowanej. W poliuretanoestrach otrzymanych z mieszanin obu dioli więcej wiązań wodorowych typu uretan-ester występuje w polimerach o wyższej zawartości BTA. W polimerach o zawartości 25 i 50% BTA wiązania wodorowe typu uretan-uretan występują tylko w fazie nieuporządkowanej. Z widm FTIR ponadto wynika, że wraz z wzrostem stosunku molowego diol/diizocjanian izoforonu wzrasta udział wolnych uretanowych grup $C=O$ oraz zmienia się dystrybucja wiązań wodorowych uretan-ester związanych ze zmianą krystaliczności BTA. Wyniki badań zaprezentowano w publikacji [18].

Podobne badania wykonałam dla poliuretanów otrzymanych w reakcji poliaddycji diizocjanianu 4,4'-metylenodicykloheksylu (H12MDI) z diolem polikaprolaktonu (PCL) lub z diolem polioksytetrametylenem (PTMO). Za pomocą spektroskopii w podczerwieni wykazałam, że w otrzymanych poliuretanoestrach oprócz wiązań wodorowych uretan-uretan i uretan-ester tworzą się wiązania wodorowe pomiędzy atomem wodoru uretanowej grupy NH

a atomem tlenu grupy eterowej. Wykazałam, że im większy stosunek grup izocjanianowych do grup hydroksylowych użyto w reakcji, tym więcej powstało wiązań wodorowych typu uretan-uretan. Dodanie ataktycznego kwasu poli [(R,S)-3-hydroksymasłowego] (α-PHB) powoduje pewien niewielki wzrost wiązań wodorowych typu uretan-uretan.

Wyniki badań przedstawiono w publikacji [19] oraz zaprezentowano na konferencji krajowej [20].

Publikacje:

18. W. Sikorska, P. Dacko, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, M. Domański, K. Mańczyk, M. Kowalczyk "Synthesis and physicochemical properties of new biodegradable poly(ester-urethane)s containing polylactide and poly[(1,4-butylene terephthalate)-co-(1,4-butylene adipate)] segments", *Polymer* **52** (21) 4676-4685, 2011, IF: 3.828
19. J. Brzeska, P. Dacko, K. Gębarowska, H. Janik, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, M. Kowalczyk, M. Rutkowska, „The structure of novel polyurethanes containing synthetic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]”, *J. Appl. Pol. Sci.*, **125**, 4285-4291, 2012,

Konferencje:

20. J. Brzeska, P. Dacko, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, I. Goebel, M. Kowalczyk, M. Rutkowska, „Wpływ rodzaju segmentu giętkiego na właściwości poliuretanów”, 50 Jubileuszowy Zjazd PTChem i SITPChem, Toruń, wrzesień 2007,

4. Badanie poliestrów alifatycznych

Jednym z tematów realizowanych od wielu lat w pracowni Polimeryzacji Jonowej była synteza alifatycznych poliestrów. Badania dotyczyły głównie polimeryzacji laktonów (ROP), ale także nienasyconych estrów. Mój udział w tych badaniach polegał na monitorowaniu przebiegu tych reakcji, badaniu mechanizmów tych reakcji, oddziaływań w kopolimerach i ostatnio, w ramach współpracy z Pracownią Polimerowych Materiałów Biomedycznych, oddziaływań kopolimer-lek.

4.1. Monitorowanie przebiegu polimeryzacji metakrylanu metylu

Badania te wykonałam w ramach współpracy z zespołem prof. dr hab. inż. Andrzeja Stolarzewicza. Stosując spektroskopię w podczerwieni w oparciu o klasyczną analizę ilościową badałam postęp polimeryzacji obserwując zanik pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=C obecnej w metakrylanie metylu. Pasma to posiada stosunkowo słabą intensywność w porównaniu z intensywnością pasm odpowiadających drganiom rozciągającym grupy estrowej C=O w metakrylanie metylu i polimetakrylanie metylu. Jednakże zastosowanie tych pasm do analizy ilościowej uniemożliwia fakt, że nakładają się

one na siebie. Obliczając drugą pochodną widm wykazałam, że dobierając odpowiednio parametry obliczeń drugich pochodnych, można znaleźć liczbę falową, przy której niezależnie od stężenia obu składników, intensywność tego pasma w polimeru wynosi zero, natomiast pasmo pochodzące od monomeru osiąga maksimum. Zastosowanie metody drugiej pochodnej widma spowodowało zwiększenie selektywności i czułości oznaczeń. Wyniki badań opublikowano [20] i zaprezentowano na konferencji krajowej [21] i 2 zagranicznych [k22, k23].

Publikacje:

20. *B. Kaczmarczyk, B. Morejko-Buż, A. Stolarzewicz, "Investigation of infrared calibration methods for their application to the study of methylmethacrylate polymerization", Fresenius J. Anal. Chem., 370, 899, 2001*

Konferencje:

21. *B. Kaczmarczyk, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, D. Neugebauer, "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań anionowej polimeryzacji metakrylanu metylu", VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Gliwice, lipiec 2000*
22. *B. Morejko-Buż, B. Kaczmarczyk, D. Neugebauer, A. Stolarzewicz, "Anionic polymerization of methyl methacrylate by potassium hydride", World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, 38th Macromolecular Symposium Warszawa, lipiec 2000*
23. *B. Kaczmarczyk, „Infrared calibration methods in monitoring methyl methacrylate polymerization”, 14th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Drezno, Niemcy, wrzesień 2001*

4.2. Badania nad otrzymywaniem polihydroksykwasu masłowego oraz jego koniugatów z lekami

Moja współpraca z zespołem Prof. dr inż. Zbigniewa Jedlińskiego polegała głównie na monitorowaniu przebiegu reakcji polimeryzacji β -butyrolaktonu w różnych rozpuszczalnikach oraz syntezy koniugatów oligomerów kwasu hydroksymasłowego z lekami przeciwzapalnymi w oparciu o widma FTIR. Podstawę badań stanowił fakt, że pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy estrowej C=O w widmie polimeru jest przesunięte o ok. 60 cm^{-1} w stronę niższych liczb falowych, w stosunku do tego pasma występującego w widmie monomeru. Przeprowadzone badania w tym zespole stanowiły podstawę patentu polskiego nr RP196384 z dnia 26.04.2007 i zgłoszenia europejskiego PCT/05460024-2 z dnia 30.08.2005. Wyniki zamieszczono w publikacji [21] i zaprezentowano na 2 konferencjach krajowych [k24, k25].

Publikacje:

21. W. Sikorska, G. Adamus, B. Kaczmarczyk, M. Kowalczyk, „Wpływ budowy chemicznej grup końcowych na stabilność termiczną poli([R,S] 3-hydroksymaślanu)”, *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej* **50** (23), 266, 2001

Konferencje:

24. W. Sikorska, G. Adamus, B. Kaczmarczyk, M. Kowalczyk, „Wpływ budowy chemicznej grup końcowych na stabilność termiczną poli([R,S]-3-hydroksymaślanu)”, *Modyfikacja polimerów. XV Konferencja Świeradów Zdrój, wrzesień 2001*
25. B. Kaczmarczyk, „Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań struktury syntetycznego PHB”, *XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, wrzesień 2005*,

4.3. Badanie mechanizmów reakcji polimeryzacji laktonów (ROP)

4.3.1. Badanie mechanizmu polimeryzacji L-laktydu i trimetylenowęgla

Badania te prowadzono w Pracowni Polimerowych Materiałów Biomedycznych w zespole dr hab. Piotra Dobrzyńskiego. Polimeryzację L-laktydu i trójmetyleno-węgla (TMC) prowadzono w roztworze benzenu stosując, jako inicjator jednowodny acetyloacetonian cynku. W celu wyjaśnienia mechanizmu tych reakcji przeprowadzono reakcje modelowe przy stosunku monomer: inicjator jak 1:1 i 1:15. Otrzymane produkty reakcji modelowych scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR oraz spektroskopii w podczerwieni i w oparciu o znalezione struktury ustalono mechanizmy tych reakcji. Stwierdzono, że mechanizmy polimeryzacji obu laktonów różnią się w sposób istotny. W przypadku L-laktydu w etapie inicjowania tworzy się nowy kompleks, w którym jeden z acetyloacetonianowych ligandów zostaje podstawiony cząsteczką L-laktydu. Dalsza reakcja przebiega według mechanizmu koordynacyjno-insercyjnego. W polimeryzacji TMC w etapie inicjowania następuje koordynacja TMC do $\text{Zn}(\text{Acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z równoczesnym odłączeniem cząsteczki wody, która reaguje z aktywnym TMC.

W przypadku prowadzenia procesu kopolimeryzacji L-laktydu z TMC, dominujący był mechanizm według którego zachodziła polimeryzacja L-laktydu. Wyniki badań przedstawiono w 2 publikacjach [22, 23] oraz zaprezentowano na konferencji krajowej [k26].

Publikacje:

22. M. Pastusiak, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk “The polymerization mechanism of trimethylene carbonate carried out with zinc (II) acetylacetonate monohydrate”, *J. Pol. Sci, Part A*, **49** (11), 2504-2512, 2011 IF: 3.971

23. *M. Pastusiak, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, A. Smola, "The polymerization mechanism of lactide initiated with zinc (II) acetylacetonate monohydrate", Polymer 52 (23) 5255-5261, 2011*

Konferencje:

26. *M. Pastusiak, P. Dobrzyński, A. Smola, B. Kaczmarczyk, Mechanizmy inicjowania polimeryzacji ROP L-laktydu i TMC prowadzonej w obecności $Zn(Acac)_2 \times H_2O$ ", 53 Zjazd PTChem i SITPChem, wrzesień 2010 r.,*

4.3.2 Badanie mechanizmu kopolimeryzacji L-laktydu z ((1R,5S)-1-hydroksy-3,6-dioksabicyklo[3.2.1]oktanonem-2) (LAC)

Badania prowadzono we współpracy z filią Uniwersytetu Bolońskiego w Rawennie, gdzie w procesie pirolizy celulozy otrzymano LAC. Zespół dr hab. Piotra Dobrzyńskiego zastosował ten cykliczny lakton, zawierający grupę hydroksylową, jako monomer do syntezy kopoliestru z l-laktydem, zawierającego grupy hydroksylowe w łańcuchu. Stosując spektroskopię w podczerwieni wykazałam, że grupy hydroksylowe nie zanikają w warunkach prowadzonej reakcji kopolimeryzacji i zostają zachowane w otrzymanym produkcie. Grupy hydroksylowe w cząsteczce monomeru nie muszą być zatem blokowane przed przystąpieniem do reakcji polimeryzacji. Ta słaba reaktywność grupy hydroksylowej w warunkach reakcji polimeryzacji związana jest z utworzeniem w cząsteczce LAC wiązania wodorowego pomiędzy atomem wodoru grupy hydroksylowej a atomem tlenu grupy estrowej C=O. Wyniki prac przedstawiono w 1 publikacji oraz zaprezentowano [24] na konferencji krajowej [k27] i międzynarodowej [k28].

Publikacje:

24. *P. Dobrzyński, D. Fabbri, C. Torri, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, M. Pastusiak, „A novel hydroxyfunctionalized polyester obtained by ring opening copolymerization of L-lactide with a pyrolysis product of cellulose”, J. Pol. Sci, Part A, 47, 247-257, 2009*

Konferencje:

27. *P. Dobrzyński, D. Fabbri, C. Torri, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, M. Pastusiak, "Copolymerization of L,L-lactide with pyrolysis product of cellulose", VII International Polymer Seminar GSP 2008 Gliwice, June 2008*
28. *P. Dobrzyński, D. Fabbri, C. Torri, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, M. Pastusiak, "Synthesis of a new hydroxy functionalized polyesters by ROP copolymerization of cyclic comonomers, based on renewable resources", 5th East Asian Polymer Conference, Shanghai, China, 3-6 June, 2008*

4.4. Badanie oddziaływań cząsteczkowych w alifatycznych kopoliestrach

W ramach współpracy z Pracownią Polimerowych Materiałów Biomedycznych włączyłam się także do prowadzonych tam badań nad otrzymywaniem biodegradowalnych i biokompatybilnych materiałów polimerowych wykazujących pamięć kształtu. Ta szczególnie interesująca właściwość przyczyniła się do wzrostu zainteresowania takimi materiałami do zaawansowanych zastosowań w medycynie. Materiały posiadające tę właściwość, po mechanicznej deformacji i otrzymaniu tym samym kształtu tymczasowego, mogą powracać do wcześniejszego pierwotnego kształtu po zadziałaniu zewnętrznego bodźca, którym najczęściej jest podwyższenie temperatury. Szczególnie interesujące jest zastosowanie tych materiałów do formowania „inteligentnych” implantów, które można stosować w małoinwazyjnej chirurgii. W Pracowni zsyntezowano szereg kopolimerów i terpolimerów o różnym składzie na bazie polilaktydu, polikaprolaktanu, poliglikolidu i politri- i polidimetyleno-węglanu, badając ich zdolność do zachowania pamięci kształtu. Efekt pamięci kształtu jest uwarunkowany uzyskaniem specyficznego chemicznego lub fizycznego efektu sieciowania liniowego łańcucha. Wykorzystując metodę spektroskopii pochodnej w zakresie podczerwieni wykazałam istnienie w badanych terpolimerach oddziaływań związanych zarówno z uporządkowaniem łańcucha jak również oddziaływań typu wiązań wodorowych. Wykazałam też, że istnieje związek pomiędzy występowaniem tych oddziaływań a obserwowanym efektem pamięci kształtu. Wyniki badań przedstawiono w 2 publikacjach [25, 26] oraz zaprezentowano na 3 konferencjach krajowych [k29, k31].

Publikacje:

25. B. Kaczmarczyk, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero, “*Application of Infrared Spectroscopy in Shape Memory Polymers Study*”, *Inżynieria Biomateriałów* nr **63-64**, str. 51-54, 2007, Polish Society for Biomaterials in Cracow, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT,
26. A. Smola, P. Dobrzyński, M. Sobota, M. Pastusiak, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, “*Preliminary test of forming bioresorbable stent models with shape memory properties intended to use in lower respiratory tract treatment*”, *Engineering of Biomaterials*, **XIII**, **96-98**, 93-98, 2010, Polish Society for Biomaterials in Cracow, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT

Konferencje:

29. B. Kaczmarczyk, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero, “*Application of Infrared Spectroscopy in Shape Memory Polymers Study*”, *XVII Conference on „Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”*, Rytyro, październik 2007,

30. A. Smola, P. Dobrzyński, M. Sobota, M. Pastusiak, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, *“Preliminary test of forming bioresorbable stent models with shape memory properties intended to use in lower respiratory tract treatment”, XX Conference on „Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”, Rytro, październik 2010*
31. B. Kaczmarczyk, „Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w badaniach biodegradowalnych kopoliestrach wykazujących pamięć kształtu, XV Jubileuszowe Ogólnopolskie Sympozjum „Zastosowanie metod spektroskopowych w badaniu materiałów i związków chemicznych”, Poznań, maj 2011

4.5. Badanie oddziaływań kopoliestrów z lekami

Bioresorbowalne kopolimery glikolidu i laktydu (PGLA), laktydu i kaprolaktonu (PLACA) oraz glikolidu i ϵ -kaprolaktonu (PGCA) są powszechnie stosowane w różnych dziedzinach medycyny. Na szczególną uwagę zasługuje zastosowanie tych materiałów w systemach kontrolowanego uwalniania leków a występowanie dodatkowo właściwości pamięci kształtu jeszcze bardziej zwiększa możliwości zastosowania tych systemów. Stosowanie matryc z biodegradowalnego polimeru, z których lek uwalniany jest w sposób zaprogramowany, pozwala zmniejszyć niepożądane skutki ich ubocznych działań. Z jednej strony pozwala na podanie leku bezpośrednio do zmienionej nowotworowo tkanki, z drugiej reguluje jego stężenie w organizmie na pożądanym poziomie. Pracownia Polimerowych Materiałów Biomedycznych pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. J. Kasperczyka prowadzi badania nad zastosowaniem takich kopolimerów jako nośników leków m.in. z grupy antracyklin, stosowanych w leczeniu różnych typów nowotworów złośliwych. Stosując spektroskopię w podczerwieni badałam oddziaływania występujące pomiędzy kopolimerami a doksorubicyną (DOX) i idarubicyną (IDA). Struktury chemiczne obu związków są zbliżone, jednak w DOX jeden z aromatycznych pierścieni podstawiony jest grupą metoksyłową, DOX zawiera ponadto dodatkową grupę hydroksylową. Wynikające z tego powodu różnice w strukturze przestrzennej tych związków powodują, że DOX tworzy zdecydowanie więcej międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, niż IDA. Wykazały to widma FTIR w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy hydroksylowej, czyli w zakresie $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Widma FTIR wykonane w tym zakresie dla matryc zawierających lek wykazały, że w przypadku matrycy PGLA zawierającej IDA otrzymane widmo w tym zakresie jest niemal identyczne jak dla czystej IDA. Niewielkie zmiany mogą świadczyć o oddziaływaniach podobnych jak w przypadku solwatacji związków w rozpuszczalnikach niepolarnych, np. w chlorku metylenu. Zdecydowanie większe zmiany zaobserwowano w tym zakresie dla matrycy PGLA zawierającej DOX. Obserwowane zmiany mogą świadczyć o powstaniu wiązań wodorowych pomiędzy grupą hydroksylową DOX z grupą estrową C=O kopolimeru. Podobne badania wykonano dla matrycy PGCA. Wynika z nich, że w tym przypadku brak jest oddziaływań

matrycy tak z IDA jak i DOX. Wyniki badań przedstawiono w 2 publikacjach [27, 28] oraz przedstawiono na 1 konferencji krajowej [k32] i 2 konferencjach międzynarodowych [k33, k34].

Publikacje:

27. *K. Stokłosa, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, "Various Release Profiles of Anthracyclines as a Results of Interactions Between Drug and Biodegradable Matrix", Inżynieria Biomateriałów nr 58-60, 203-206, 2006, Polish Society for Biomaterials in Cracow, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT,*
28. *J. Kasperczyk, K. Stokłosa, P. Dobrzyński, K. Stępień, B. Kaczmarczyk, A. Dzierżega-Leczna, "Designing bioresorbable polyester matrices for controlled doxorubicin release in glioma therapy", Int. J. Pharm. 382, 1-2, 124-9, 2009*

Konferencje:

32. *K. Stokłosa, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, "Various Release Profiles of Anthracyclines as a Results of Interactions Between Drug and Biodegradable Matrix", XVI Conference on „Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”, Ryto, październik 2006,*
33. *K. Stokłosa, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, M. Bero, "Various Release Profiles of Anthracyclines from Biodegradable Polymer Matrices", 8th Advanced Summer Course in Cell-Material Interactions, Porto, Portugal, czerwiec 2007,*
34. *B. Kaczmarczyk, K. Jelonek, K. Stokłosa, M. Pastusiak, A. Smola, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, "Infrared spectroscopy in the study of interactions between drugs and bioresorbable polyester matrices", France-Poland Seminar on Polymeric Biomaterials for Therapeutic Applications, Montpellier, Francja, listopad 2011*

5. Inne:

Włączyłam się także w prace dotyczące charakterystyki zsyntezowanych w Pracowni Polikondensacji nowych pochodnych cyklotrifosfazyny. W ramach współpracy wykonałam widma FTIR i na ich podstawie dokonałam charakterystyki struktury chemicznej badanych związków, przypisując występujące w widmach pasma absorpcyjne drganiom poszczególnych grup funkcyjnych. Owocem tej współpracy jest seria 4 publikacji [29-32].

Brałam także udział w badaniach dotyczących syntezy i charakterystyki *trans* i *cis* poliiizimidów i ich związków modelowych. Wyniki badań były prezentowane na 2 konferencjach międzynarodowych [k35, 36]. Obecnie badania są kontynuowane.

Pracując w Laboratorium Środowiskowym Badań Fizykochemicznych Właściwości Polimerów (obecnie Laboratorium Środowiskowym Badań Materiałów Polimerowych i Węglowych) wykonałam liczne badania, bądź ekspertyzy na zlecenie innych instytutów naukowych oraz dla różnych podmiotów gospodarczych i osób prywatnych. Badania te oprócz pozyskania dodatkowych środków dla naszej placówki dały także efekty naukowe. I tak, badania wykonane dla Instytutu

Metali Nieżelaznych dotyczyły charakterystyki wiązań wodorowych występujących w chloro-fenolach [33], zaś badania wykonane dla Uniwersytetu Śląskiego dotyczyły wpływu obecności P_2O_5 na termiczne i optyczne właściwości szkła aktywowanego prazeodymem [34]. Owocem tych badań są 2 publikacje oraz 2 prezentacje na konferencji międzynarodowej [37] i krajowej [38].

Publikacje:

29. I. Porwolik-Czomperlik, M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, A. Nasulewicz, I. Jaroszewicz, M. Pelczyńska, A. Opolski, „Synthesis and in vitro cytostatic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)-cyclotriphosphazatriene derivatives”, *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, **61** (4), 267, 2004,
30. M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, I. Jaroszewicz, A. Nasulewicz, M. Pelczyńska, D. Nevozhay, A. Opolski, „Funkcjonalizowane makrocykliczne pochodne cyklofosfazenu o właściwościach cytostatycznych”, praca zbiorowa pod red. D. Żuchowej i R. Stellera, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005,
31. M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, I. Jaroszewicz, A. Nasulewicz, M. Pelczyńska, D. Nevozhay, A. Opolski, „Synthesis and in vitro Antileukemic Activity of some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyklotriphosphazene Derivatives”, *J. Med. Chem.* **49**, 806-810, 2006
32. M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, J. Wietrzyk, A. Nasulewicz, A. Opolski, „Synthesis and In Vitro Antiproliferative Activity of New 1,3- Oxytetraethylenoxy)-Cyclotriphosphazene Derivatives”, *Anticancer Research* **27**: 1553-1558, 2007
33. M. Czaplicka, B. Kaczmarczyk, “Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation”, *Talanta* **70**, 940-949, 2006
34. J. Pisarska, B. Kaczmarczyk, Z. Mazurak, M. Żelechower, T. Goryczka, W.A. Pisarski, „Influence of P_2O_5 concentration on structural, thermal and optical behavior of Pr-activated fluoroindate glass”, *PHYSICA B*, **388**, 331-336, 2007

Konferencje:

35. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "FTIR spectroscopy in the study of trans and cis naphthalisoimides", III International Conference "Vibrational Spectroscopy in Materials Sciences", Kraków, wrzesień 2000
36. A. Wanic, B. Kaczmarczyk, “Polynaphthalimides containing 6-phenyl-1,3,5-triazine units -mechanism of the high temperature polycondensation”, VII International Polymer Seminar GSP 2008 Gliwice, czerwiec 2008
37. M. Czaplicka and B. Kaczmarczyk, “Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation”, XXXIV Colloquium Spectroscopicum Internationale, Antwerpia, Belgia, wrzesień 2005
38. J. Chmielowiec, G. Paściak, P. Bujło, B. Kaczmarczyk, Chan Siew Hwa, “Influence of La dopant concentrations on the phase transition and ionic conductivity in bibilavox material”, Second Polish Forum, Fuel Cells and Hydrogen Technologies”, Kocierz, wrzesień 2009



Report of author scientific achievements

1. Name: Bożena Kaczmarczyk.
2. Diplomas, science degrees/art – with the name, place and year of recovery and the doctoral dissertation title

engineer master of chemistry; 1982, Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry – „*Studies on the preparation of loose, self-hardening core masses, applying the phenol-formaldehyde adhesives cured by p-toluenesulfonic acid*”

doctor of chemical sciences; 1996, Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry – „*IR spectrophotometric method in the analysis of selected polymers and heterocyclic amines*”

3. Information on previous employment in scientific/artistic institutions.

od 1982 r. Institute of Polymer Chemistry PAS now: Centre of Polymer and Carbon Materials PAS

od 1987 r. acting Head of Regional Laboratory of Investigations of Polymer and Carbon Materials Physicochemical Properties

od 1997 r. Head of Regional Laboratory

4. Indication of achievement under Art. Paragraph 16. 2 of the Act of 14 March 2003 on Academic Degrees and Title and Degrees and Title in Art (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

- a) the title of scientific/artistic achievement,

"Influence of the chemical structure of selected aromatic polyimines, their protonation and heating on the conjugation effect of the imine group with the aromatic ring"

- b) (author/authors, title/titles of publication, year of publication, name of publisher),

H1 B. Kaczmarczyk, “FTIR study of conjugation in selected aromatic polyazomethines”, J. Mol. Str. **1048** 179-184, 2013

H2 B. Kaczmarczyk, “FTIR study on conjugation in polyketimines”, J. Mol. Str. **1040** 149-154, 2013

H3 A. Iwan, B. Kaczmarczyk, D. Sęk, H. Janeczek, S. Ostrowski, „Similarities and Differences Between Azomethines and Ketimines: Synthesis, Materials Characterization and Structure of Novel Imines Compounds”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **66**, 1030-1041, 2007

- H4** B. Kaczmarczyk, FTIR studies on protonation in selected polyazomethines, *J. Mol. Str.* **1054-1055**, 2230-227, 2013
- H5** D. Sęk, A. Iwan, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, J. Kasperczyk, H. Bednarski, "New conjugated azomethines containing triphenylamine core - characterization and properties", *High Performance Polymers* **19** (4) 401-426, 2007
- H6** D. Sęk, A. Iwan, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, „Supramolecular Modification of optical Properties of Some New Polyazomethines”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **468**, 119/[471]-129/[481], 2007
- H7** A. Iwan, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, J. Jurusik, H. Janeczek, D. Sęk, „Polyketanils. II. Polymers Protonated with Bronsted Acid”, *J. Pol. Sci. Part A-Polymer Chemistry* **44** (19), 5645-5660, 2006
- H8** A. Iwan, Z. Mazurak, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, D. Sęk, "Synthesis and characterization of polyketanils with 3,8-diamino-6- phenylphenanthridine moieties exhibiting light emitting properties. Molecular and supramolecular engineering concept", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **69**, 291-303, 2008
- H9** A. Iwan, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, J. Jurusik, M. Domański, and M. Michalak, "Influence of Long-Chain Aliphatic Dopants on the Spectroscopic Properties of Polyketimine Containing 3,8-Diamino-6-phenylphenanthridine and Ethylene Linkage in the Main Chain. Noncovalent Interaction: Proton Transfer, Hydrogen and Halogen Bonding", *J. Phys. Chem. Part A*, **112**, 7556-7566, 2008,
- H10** B. Kaczmarczyk, A. Iwan, D. Sęk, "Temperature investigations of E/Z isomers in ketimines based of p-dibenzoylo- benzene with aniline and 2,6-dimethylaniline by infrared spectroscopy" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, 369-376, 2007
- H11** A. Iwan, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, B. Jarząbek, M. Sobota, P. Rannou, "Star-shaped azomethines based on tris(2-aminoethyl)amine. Characterization, thermal and optical study", *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **75** 891-900, 2010

- c) overview of the above scientific/artistic work/works and the results achieved with a discussion of their possible use.

1. Introduction

Extremely high growth in the field of optoelectronic was observed in the recent years. It is hard to imagine a life without a modern electronic devices of daily use or special diagnostic in medicine, chemistry or spatial designing using 3D holograms. The growing demand for a new electronic devices implies interest in obtaining a new alternative materials with a desired properties, which besides good electrical conductivity and photoluminescence properties should be characterized also by good processing capabilities and better mechanical strength, than conventional materials used in optoelectronics, until recently [1-9]. This group of materials includes conductive polymers having in the main chain the system of conjugated C=C double bonds (polyenes) or double bond-aromatic ring ones (polyphenylenes) [10], heterocyclic polymers (polyaniline, polypyrrole, polythiophene) [11] and polyimines, containing the C=N double bonds conjugated with C=C bonds or aromatic rings and therefore polyazomethines [12-15] or polyketimines [16-22]. Changes in optoelectronic properties may be achieve also by complexation method by forming the charge transfer complex [23-26].

In the Centre of Polymer and Carbon Materials we synthesized new polyimines, which besides good photoluminescence and conductivity properties exhibit high thermal stability and good solubility in common used solvents. In this purpose polyimines with various chemical structures were synthesized [27-38]. These polymers were synthesized from polycondensation reaction between chosen diamines and dialdehydes or diketones obtaining polyazomethines and polyketimines, respectively. Also the model compounds of corresponding chemical structures were synthesized. These compounds, being bis Schiff bases, contained two imine groups alternating with three aromatic rings. After acceptance by Prof. Sek my offer to perform also infrared study I have joined these researches. This collaboration resulted of the series of 26 papers (including 23 with IF), which I was a co-author. The results were also presented on two international and two national conferences.

The aim of my work were investigations of influence of polyimine and model compound chemical structures, their protonation and thermal treatment on conjugation between imine group and aromatic ring.

Such basic research are very important from the viewpoint of the design of new materials. The conjugation is crucial for the conductive and photoluminescent properties of such

materials. Therefore, understanding how the chemical structure influences on the conjugation effect occurring in them, make it easier to plan the synthesis in order to obtain the polyimines with desired properties. While the general rules concerning the conjugation in simple chemical compounds are described in the literature, there is a lack of data describing the influence of the chemical structure on the conjugation in polymers. These rules may be different due to longer conjugated system in the case of polymers and interactions between polymer chains.

Protonation of polyimines changes the conductive and photoluminescent properties, which involves changing in the conjugation due to interactions between proton from protonating agent and the nitrogen atom from imine group. However, until now there has not been described the effects of protonating agent chemical structures on conjugation in polyimines.

In addition, the polymeric materials are subjected to treatment by elevated temperatures during technological processes, and therefore it is important to know how the annealing will change the conjugation in polymers, and thus how will affect the properties of the final product.

Investigations I have made using infrared spectroscopy. Infrared spectroscopy (IR) method is usually applied to investigations of structural studies of chemical compounds; it is useful in the conjugation studies.

In the case of imines, in which aromatic rings are connected to C=N group in the both sides, π -electrons of the imine group are conjugated with the phenyl ring and simultaneous delocalization of nitrogen lone pair into iminic double bond take place. It diminishes bond order in polymer chains and thereby decreases the force constant of the C=N group. Consequently, frequency of the band arising from the stretching vibrations of this group appears at lower frequencies.

Theoretically, the band arising from the stretching vibrations of isolated C=N groups occurred at about 1660 cm^{-1} . As established in previously published data [39-40] non-conjugated RCH=NR compounds usually exhibit bands assigned to C=N stretching vibrations in the range of frequencies between 1675 and 1665 cm^{-1} depending on the structure of R substituents. Aromatic ring attached to the nitrogen atom shifts the frequency of the C=N vibrations to approximately 1630 cm^{-1} , whereas attaching double bond carbon causes a shift to about 1640 cm^{-1} . In the case of attaching the phenyl ring to the nitrogen as well as carbon atom of imine group, as was in N-benzylideneaniline, this band shifts to 1627 cm^{-1} thus,

to lower wavenumber than it is in the compounds with one aromatic ring attached to the imine group. It is a result of the fact that the longer the conjugation the minor energy of double bond.

The results obtained from the analysis of the FTIR spectra were compared with analogous results obtained from ^1H NMR studies. The base of these studies is the assumption that the conjugation of the imine group with the phenyl ring causes the increase in density of electrons orbiting the proton. Consequently, conjugation causes a downfield shift in signal from the imine proton with respect to the signal of proton from non-conjugated imine group.

2. Influence of chemical structures of chosen polyimines and their model compounds on conjugation of imine group with the phenyl ring [H1, H2, H3]

2.1. Conjugation in polyazomethines [H1]

Investigations on influence of chemical structures on conjugation effect I have carried out for two series of polyazomethines synthesized via polycondensation reaction: in the first series from terephthalaldehyde and selected aromatic diamines and the second obtained from 4,4'-diformyltriphenylamine and the same aromatic diamines. The chemical structures of these polyazomethines are shown in the Fig. 1.

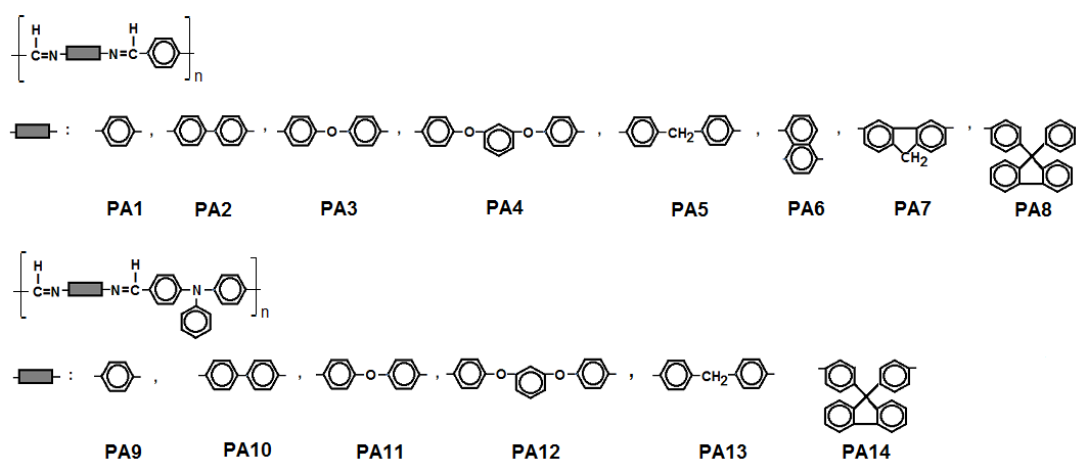


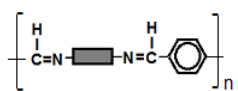
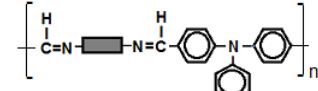
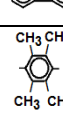
Fig. 1. The chemical structures of investigated polyazomethines

2.1.1. Conjugation in polymers obtained on the base of terephthalaldehyde

Analyzing the change in position of the band corresponding to the stretching vibrations of the imine group (Tab. 1.) I have establish relations between the chemical structures of chosen polyazomethines and conjugation effect of the imine group with aromatic ring.

The highest conjugation effect form among analyzed polyazomethines were observed for poly(1,4-phenylene-methyldynenitrilo-1,4-phenylenenitrilomethylidyne) (PA1); this polymer structure is simply chain alternating phenyl rings and one imine groups. In this case the frequency of the band attributed to the stretching vibrations of the C=N groups have appeared at 1612 cm^{-1} (Tab. 1).

Table 1. Positions of the bands attributed to the stretching vibrations of the C=N group (ν) and chemical shifts (δ) of the imine proton signals in ^1H NMR spectra of investigated polyazomethines

						
Name	ν C=N [cm ⁻¹]	δ ^1H NMR C=N group [ppm]	Name	ν C=N [cm ⁻¹]	δ ^1H NMR C=N group [ppm]	
PA1	1612	8.71	PA9	1618	8.45	
PA2	1618	8.57	PA10	1621	8.47	
PA3	1619	8.57	PA11	1621	8.41	
PA4	1618		PA12	1622	8.40	
PA5	1624	8.44	PA13	1622	8.39	
PA6	1618					
PA7	1620					
PA8	1622		PA14	1623	8.40	
PA15	1634	8.29	PA22	1631	8.11	
PA16	1621	8.42	PA23	1623	8.37	
PA17	1635	8.27	PA24	1631	8.20	
PA18	1624	8.37				
PA19	1633	8.21	PA25	1635	8.15	
PA20	1633					
PA21	1633					

In the case of spectra of the other polyazomethines this band has shifted to higher wavenumbers, which means diminishing in conjugation effect. In the case of replacing of the phenyl ring attached to the nitrogen atoms with biphenyl group (PA2) this band has shifted to 1618 cm⁻¹. It is connected with the non-coplanar arrangement of these two phenyl rings, which hindered the conjugation. Introduction an oxygen atom between two phenyl rings (PA3) did not cause further changes in position of this band thus, did not change the conjugation, even after connecting the next phenoxy group (PA4). However the methylene

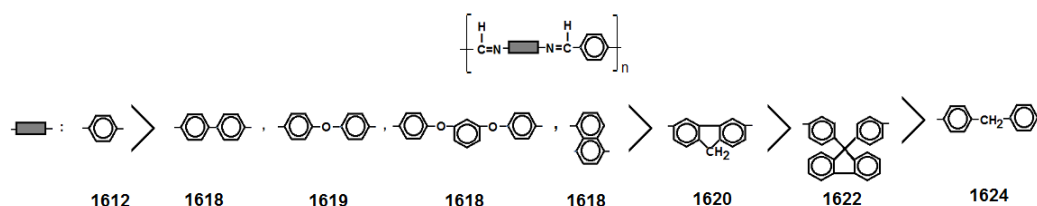
group connecting two phenyl rings attached to the nitrogen atoms (PA5) has caused a shift of analyzed band to 1624 cm^{-1} thus, diminishes conjugation effect between the imine group and aromatic ring.

The lowering in conjugation effect between the imine group and aromatic ring were caused also by condensed ring, although as could be expected, conjugation effect in that case should be elongated to the next ring due to planarity of the fused rings. Thus, conjugation should be improved. The naphthalene ring substituted at 1,5- position (PA6) causes the shift of the band characteristic of the imine group vibrations to 1618 cm^{-1} and fluorene ring to 1620 cm^{-1} .

It means that the second ring do not participate in the elongation of the conjugated system but rather acts as an electron donor, reinforcing the double bond character of the C=N groups.

In the case of polyazomethine containing the 9,9-diphenylfluorene ring, i.e. a fluorene ring was attached to two phenyl rings by methylene carbon atom (PA8), the band arising from the stretching vibrations of the imine group has shifted by the next 2 cm^{-1} and occurred at the same wavenumber as in PA5 polymer, in which the methylene group are substituted to phenyl rings attached to the nitrogen atoms. It means that in that case fused fluorine rings do not change conjugation effect.

On the base of carried out investigations I have established the following dependence of conjugation between the imine group and the phenyl ring from chemical structures of polyazomethines studied:



2.1.2. Conjugation in polymers obtained on the base of 4,4'-diformyltriphenylamine

Polyazomethines obtained from 4,4'-diformyltriphenylamine (Fig. 1) are especially interesting due to the possibility of substituting of the third phenyl ring of triphenylamine (TPA) and as consequence obtaining polymers exhibit a star-shape [33-37], gaining in the recent times increasingly appreciation in material engineering. After such modification, resulting from the chemical structure of dialdehyde (PA9), the band arising from the stretching vibrations of the C=N group has shifted by 6 cm^{-1} in the direction of higher wavenumbers, in relation to analogous bands appearing in the spectrum of unsubstituted polymer PA1

and has occurred at the same wavenumber as in polymer PA2 without TPA group but with biphenyl rings attached to nitrogen atoms. Further modifications of the polymer PA9, indicated from the structure of used in polycondensation reaction diamine, has caused analogous, although less dramatic changes in conjugation compared with those observed for the derivatives of PA1 (Tab. 1).

It is concerns also the star polymers, thus polyazomethines containing in the main chain the third imine group attached to the third ring of TPA. In the case of model compounds corresponding to these polymers, the bands attributed stretching vibrations of the imine group has occurred exactly at the same wavenumbers as in the case of bis Schiff base with analogous chemical structure.

2.1.3. Conjugation in polyazomethines with alkyl groups substituted to the phenyl rings in ortho positions

One of the aims of modification was to obtain polymers with good solubility in common solvents. One of the ways of improving the solubility is introducing of the alkyl groups to the polymer structure. For this purpose diamines with the alkyl groups substituted to the phenyl ring in ortho position was used in polymerization reaction (Fig. 2). As could be expected, these modifications has caused changes in the conjugation effect, which was connected with inductive effect of these groups. The band characteristic of the stretching vibrations of the imine group has shifted to higher wavenumbers relative to the position of this band in the spectrum of unsubstituted polymer PA1 (Tab. 2). Especially strong shift was observed in the case of polymers with the phenyl ring substituted in both *ortho* positions. In the case of polymers with biphenyl or diphenylmethane rings between nitrogen atoms the C=N stretching band has appeared at about 1622 cm^{-1} for polymers with one and at about 1633 cm^{-1} for polymers with two *ortho* substituted positions of the phenyl rings, respectively. In the case of substitution of the both ortho positions of the phenyl ring this band has appeared at even higher frequencies than for N-bezylideneaniline; moreover it has occurred at the same wavenumber as in the case of simple Schiff bases with one aromatic ring attached to the nitrogen atoms.

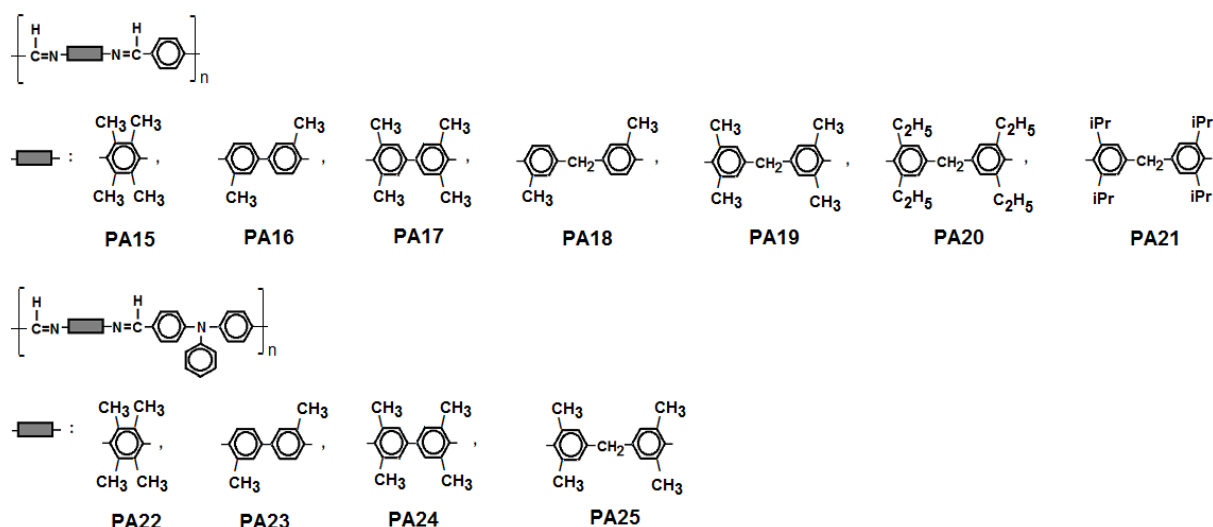


Fig. 2. The chemical structures of analyzed polyazomethines with alkyl substituted to the phenyl rings

2.1.4. Conjugation in model compounds – bis Schiff bases [H1, H3]

To explain such relatively large shifts in the stretching frequency of the C=N groups, geometry optimization calculations were performed. For these calculations, bis Schiff bases, which consisted of two imine groups placed between three phenyl rings, in which phenyl rings were substituted by alkyl groups in ortho positions relative nitrogen atoms, were used as model compounds for the polyazomethines (Fig. 3). From obtained spectra indicates that in the model compounds bands derived from the stretching vibrations of the C=N groups have appeared at higher wavenumbers than in the case of corresponding polymers (Tab. 1, 2), which prove the better conjugation effect in polyazomethines and is connected with longer conjugated system. However, differences in position of this band resulting from modification of model compound chemical structures are higher than in analogous polymers.

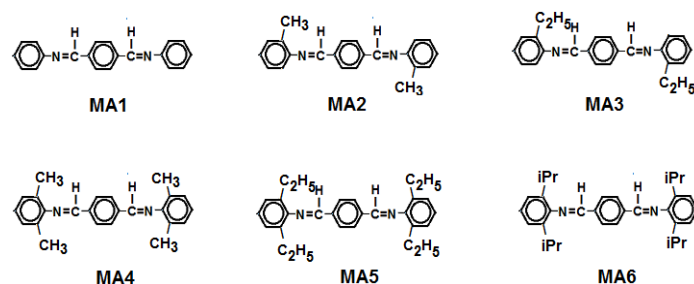


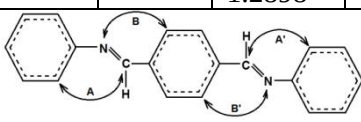
Fig. 3. The chemical structures of alkyl substituted models for geometry optimization

On the base of literature data concerning the isomerization of polyazomethine PA1 [41-42], N-benzylideneaniline [39-40] and results of geometry optimization calculated by our group for unsubstituted model MA1, for geometry optimization of the model compounds, containing

the alkyl substituents in phenyl ring, I have choose the *E-E* isomer. After calculation of the lowest energy molecule structure I have analyzed the lengths of the N=CH, C-N= and =CH-C bonds and torsion angle of the imine bond plane relative to the phenyl ring.

Table 2. Results of geometry optimization obtained for the model compounds

Model	ν C=N [cm ⁻¹]	l C=N [Å]	l C-N= [Å]	l =CH-C [Å]	Torsion angles A and A' [°]	Torsion angles B and B' [°]	N---H distances [Å]
MA1	1617	1.2916 1.2916	1.4122 1.4124	1.4697 1.4697	34.05 -34.86	5.63 -8.62	
MA2	1620	1.2917 1.2916	1.4127 1.4128	1.4697 1.4698	36.94 -37.53	6.20 -8.80	2.7934 2.7939
MA3	1624	1.2916 1.2916	1.4132 1.4133	1.4698 1.4698	38.07 -38.51	7.02 -8.80	2.6524 2.6526
MA4	1635	1.2900 1.2900	1.4132 1.4132	1.4709 1.4709	51.32 -51.61	7.52 -9.83	2.7718 2.6909
MA5	1639	1.2888 1.2888	1.4170 1.4170	1.4719 1.4718	-79.70 79.07	-8.24 5.97	2.6876 2.6344 2.6337 2.6888
MA6	1636	1.2898 1.2898	1.4148 1.4149	1.4714 1.4713	64.26 -64.65	-6.93 4.97	2.5096 2.5054

where:  , l – bond lengths.

The C=N, C-N= and =N-C lengths obtained from calculations for the model compounds MA2 and MA3 with phenyl ring substituted by methylene and ethylene group in one ortho position were almost the same as for the unsubstituted model compound MA1.

Some differences have occurred for torsion angles of phenyl rings attached to the nitrogen atoms. The A and A' angles have increased by 3- 4° (Tab. 2) in relations to these angles in MA1 the model compound. The changes are small but the shift of the band arising from the C=N stretching vibrations after substitution by methylene and ethylene groups are 3 and 7 cm⁻¹, respectively. It should be noted that distances between the imine nitrogen atoms and hydrogen atoms from the alkyl groups were less than 3Å, which cause that the interactions between these atoms may occur [45]. These interactions are weak but can explain changes in torsion angles of the phenyl rings attached to the nitrogen atoms (A and A').

Calculations performed for the model compounds with substituted both ortho positions of the phenyl rings, have showed that in that case the imine C=N bonds were shortened,

which with simultaneous elongation of neighboring C-N= and =N-C bonds, indicates the increase in double character of this C=N bond and as consequence decrease in conjugation effect. However, relatively high shift of the band arising from the stretching vibrations of the C=N group was caused by high twist of the phenyl ring with substituted alkyl group in relation to the C-N=C-C bond plane. In the case of the model compound with substituted ethyl groups (MA5) the angles were close to right angle. Thus, the influence of the methyl and ethyl groups substituents of the phenyl ring in both ortho positions are consistent with inductive effect of substituent. The stronger inductive effect of the ethyl group has caused higher diminishing in conjugation effect. However in the case of isopropyl substituents exhibiting stronger inductive effect than ethylene groups, the results obtained for the lengths analyzed bonds as well as torsion angles indicates better conjugation in that case than for ethylene substituents. Better conjugation in that model compound confirms also FTIR spectra; the band corresponding to the stretching vibrations of the C=N group for the model MA6 have appeared at lower wavenumber than in the case of the model compound MA5. From the Table 2 indicates that in the model compound M6 the distances between hydrogen atom of the isopropyl groups and nitrogen atoms decrease significantly, in relation to the model compounds MA4 and MA5. From the literature reports is known that hydroxyl groups in ortho positions of the phenyl ring relative to the nitrogen atom, increase the conjugation effect in polyazomethine as a result of interactions between proton of hydroxyl group with the nitrogen lone electron pair [4]. In the case of alkyl groups such interactions are weaker, however they influence on conjugation effect. Due to the fact that calculated distances between mentioned above atoms were less than in the case of the model MA5, the interactions between them were higher. As a results, these interactions in higher degree have caused weakening of the isopropyl group inductive effect than the ethyl group one.

Described above dependencies of conjugation between the imine group and the phenyl ring in investigated polyazomethines and their model compounds were confirmed by ^1H and ^{13}C NMR method investigations.

Summarizing, based on the FTIR spectra I have determined relationship between the chemical structure of polyazomethines and conjugation of the imine group with the aromatic ring.

Among the polyazomethines studied the best conjugation was observed for the simplest polyazomethine, built alternately from the imine group and the benzene ring. Replacement of the benzene ring attached to the nitrogen atom by biphenyl one greatly decreases the effect of conjugation in polyazomethine. Further changes in the conjugation are much smaller,

regardless of the number of rings and connecting groups. The triphenylamine attached to the imine carbon atoms influences on conjugation by the same way as biphenyl or diphenyl ether connected to the nitrogen atoms. The fused rings, as naphthalene ring attached to the nitrogen atoms in 1,5 positions or fluorene ring, also diminish the conjugation effect. Aliphatic groups substituted to the phenyl rings in ortho positions, relative to the nitrogen atoms, particularly strong decrease the conjugation, especially in the case of substitution of the both ortho positions. Geometry optimization performed for the model compounds of these polymers demonstrated relatively high twist of the phenyl ring in relation to the imine bond plane. Based on these calculations I have showed the presence of interaction between the nitrogen atom of imine group and the hydrogen atom of alkyl group in these polyazomethines. In the case of isopropyl groups these interactions are slightly improves the conjugation.

Generally, polymers exhibit slightly better conjugation than the corresponding model compounds, and the differences in conjugation, depending on the chemical structure are smaller in the case of polymers.

2.2. Influence of the polyketimine and their model compounds structure on conjugation of imine group with phenyl ring. [H2 i H3]

Modification of the polyazomethine structure by replacing the hydrogen atom of the imine group by the phenyl ring leads to a ketimine structure. While the synthesis and optical or conductive properties of various chemical structure polyazomethines have been relatively well described in the literature, significantly less reports characterizing polyketimines could be found. Among the polyketimines synthesized in the Centre [16-18, 27, 28], in order to investigate the influence of chemical structure on the conjugation effects between the imine group and phenyl rings, I have chosen polyketimines synthesized via a polycondensation reaction of p-dibenzoylbenzene or 1,8-disebacoylbenzene or trans-1,2-dibenzoylethylene with proper aromatic diamines (Fig. 4). FTIR spectra obtained for these polyketimines I have compared with the spectra of corresponding polyazomethines obtained from terephthalaldehyde and diamines and also with the ^1H NMR spectra.

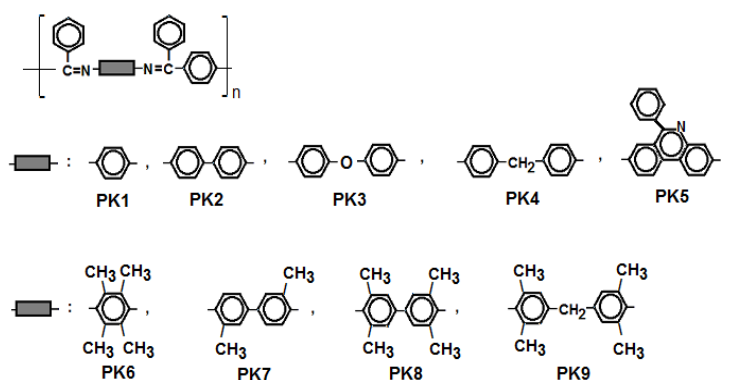


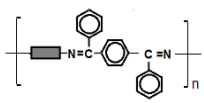
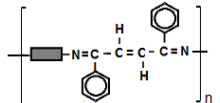
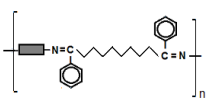
Fig. 4. The chemical structures of polyketimines investigated

2.2.1. Conjugation in polyketimines obtained from *p*-dibenzoylbenzene

The carried out investigations prove that in polyketimines the band characteristic of the imine group stretching vibrations occurs at lower wavenumbers than for the corresponding polyazomethines (Table 3). In the case of polyketimine PK1 and polyazomethine PA1 the difference was 4 cm^{-1} , but for polymers after modification of the phenyl ring derived from diamines, involving the introduction of a second benzene ring (PK2, PK3, PK4), these differences have increased. Thus, in polyketimines the modification of the phenyl ring originating from the amine causes less changes in the conjugation of the imine group with aromatic rings than in the corresponding polyazomethines. Introduction of the 4-phenylphenanthridine rings (PK5) does not change the conjugation compared with polyketimine PK1.

Similarly as in polyazomethines the highest shifts of analyzed band were observed for polyketimines with methyl groups substituted to aromatic ring attached to the nitrogen atom in both ortho positions, relative to the nitrogen atoms. However, in the case of polyketimines these shifts were significantly less than in polyazomethines. For polyketimine PK6 this band was shifted by 7 cm^{-1} compared with unsubstituted PK1, while for corresponding polyazomethines the difference was 22 cm^{-1} and the difference in position of analyzed band for polyketimine PK6 and analogous polyazomethine PA6 was 19 cm^{-1} . Thus, the phenyl ring attached to the imine carbon atom instead of the hydrogen atom considerably diminishes positive inductive effect of the methyl groups. For other studied polyketimines with the methyl groups substituted to the phenyl rings in both ortho- positions the differences are slightly.

Table 3. Positions (ν) of the bands characteristic for the stretching vibrations of the C=N group in polyketimines in FTIR spectra and chemical shifts (δ) of this group in ^{13}C NMR spectra

									
Name	ν C=N [cm $^{-1}$]	δ ^{13}C NMR C=N group [ppm]	Name	ν C=N [cm $^{-1}$]	^{13}C NMR C=N group [ppm]	Name	ν C=N [cm $^{-1}$]	δ ^{13}C NMR C=N group [ppm]	
PK1	1608	167.56	PK10	1602	168.28 168.41 168.82	PK17	1620	169.80	
PK2	1610	167.46 167.81	PK11	1603	168.28 168.45	PK18	1623	170.14	
PK3	1609	167.74	PK12	1610	169.08	PK19	1614	170.80 170.78	
PK4	1614	167.43	PK13	1614	169.15	PK20	1623	165.98	
PK5	1608	167.63							
PK6	1615								
PK7	1619	166.72 166.26							
PK8	1622	166.70 166.68	PK14	1623	165.98	PK21	1625	166.02	
PK9	1621	166.02 166.60							
			PK15	1627	169.99	PK22	1650		
			PK16	1627		PK23	1650		

2.2.2. Conjugation in the model compounds of polyketimines

Also the models of polyketimines were investigated; analogously to the model compounds of polyazomethines: corresponding ketimines MK1 and MK2 (Fig. 5). From the FTIR spectra indicates that the band attributed to the stretching vibrations of the C=N group occurs in model compounds at slightly higher wavenumbers than in corresponding polyketimines and differences resulting from the modification of the phenyl ring are comparable. From comparison of FTIR spectra of these model compounds with the spectra of corresponding model compounds of polyazomethines (MA1 and MA4) indicates that substitution of the imine carbon atom by the phenyl ring affects not only the position of the band derived from the vibration of the C=N or =N-C group, but also the position of the bands characteristic of the vibration of the methyl group. Furthermore, besides

the appearance of bands derived from the phenyl ring, the shift of bands corresponding to the vibration of the rings in the main chain were observed.

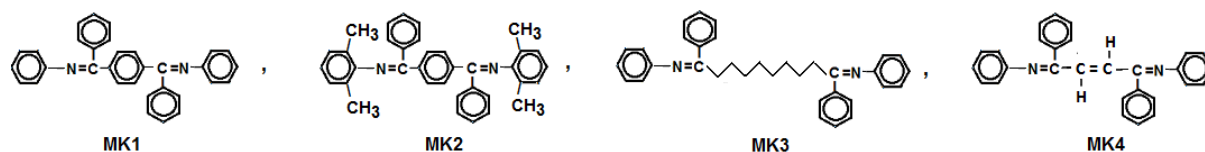


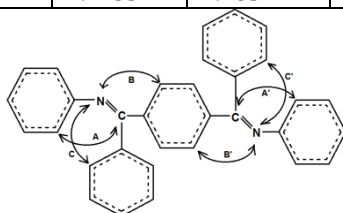
Fig. 5. Chemical structures of model compounds for geometry optimization

Thus, the results obtained indicate the change in the spatial arrangement of the aromatic ring with substitution by methyl groups. It was confirmed by the results of geometry optimization performed for the polyketimine models: unsubstituted (MK1) and the model with the phenyl ring substituted by the methyl groups at both ortho positions relative to the nitrogen atom (MK2). I have performed the calculations assuming the E-E conformation and the C_{2h} symmetry, according to the previous preliminary calculations obtained for the unsubstituted ketimine MK1 (Tab. 4) .

It was demonstrated that in the model compound MK2, containing the phenyl rings, attached to the nitrogen atoms, substituted by two methyl rings, the C=N bonds was distinctly longer and the C-N= and =C-C bonds considerably shorter than in the unsubstituted model MK1. Such large differences in bond lengths would cause higher, than observed in FTIR spectra, differences in positions of the bands arising from the stretching vibrations of the imine groups if the torsion angles A and A' do not decrease by 35° , relative to the unsubstituted model compound. In the case of polyazomethines these angles were increasing by 17° w MA4 (Tab. 2) and the shift of the band characteristic for the stretching vibrations of the C=N group was significantly higher. Furthermore, the distance between the nitrogen atom of imine group and a hydrogen atom of the methyl group was greater in the case of ketimines. Thus, such a small shift of the analyzed bands may not be cause by interaction between the nitrogen atom and the hydrogen atom of the methyl group, as it is in the case of bis Schiff bases.

Table 4. Results of geometry optimization performed for the model compounds of selected polyketimines

Model	$\nu_{\text{C=N}}$ [cm ⁻¹]	Bond length [Å]				Torsion angle [°]*			N---H distance [Å]
		C=N	C-N=	=C-C**	=C-C***	A and A'	B and B'	C and C'	
MK1	1613	1.2929	1.4104	1.4864	1.4850	49.53	81.61	40.18	
		1.2928	1.4103	1.4864	1.4851	49.17	81.62	40.36	
MK2	1619	1.2913	1.4134	1.4870	1.4860	84.64	75.93	38.95	2.8313
		1.2912	1.4134	1.4870	1.4860	84.63	75.92	38.96	2.8313
MK3	-	1.2918	1.4113	-	1.4857	67.49		-58.71	
		1.2931	1.4115	-	1.4858	55.70		56.22	
MK4	-	1.2936	1.4093	1.4799	1.4854	45.10	-	-40.55	
		1.2936	1.4092	1.4799	1.4854	45.08		-40.55	



* torsion angles as follows:

** bond between the imine carbon atom and the carbon atom from the phenyl ring in the main chain

*** bond between the imine carbon atom and the carbon atom from the side phenyl ring

On the basis of the geometry optimization results I have proposed a hypothesis that the second phenyl ring attached to the nitrogen atom of imine group was involved in the conjugation with the imine group. This was confirmed by the geometry optimization calculations, which showed that in the case of the model compound MK1 bond length between the carbon atom of the imine group and the carbon atom of the side phenyl ring was smaller than the length of the bond between the carbon atom of the imine group and the carbon atom of the phenyl ring from the main chain. Additionally, in ketimine MK2 the torsion angle of side phenyl ring attached to the carbon atom of the imine group relative to the plane of this group was decreased, which has improved the conjugation in the direction of this ring and thereby has diminished the induction effect of the methyl groups in comparison to this effect observed for analogous azomethines.

2.2.3. Conjugation in polyketimines obtained from 1,8-disubstituted benzene

In the case of polyketimine obtained from diketone: 1,8-disubstituted benzene (1,8-dibenzoyloctane) thus, in the case if in polymer chain instead of the benzene ring attached to the imine carbon atoms, the octyl group occurs, the conjugation in the main chain is limited to a number of isolated systems: the phenyl ring in the main chain/N=C group/side phenyl ring (Fig. 6). From geometry optimization performed for the model compound MK3 indicates that the C=N

bond is shorter and the C-N= bond is longer than in the model MK1. Additionally, higher torsion angles A, A', C and C' cause diminishing in conjugation relative to the ketimine MK1 (Tab. 4). The band characteristic for the stretching vibrations of the imine group occurs in this case at 1620 cm^{-1} thus, at lower wavenumber (by 7 cm^{-1}) than in the case of N-benzylidene-aniline, which contains similar length of conjugated system. Better conjugation in the model MK3 and polymer PK17 is caused by positive inductive effect of the octyl group.

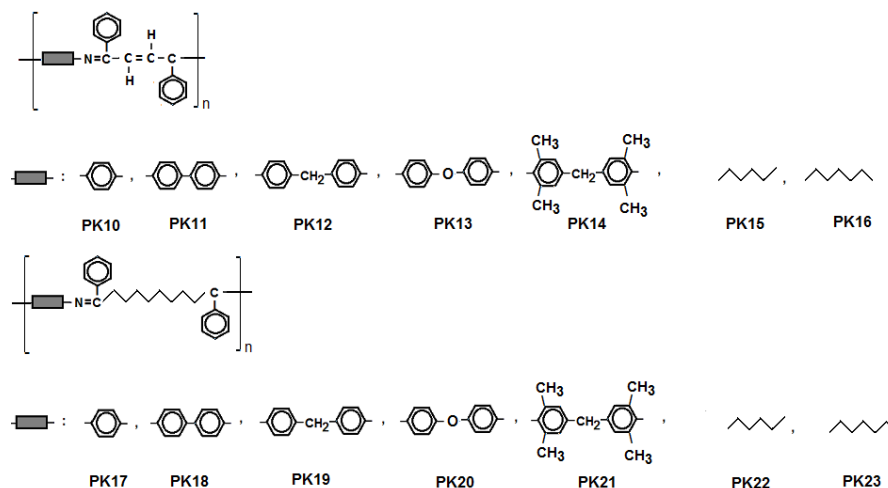


Fig. 6. Chemical structures of investigated polyketimines obtained from *trans*-1,2-dibenzoyl ethylene and from 1,8-disebacoylbenzene

Modifications of phenyl ring derived from diamine have caused in that case analogous, although weak changes in conjugation than in polyketimines obtained from terephthalaldehyde (PK1, PK2, PK3, PK4 and PK8). Introduction of alkyl group instead of the phenyl ring attached to the nitrogen atoms (PK22 and PK23) has caused stronger reduction in conjugation than this observed for simply Schiff bases with the benzene ring connected to the imine carbon atom. The band originating from the imine group vibrations for polymers PK22 and PK23 have appeared at 1650 cm^{-1} .

2.2.4. Conjugation in polyketimines obtained from *trans*-1,2-dibenzoyl ethylene

However, in the case of polyketimines obtained from diketone *trans*-1,2-dibenzoyl ethylene I have showed that ethylene group occurring instead of the phenyl ring has improved the conjugation in polyketimine obtained via polycondensation reaction of this diketone with dianiline (PK10). The band arising from the stretching vibrations of the C=N group have appeared at lower (by 6 cm^{-1}) wavenumber than for analogous polyketimine PK1. From geometry optimization, which I have performed for the model compound of this polyketimine (MK4), indicates that the C=N bond was longer and the C-N= one shorter than in the model

compound MK1. Also less torsion angles A and A' have improved the conjugation. However the angles C and C' were almost the same as in the ketamine MK1. Thus, the observed improvement in conjugation of polyketimine PK2 concerns the main chain.

Similar difference, between polymers of the both series, in position of the band ascribed to the imine group vibration (7 cm^{-1}) have showed polyketimines with the biphenyl group attached to the nitrogen atoms (PK11 and PK2). However, further modifications of these rings by introducing oxygen bridge (PK13) or methylene group (PK12) between them have caused that these differences disappeared. This also applies to the phenyl rings substituted by the methyl groups in ortho positions relative the nitrogen atoms (PK14).

Generally it can be concluded that polyketimines exhibit better conjugation of the imine group with the phenyl rings than polyazomethines with analogous chemical structures. Furthermore, the better conjugation in polyketimines obtained from dianiline and various diketones the higher changes is caused by modification of the phenyl ring derived from diamine. In the case of polyketimine obtained from the trans-1,2-dibenzoyloethylene and aliphatic diamines the conjugation is comparable to that seen for the N-benzylideneaniline.

3. Influence of protonation of polyimines on conjugation effect of imine group with aromatic ring

Changes in photooptical and conductive properties of polyimines can also be achieved by the protonation. As complexation agents are usually used metals, their salts, acids, alcohols or halogen [23-26]. In our studies we have used as complexation agents sulfonic acids, phenols, alcohols, and halogenated derivatives of aliphatic hydrocarbons [2, 29, 33, 46-49].

3.1. Protonation of polyazomethines [H4, H5, H6]

To study the influence of protonation on the conjugation effect of the imine group and the phenyl ring I have chosen the polyazomethines obtained from 4,4'-diformyltriphenylamine PA10, PA11 and PA13, differing the structures of aromatic rings derived from the diamine and PA24 and PA25, containing additionally the methyl groups substituted to the phenyl ring in both ortho positions relative to nitrogen atom. Such substituted methyl groups may hinder the protonation. As protonation agents the methanesulfonic acid (MSA) and p-chlorophenol (p-CP) were selected thus, compounds differing acidity and molecular size.

3.1.1. Protonation by methanesulfonic acid

Primarily I have studied protonation of the model compound MA7, corresponding to polyazomethine PA11. In that case the band characteristic of the C=N group stretching vibrations occurs at 1622 cm^{-1} . After adding MSA in the 1:1 ratio this band has significantly decreased its intensity (Fig. 8) and simultaneously has appeared a new band at 1646 cm^{-1} , thus at higher wavenumber. Protonation of azomethines by MSA has caused in that case decrease in conjugation effect of the imine group with the phenyl ring. Also the differences observed for the bands characteristic of the phenyl ring vibrations might be a result of the changes in conjugation effect. After adding the MSA to the MA7, in the region attributed to the stretching vibration of the phenyl ring additional bands at: 1610 , 1580 and 1513 cm^{-1} (Fig. 7) has appeared and in the region due to deformation vibration of the phenyl ring ($1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) changes in bands intensities were observed. The presence of interactions between the hydrogen atom from the MSA acid group and the lone electron pair from the MA7 nitrogen atom was confirmed by the appearance of the band at 2642 cm^{-1} , corresponding to the stretching vibrations of the N^+H group (Fig. 7). At the same time, the shifts of bands occurring in the spectrum of MSA are observed. In the region of $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, characteristic of the stretching vibrations of the OH acid group, in the pure MSA

spectrum a broad band overlapped the band arising from the methyl group was observed. After adding the MSA to the azomethine the shape of this band has changed and the bands ascribed to the methyl group has become good visible.

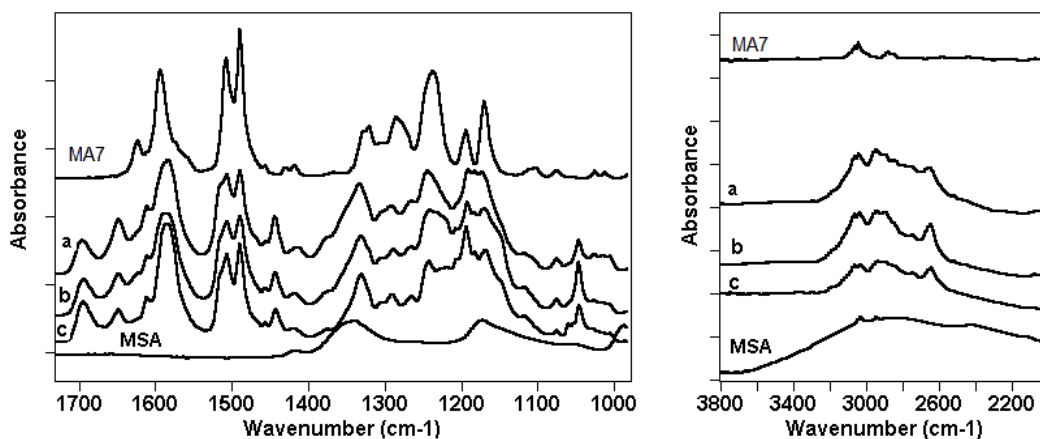


Fig. 7. FTIR spectra of azomethine MA7 and its mixtures with MSA at molar ratio: 1:1(a), 1:2 (b), 1:3 (c) and MSA in the range of 1720-980 and 3800-2100 cm^{-1}

Also the shape of the band in the range of 1200-1100 cm^{-1} (Fig. 7), corresponding to the stretching vibrations of the S=O group, was changing. In the MSA spectrum a broad band at 1170 cm^{-1} has occurred. After mixing with azomethine additional band at 1182 cm^{-1} has appeared. Addition of MSA at 1:2 and 1:3 molar ratios did not cause further, marked changes throughout the FTIR spectrum.

During protonation of azomethine MA7 by the MSA I have not observed any changes in the band arising from the stretching vibrations of the Ph-N group, which means that tri-substituted nitrogen atom of triphenylamine do not undergo the protonation. A weak band appearing after adding the MSA at 1695 cm^{-1} , characteristic of the stretching vibrations of the C=O aldehyde group, means that during the azomethine protonation hydrolysis caused by the presence of little amount of water in the MSA has also slightly occurred.

In the case of polyazomethine PA11 I have observed identical changes in FTIR spectrum after addition of MSA as described above for the model compound MA7.

For further research I have chosen polyazomethine containing in the main chain the biphenyl group attached to the nitrogen atoms (PA10) and polymer with analogous structure including additionally the methylene groups substituted to phenyl ring at ortho position relative to the nitrogen atoms (PA24). In the case of these polymers the changes observed in their spectra after adding the MSA were less visible than for polyazomethine PA11 and its model

compound MA7 (Fig. 8). To separate overlapped bands I have used the curve fitting method in the range from 1716 to 1540 cm^{-1} . From calculations were indicated (Tab. 5) that after adding the MSA the area of band at 1621 cm^{-1} characteristic of the C=N group stretching vibrations was diminished and simultaneously the band at 1662 cm^{-1} (thus at higher wavenumber) has occurred, which indicates the worsening in conjugation effect.

Table 5. Results of curve fitting calculated for the FTIR spectra of polymers PA10 and PA24 and their mixtures with MSA in the region of 1716-1540 cm^{-1}

Band	PA10				PA24			
	polymer		after adding MSA		polymer		after adding MSA	
	ν [cm^{-1}]	area	ν [cm^{-1}]	area	ν [cm^{-1}]	area	ν [cm^{-1}]	area
ν C=O	1693	1.14	1692	3.43	1695	1.10	1694	1.27
ν C=O	1672	3.38	1677	0.86	1678	2.55	1676	3.26
ν C=N ⁺			1662	2.71	1635	6.70	1638	6.28
ν C=N	1625	4.24	1625	3.11				
ν Ph	1608	1.61	1609	1.44	1608	3.33	1610	2.17
ν Ph					1593	8.36	1593	9.66
ν Ph	1589	13.68	1589	13.25	1585	0.94	1584	4.05
ν Ph	1572	1.09	1573	1.94	1575	3.36	1576	4.06
ν Ph	1561	2.93	1563	2.45	1562	1.30	1563	1.35

The changes in areas of bands corresponding to the stretching vibrations of the phenyl ring were minimal. In the spectrum of polyazomethine after protonation a weak band at 2645 cm^{-1} has also occurred, confirming formation of the group NH⁺.

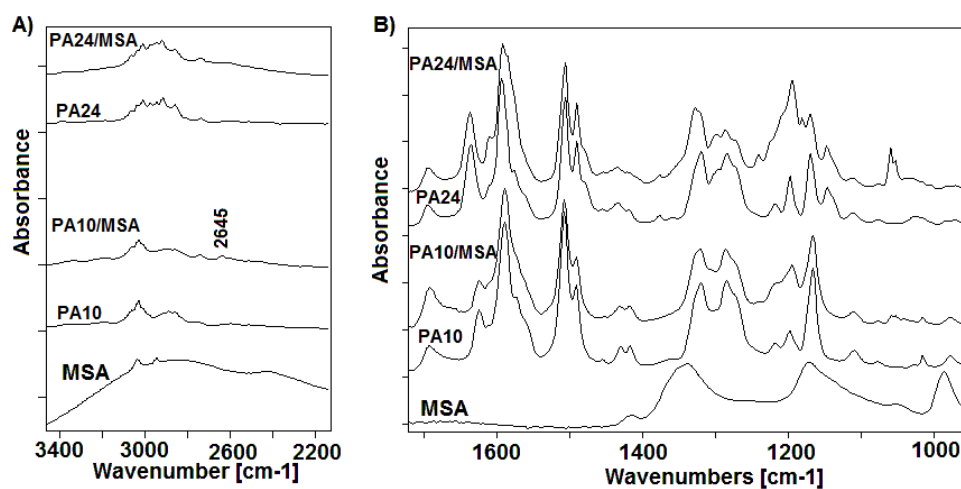


Fig. 8. FTIR spectra of polymers PA10 and PA24 and their mixtures with MSA

In the case of polyazomethine PA24 containing the phenyl ring substituted by the methyl groups at ortho position relative to the nitrogen atom, after adding the MSA no changes in the region of 2800-2500 cm^{-1} were observed. Thus, the NH⁺ group has not formed. The area of the band arising from the stretching vibrations of the C=N group has not change

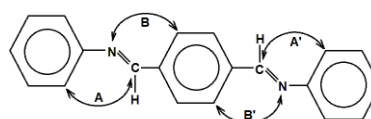
(Tab. 5), although the band at 1635 cm^{-1} has slightly shifted to 1638 cm^{-1} . I have also observed relatively big changes in the region of the phenyl ring stretching vibrations and vibrations of the SO_3 group. Thus, from comparing the results of protonation of the both polymers indicates that the nature of interactions for the both cases is different.

Similar differences occurring during the prtonation by MSA I have observed for analogous polyazomethines PA13 and PA25, including instead of biphenyl group the diphenylmethane connected to the nitrogen atoms. In that case the protonation of unsubstituted polyazomethine PA13 has caused also decrease in intensity of the band at 1622 cm^{-1} with simultaneous occurring the bands at 1660 and 2630 cm^{-1} and changes in the region characteristic of vibrations of the SO_3 group. These changes are connected with the N--H interactions and formation of the $\text{C}=\text{NH}^+$ group. The protonation of polyazomethine PA25 has caused considerably larger changes in the regions due to the phenyl ring and the SO_3 group. There were not changes in the region of the stretching vibrations of the imine group. Also the band indicating the presence of the NH^+ groups has not appear.

Table 6. Results of geometry optimization performed for the molecules MA1 and MA2 and after their protonation

Model	$\text{l C}=\text{N}$ [Å]	$\text{l C}-\text{N}=\text{}$	$\text{l}=\text{CH}-\text{C}$	angles $\text{A} \hat{\text{A}} \text{A}'$ [°]	angles $\text{B} \hat{\text{B}} \text{B}'$ [°]	N---H distance [Å]
MA1	1.2916 1.2916	1.4122 1.4124	1.4697 1.4697	34.05 -34.86	5.63 -8.62	
MA1+ H^+	1.3793 1.3794	1.3997 1.3998	1.3683 1.3693	24.61 -24.98	-1.33 1.34	0.9961 0.9961
MA1+HCl	1.2916 1.2916	1.4120 1.4119	1.4695 1.4695	34.36 -33.87	4.43 0.01	2.5558 2.5553
MA1+2MSA	1.2924 1.2929	1.4153 1.4154	1.4688 1.4687	39.06 -38.59	-14.58 15.32	2.5855 2.5822
MA1+2p-CP	1.2919 1.2916	1.4120 1.4124	1.4695 1.4695	-36.57 34.48	-0.85 -3.79	2.5702 2.5916
MA4	1.2900 1.2900	1.4132 1.4132	1.4709 1.4709	51.32 -51.61	7.52 -9.83	
MA4+2MSA	1.2893 1.2899	1.4136 1.4135	1.4711 1.4708	53.45 50.69	7.08 -14.87	3.2688 2.9750
MA4+2p-CP	1.2902 1.2905	1.4132 1.4130	1.4708 1.4706	32.06 -33.10	5.61 -7.38	2.6957 2.6435

where:



l – bond length, angles A1 , A2 , B1 and B2 as follows:

To explain different behavior of polyazomethine during the protonation by MSA I have performed the geometry optimization for the MA1/MSA and MA4/MSA systems and the results I

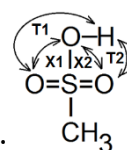
have compared with these obtained for the model compound MA1 and MA4 (Tab. 6). First, I have performed the calculations assuming that only proton interacted with azomethine and for the HCl as the protonation agent. The results obtained indicates that in the both cases the lengths of the C=N bonds were shortened, while the =N-C and =C-C ones were lengthened. Simultaneously torsion angles were diminished. Thus, in the case of protonation by HCl the increase in conjugation effect of the imine group with aromatic ring takes place, which is consistent with literature reports [50]. These changes were more pronounced when in the calculations I have taken into account only the proton as the protonation agent.

In the case of the MA1/MSA system the results of geometry optimization have shown that admittedly the length of the C=N bond was slightly higher relative to this in the MA1, but the torsion angles, especially the angles B and B' have notably increased. This confirms the decrease in conjugation effect.

Differences in geometry have also occurred for the MSA molecule. In the MA1/MSA system the S=O and O-H bonds were lengthened and the S-OH bond were shortened. This confirms the presence of interactions between the hydrogen atom of MSA and the imine nitrogen atom.

Table 7. Results of geometry optimization calculated for the MSA molecule before and after protonation

	l S=O [Å]	l S=O [Å]	l S-OH [Å]	l O-H [Å]	angle T1 [°]	angle T2 [°]	angle X1 [°]	angle X2 [°]
MSA	1.3775	1.3775	1.6577	0.9531				
M1/MSA	1.3801	1.3802	1.6483	0.9568	-61.14	52.33	105.74	105.68
	1.3808	1.3795	1.6488	0.9571	67.86	-76.24	106.27	104.95
M4/MSA	1.3835	1.3803	1.6490	0.9599	-46.92	1.13	106.52	105.26
	1.3778	1.3794	1.6493	0.9584	81.84	129.46	102.76	105.92



where: l – bond length, angles T1, T2, X1 and X2 as follows:

Results of the geometry optimization obtained for the MA4/MSA system indicate the significantly smaller differences relative to these obtained for the MA4. The C=N bond was slightly shortened and the torsion angles have increased. Relatively high distance (higher than in the MA1/MSA system) between the hydrogen atom of MSA acid group and the imine nitrogen atom has significantly weakened the N--H interaction relative to the MA1/MSA system. From the other hand calculated for the MA4/MSA system the lengths of the S=O

and O-H bonds in the MSA molecule were higher and the S-OH less, than for the MA1/MSA system. Also the differences between the torsion angles in the model compound/MSA systems and the MSA were higher for the MA4/MSA system than the MA1/MSA one. This means that despite the weaker N--H interactions, the SO₃ groups interact with the phenyl rings, changing their spatial arrangement.

The results of geometry optimization obtained for MA1/MSA and MA4/MSA prove that after adding the MSA the conjugation in the polymers analyzed decreases not only due to the C--N interactions but also as a result of the changes in the chain spatial arrangement due to interactions of the SO₃ group with the phenyl rings.

3.1.2. Protonation by the p-chlorofenol

The changes, which I have observed in the FTIR spectrum in the case of protonation by p-CP are quite similar for all investigated polymers and the model compounds. After adding p-CP to polymer or the model compound the band corresponding to the stretching vibrations of the C=N group has slightly shifted to lower wavenumbers thus, in opposite direction than in the case of protonation by MSA. This indicates that the effect of protonation by the p-CP is similar to forming the hydrogen bonds. Addition of larger amounts of p-CP (at p-CP/MA7 molar ratio as 2:1 and 3:1) has increased intensity of this band.

The presence of interactions of azomethine with the p-CP confirms occurrence of a series of bands in the region characteristic of the stretching vibrations of the N⁺H group; i.e. for the model compound MA7 at 2782, 2657 and 2586 cm⁻¹ (Fig. 9) and also the changes in the region characteristic of the stretching vibrations of the p-CP hydroxyl group.

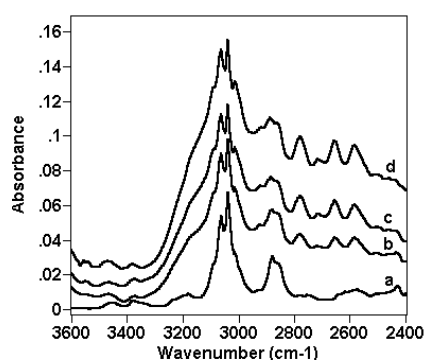


Fig. 9. FTIR spectra of azomethine MA7 (a) and its mixtures with p-CP at molar ratios: 1:1 (b), 1:2 (c), 1:3 (d) in the region of 3600-2400 cm⁻¹ after subtracting the p-CP spectrum

In the p-CP FTIR spectrum I have observed a broad band with maximum at 3343 cm⁻¹ and with a shoulder at 3545 cm⁻¹, which may be interpreted as the bands arising from bonded

(OH--Cl and OH--OH intermolecular hydrogen bonds) and free hydroxyl groups, respectively [52]. After mixing with azomethine the shape of this band was changed. After subtracting the p-CP spectrum the shoulder at about 3170 cm^{-1} was observed in that region. Intensity of this shoulder has increased after adding more amounts of the p-CP. Additionally, I have observed the changes also in the regions characteristic of the phenyl ring vibrations. Similarly as for the MSA no interactions between p-CP and three-substituted nitrogen atom were found. Analogous changes after adding the p-CP were observed in the polymer spectra. Moreover, in opposite to protonation by the MSA, identical changes were observed also in the case of polyazomethines with the phenyl ring substituted by the methyl groups at the ortho position relative to the nitrogen atom. These changes concern the absorbance bands of the polyazomethines as well as the p-CP and prove the presence the $\text{C}=\text{N}^+$ and NH^+ groups in the mixture after protonation (Fig. 10). Relatively strong increase in intensities of the bands at 1269 and 1329 cm^{-1} , characteristic of the deformation vibrations of the C-H groups in the phenyl rings confirms the interactions of polyazomethines with p-CP. This indicates that in that case the methyl groups do not hinder the protonation.

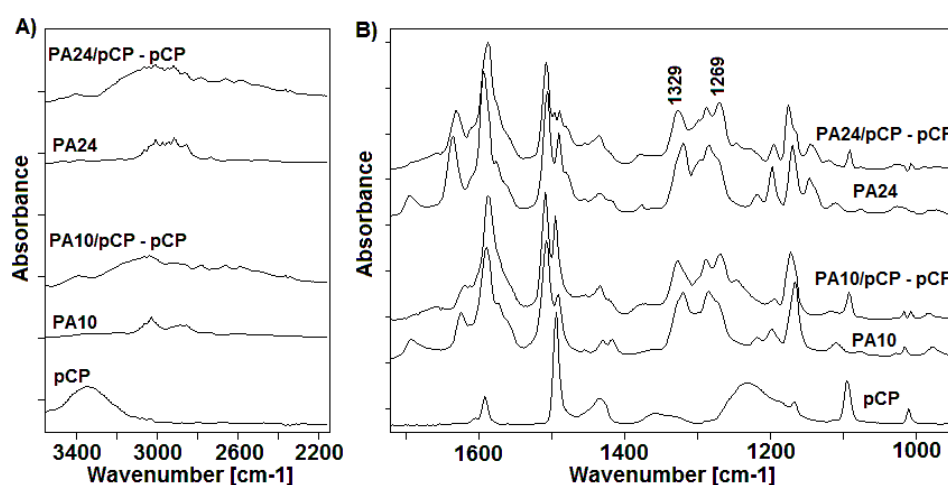


Fig. 10. FTIR spectra of polyazomethines PA10 i PA24 before and after adding the p-CP at 1:2 molar ratio obtained after subtracting the p-CP spectrum

In the aim to explain changes occurring in the polyazomethines FTIR spectra after their protonation by p-CP I have performed the geometry optimization for the MA1/p-CP and MA4/p-CP systems. Optimization has proved, that the length of the $\text{C}=\text{N}$ bond was decreased and the lengths of the $=\text{C}-\text{N}$ and $\text{N}-\text{C}=\text{}$ bonds were increased, relative to the model compound before protonation (Tab. 6). Furthermore, the torsion angles, especially the B and B', were diminished. It causes increase in conjugation. In the case

of the MA4/p-CP system these changes in the analyzed bond lengths and torsion angles were smaller in relation to the MA4, which may be caused by higher distance between the hydrogen atom of the p-CP hydroxyl group and the imine nitrogen atom. However also in that case the results of geometry optimization confirm increase in conjugation of the imine group with the phenyl ring after adding the p-CP.

Protonation by p-CP causes increase in conjugation, also in the case of polymers with the methyl groups substituted to the phenyl ring at both ortho positions, relative to the nitrogen atom. No interactions between the polyimine phenyl rings and p-CP were found.

3.2. Influence of protonation of polyketimines on the conjugation of the imine group with phenyl ring

3.2.1. Protonation of polyketimines obtained from dibenzoylbenzene [H7]

For investigations of the protonation on the conjugation of the imine group with the phenyl ring I have chosen the polyketimines PK4, PK7 and PK9. As a protonation agent the 1,2-(di-2-ethylhexyl)ester of 4-sulfophthalic acid (PSA) was used. This bifunctional compound forms a salt with polyimines, and after adding to selected phenols (i.e. m-cresol) exhibits the ability to self-assembly, as has been demonstrated for polyaniline [53-56]. After adding the PSA to the polyketimine PK4 the band characteristic of the C=N group vibrations have disappeared, and in the case of the PK7 and PK9 strongly diminished its intensity (Fig. 11a). Polyketimines PK7 and PK9 contain one and two methyl groups, respectively, substituted to the phenyl ring at ortho position relative to the nitrogen atom. These groups hinder the access of hydrogen atom from the PSA molecule to the imine nitrogen atom. For the all polymers investigated simultaneous increase in the intensity of the band at 1660 cm^{-1} , ascribed to the stretching vibrations of the ketone end groups, were observed. From curve fitting calculations indicates, that while in the spectra of polymers at that wavenumber occurs one band, after adding the PSA two overlapping themselves bands were obtained. The second band, at slightly lower wavenumber, I have assigned to vibrations of $\text{C}=\text{N}^+$ the group. Marked changes I have observed in the regions characteristic of PSA. The strongest bands in PSA spectrum has appeared at 1730 cm^{-1} with a shoulder at 1700 cm^{-1} (Fig. 11b and c), which I have ascribed to the stretching vibrations of free and associated C=O ester group (as a result of hydrogen bonds with the SO_3H group), respectively. After mixing with polyketimine the shoulder has disappeared and maximum of this band has shifted to 1727 cm^{-1} . The lack of associated C=O ester groups was a consequence of involvement of the hydroxyl groups

from the SO₃H group in interactions with the imine group. It is confirmed by the region due to the stretching vibrations of the hydroxyl group; two bands observed in the PSA spectrum at 3478 and 3403 cm⁻¹, for free and bonded groups, respectively, after mixing with polymers have disappeared and one, broad band has appeared, which indicates a change in the hydrogen bonds distribution in PSA.

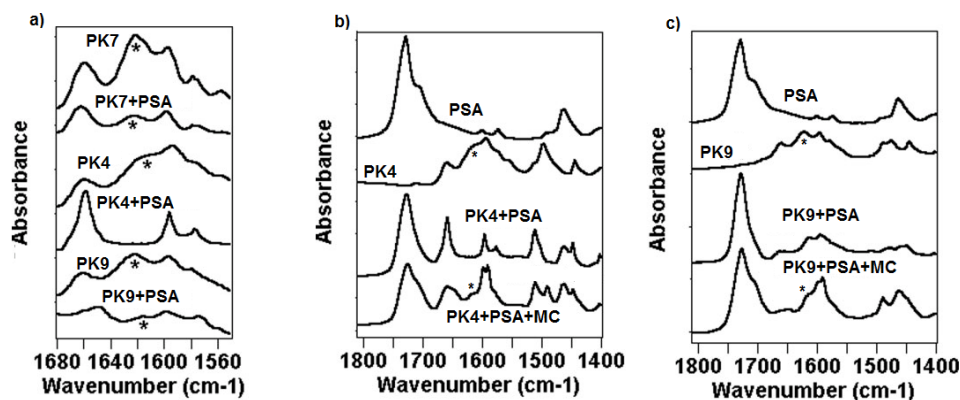


Fig. 11. FTIR spectra of polyketimines PK4, PK7 and PK9 and their mixtures with PSA in the region of 1680-1560 cm⁻¹ (a) and the PK4 and its mixtures with the PSA and PSA/MC in the region of 1800-1400 cm⁻¹ (b) and the PK9 and its mixtures with the PSA and PSA/MC in the region of 1800-1400 cm⁻¹ (c) (* – the band attributed to the stretching vibrations of the C=N group)

Polymers after primary protonation by the PSA were secondary protonated by the m-cresol (MC). Addition of the m-cresol to the PK/PSA complex at the 1:2:2 molar ratio has caused the reduction of the above described interactions; in the case of the K4 distinct shoulder at 1651 cm⁻¹ was occurred and for the other two polymers the band at 1660 cm⁻¹ explicitly has broadened. It follows that the hydroxyl groups present in the MC, interacting with the PSA, have weakened the N--H hydrogen bonds present in the polymer/PSA complex. A shoulder appearing in the PK/PSA/MC complex at 1705 cm⁻¹ confirms that part of the C=O ester groups formed hydrogen bonds with the hydrogen atom of the MC hydroxyl group.

The protonation of polyketimines by the 1,2-(di-2-ethylhexyl)ester of 4-sulfophthalic acid as a protonation agent causes analogous changes in conjugation as observed in the case of the protonation of polyazomethines by sulfonic acids, thus diminishes the conjugation. After adding m-cresol, the interaction between the imine nitrogen atom and hydrogen atom from the PSA sulfoxyl group were weakened, as a consequence of interactions of the MC hydroxyl group with the PSA ketone group.

3.2.2. Protonation of the polyketimines obtained from 3,8-diamine-6-phenyl-phenanthridine [H8, H9]

One of the modification of polyketimines, which was conducted in order to obtain materials emitting a light at a specific wavelength, was introduction the phenanthridine ring into the main polymer chain. For this purpose the corresponding polyketimines were synthesized via the polycondensation reaction of 3,8-diamine-6-phenylphenanthridine with p-di-benzoylbenzene (PK5), dibenzyl (PK24) and trans-1,2-dibenzoyl ethylene (PK25) (Fig. 12).

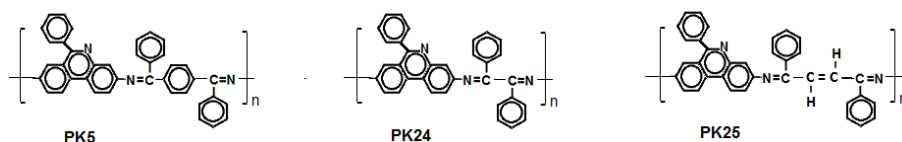


Fig. 12. Chemical structures of polyazomethines containing 6-phenylphenanthridine

For these polymers the band originating from the stretching vibrations of the C=N group I have observed at 1608, 1610 and 1618 cm^{-1} , respectively. This band partially has overlapped the bands ascribed to the stretching vibrations of phenanthridine ring. In the aim to separate particular bands I have used the curve fitting method in the region of 1650-1510 cm^{-1} (Tab. 8). To investigate the influence of protonation on the conjugation of the C=N group with the phenyl ring, the DL-camphor-10-sulfonic acid (CSA) and metanesulfonic acid (MSA) as protonation agent were used. From the curve fitting calculations indicates that in the analyzed range of spectrum six bands have appeared, among which three bands I have ascribed to vibrations of the phenanthridine aromatic ring, two to the phenyl ring stretching vibrations and one to the stretching vibrations of the imine group. After adding the CSA to the polyketimine PK25 at the 1:1 molar ratio, a new band at 1641 cm^{-1} has appeared (Fig. 13), which indicates the presence of the $\text{C}=\text{N}^+$ group. Furthermore, the area of imine group band was slightly decreased however, the area of band originating from the phenanthridine ring was considerably more diminished. The band at 1625 cm^{-1} has disappeared.

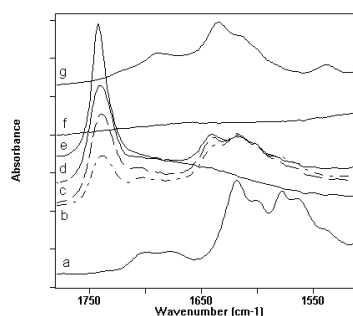


Fig. 13. FTIR spectra of the polyketimine PK25 (a), mixture of the PK25 with CSA at molar ratio 1:1 (b), 1:2 (c), 1:3 (d), the CSA (e) the MSA (f) and mixture of the PK25 with MSA at molar ratio 1:3 ratio (g) in the region of 1800-1500 cm^{-1}

Table 8. Results of curve fitting of PK5, PK 24, PK25 and PK25 doped with CSA, MSA, DSA, DA, DCA and DBr in the region of 1650-1510 cm^{-1}

Sample	Area of bands													
	$\nu \text{ C=N}^+$		$\nu \text{ Phn}$		$\nu \text{ C=N}$		$\nu \text{ Ph}$		$\nu \text{ Ph}$		$\nu \text{ Phn}$		$\nu \text{ Phn}$	
	wv cm^{-1}	area	wv cm^{-1}	area	wv cm^{-1}	area	wv cm^{-1}	area	wv cm^{-1}	area	wv cm^{-1}	area	wv cm^{-1}	area
PK5			1625	4.59	1609	6.00	1594	6.45	1576	1.87	1557	7.66	1527	0.45
PK24			1626	6.97	1608	7.93	1593	2.58	1577	4.80	1558	5.68	1533	1.91
PK25			1625	2.57	1618	7.14	1599	6.96	1579	3.35	1562	7.05	1537	2.07
PK25+CSA 1:1	1641	4.18			1618	5.48	1599	3.48	1579	2.38	1563	0.66	1549	0.49
PK25+CSA 1:2	1641	6.19			1618	4.46	1600	3.14	1584	1.67	1564	0.65	1548	0.47
PK25+CSA 1:3	1640	7.15			1616	3.29	1600	1.53	1584	1.38	1566	0.36	1549	0.20
PK25+MSA 1:3	1636	10.41			1613	3.42	1599	0.85	1585	0.90	1566	0.06		
PK25+DSA	1640	2.51			1618	5.86	1599	3.12	1579	2.74	1564	0.89	1556	1.08
PK25+DA	1634	2.08			1618	6.79	1598	2.82	1579	1.68	1563	3.42	1539	0.52
PK25+DCA	1633	2.10			1618	6.71	1597	2.77	1579	1.89	1563	4.01	1540	0.34
PK25+DBr	1635	1.60			1618	7.12	1598	3.15	1578	1.69	1563	0.93	1556	1.69

ν – stretching vibrations, Phn – phenanthridine ring, Ph – phenyl ring, wv – wavenumber.

Also after adding the following portions of the CSA mainly the bands originating from the phenanthridine ring have diminished. It follows that the CSA interacts mainly with the nitrogen atom from phenanthridine. In the case of using the MSA as a protonation agent, at a PK/MSA molar ratio as 1:3, all bands ascribed to the phenanthridine vibrations has disappeared, which has caused explicit increase in the area of band corresponding to the $C=N^+$ group vibrations, especially relative to protonation by the CSA. The area of the imine band in the both cases are almost the same. It follows that in the case of protonation of polyketimines, containing in the main chain phenanthridine ring by the CSA and the MSA, a hydrogen atom of the acid group interacts predominantly with the nitrogen atom of the phenanthridine ring, and only slightly with the nitrogen atom of the imine group. Stronger interactions appear in the case of the MSA.

Subsequently, the protonation of the polyketimine PK25 was investigated, using as the protonation agents decanoic acid (DC), *n*-decyl alcohol (DA), *n*-decyl sulfonic acid (DSA) and 1,10-dibromodecane (DBr) i.e., the chemical compounds differing in the dipole moments and containing relatively long aliphatic ring. From analysis of the results of curve fitting (Tab. 8) follows that after adding the protonation agent a new band have appeared in the region of $1640\text{--}1633\text{ cm}^{-1}$. The areas of bands corresponding to the phenanthridine ring vibrations have decreased. Area of band corresponding to the imine group vibrations has diminished to much lesser degree. Thus, similarly as for the protonation by CSA and MSA, the hydrogen atom of the protonation agent interacts mainly with the nitrogen atom of phenanthridine ring. However, the highest changes, comparable to these of protonation by the CSA, were observed in the case of protonation by the DSA. In that case the band demonstrating the presence of the $C=N^+$ group occurs at 1640 cm^{-1} (Fig. 14B) and it is the furthest shifted band from among the bands derived from the $C=N^+$ in analyzed PK25/protonation agent complexes, relative to the band originating from unprotonated $C=N$ group. The lowest changes I observed for the DBr.

From the results obtained follows, therefore, that the greater the acidity of the protonating agent the greater interaction occur between the $C=N$ group of phenanthridine ring and a protonation agent.

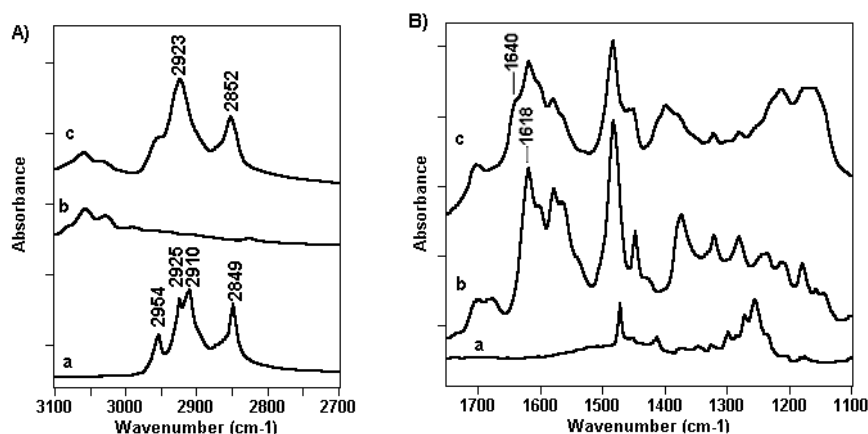


Fig. 14. FTIR spectra of DSA (a), polyketimine PK25 (b) and their mixture at 1:1 molar ratio

Some changes I observed also in the region characteristic of the stretching vibrations of the CH₂ groups of aliphatic chain in the protonation agent (Fig. 14A). From literature reports indicates that this region is sensitive for conformations and ordering of aliphatic chain, e.g. of polyethylene; region 2915-2918 cm⁻¹ corresponds asymmetric vibrations of the methylene group in the *all-trans* conformation, while the region of 2924-2930 cm⁻¹ in the *gauche* conformation [57-58]. In the region of symmetric vibrations of the methylene group the band at about 2850 cm⁻¹ corresponds to the *gauche* and at about 2875 cm⁻¹ to the *all-trans* conformation. From the analysis of the spectra of the protonation agents follows that the aliphatic chain in DC appears in the *all-trans* conformation, DA in *gauche* conformation while in the DSA and DBr occur the both conformers. After protonation the bands corresponding to the *all-trans* conformation disappear and for the all analyzed complexes in the both regions occur only the bands characteristic for the *gauche* conformation occur.

I proved that in the case of protonation of polyketimines containing the phenanthridine ring in the main chain, the hydrogen atom interacting mainly with the nitrogen atom of the phenanthridine ring and only to a small degree with the nitrogen atom of the imine group. Furthermore, the greater the acidity of the protonation agent the stronger these interactions. Protonation changes the conformation of the aliphatic chain of the protonation agent.

4. Influence of temperature on the conjugation of the imine group with the phenyl ring

One of the reasons for interest in the synthesis polyketimines is their relatively high thermal stability, enabling the use of materials derived from them, for working in higher temperatures. Thus, it seems interesting to investigate how the temperature increase influences on the effect of conjugation. Heating of polymers can lead to conformational changes and the changes in the ordering of the polymer chains.

4.1. Influence of trans/cis isomerisation on conjugation in ketimines (H3, H10)

The presence of the C=N double bond in the chemical structure of polyimines and their model compounds cause that they may occur in the *trans* and *cis* forms. The presence of the *E-E* as well as the *Z-Z* isomeric forms in the ketimine MK1 and MK2 proved the DSC and NMR analyses. Only for the ketimine MK1 we managed to separate these two isomeric forms. In the FTIR spectra I observed a series of differences between the *E-E* and *Z-Z* forms. The difference in position of the band characteristic of the stretching vibrations of the C=N groups is only 2 cm⁻¹; in the case of the *E-E* this band appears at 1615 and for the *Z-Z* one at 1613 cm⁻¹. Higher difference, 6 cm⁻¹, is observed for the stretching vibrations of the C-N group. Relatively high shifts occur for the stretching and deformation vibrations of the phenyl ring and the highest for the deformation vibrations of the C-H group in the phenyl ring.

The both isomeric forms of the ketimine MK1 I heated to the temperature of 250°C, recording the FTIR spectra by 10°C. In the case of heating the *Z-Z* ketimine the changes began from the 120°C and concerned the bands attributed to the deformation vibrations of the C-H group in the aromatic ring (1320-1250 cm⁻¹). The changes in position and shape of the band characteristic of the stretching vibration of this group (3100-3000 cm⁻¹) and the phenyl ring (1600-1400 cm⁻¹) were observed from the 200°C. However relatively weak changes concerning the band corresponding to the stretching vibrations of the C=N group (1618 cm⁻¹) and the C-N group (1179 cm⁻¹) appear from the 220°C. It was found that after cooling only small changes relative to the spectrum recorded at 250°C were noted. Furthermore this spectrum in the whole range is identical as the spectrum of the *E-E* form before heating. It proves that during the heating the inversion of the *Z-Z* form to the *E-E* isomeric form took place.

During the heating the *E-E* isomer of ketimine MK1 small changes in the spectrum were noted until from 180°C and slightly higher at 220°C, above the melting point

of this sample. The spectrum recorded after cooling differs from the spectrum obtained at 20°C but also from the spectrum of the Z-Z isomeric form. It proves that the transition of the E-E form to the Z-Z do not occur and the changes observed during heating are the result of reordering of the sample after melting.

Also the ketimine MK2, which is a mixture of the Z-Z and E-E forms, was heated. No changes in the position of the band due to the stretching vibrations of the C=N group were found. In this case the changes observed during heating are similar to these observed during heating the Z-Z form of ketimine MK1. The *cis-trans* inversion in ketimine MK2 is limited due to the presence of the methyl substituents of the phenyl ring in ortho position, relative to the nitrogen atom.

The trans/cis isomerisation of the imine group only slightly influences on conjugation of this group with the phenyl ring. Heating of the cis form of ketimine causes inversion to the trans form. Inversion from trans to cis form does not occur and the changes observed during heating of the cis form are the effect of changes in ordering during melting.

4.2. Influence of ordering of polyazomethine chain on conjugation of the imine group with the phenyl ring (H11)

Heating leads also to the reordering of polymer chains. Investigations of influence of the chain ordering on conjugation effect I have made for a few polyazomethines and model compounds. Particularly interesting results I have obtained in the case of polyazomethines, which besides the conductive and photoluminescent properties showed additionally liquid crystalline properties. The liquid crystalline polyazomethines synthesized belonged to the star shape polymers with tris(2-aminoethyl)amine as a central core. Investigations I have done for the model compound MA8 (Fig. 15) including the alkoxysemiperfluorinated ($-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$) chain as side groups.

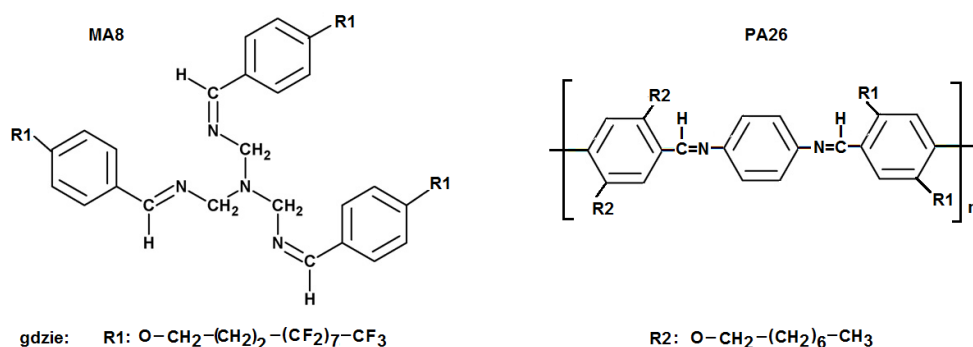


Fig. 15. Chemical structures of the model compound MA8 and polyazomethine PA26

Previously conducted studies based on differential scanning calorimetry (DSC) and optical microscopy methods revealed besides crystalline phase the presence of the smectic phase SmA in this compound. Additionally, it was shown that full isotropisation of this model take place at 140°C. Consequently, the FTIR study I have performed in the range of temperature from 20 to 145°C.

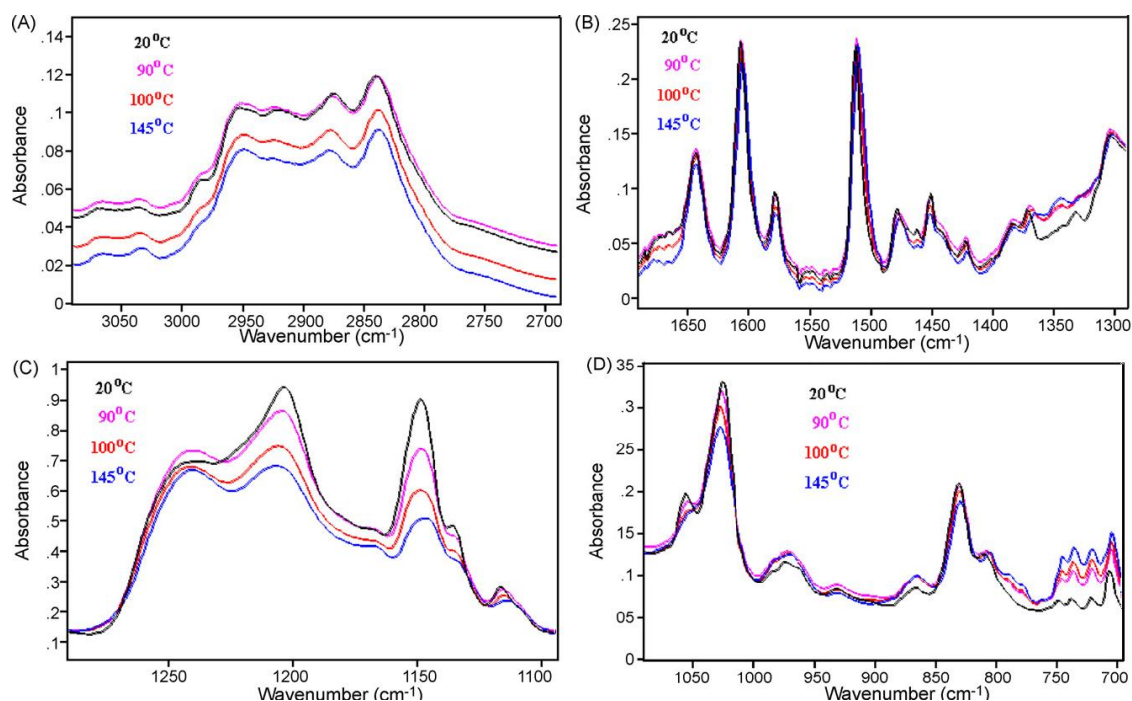


Fig. 16. FTIR spectra of the model compound MA8 at 20, 90, 100 and 140°C recorded during heating

From these investigations indicates that the greatest changes in the spectrum have occurred during heating from 90 to 100 °C and that these changes were noticed mainly in the region of 1300-1100 cm⁻¹ (Fig. 16), which are characteristic for the stretching vibrations of the C-F₂, C-F₃, Ph-O and C-N= and C-N groups.

Furthermore slight changes I have observed in the region characteristic for the CH₂ group vibrations; stretching (3000-2750 cm⁻¹) and deformation (1480-1350 cm⁻¹) and from the phenyl ring vibrations; in the region ascribed to the stretching (1607 and 1513 cm⁻¹) and deformation (744, 706 cm⁻¹) vibrations the bands have decreased their intensities and slightly shifted to lower frequencies. No changes in the case of bands originating from the stretching vibrations of the phenyl ring C-H groups (3100-3000 cm⁻¹) and very small changes in the case of deformation vibrations of this group were observed. Relatively higher changes could be observed for the bands corresponding to the stretching vibrations of the aliphatic

ether groups: the band at 1026 cm^{-1} clearly increased its intensity. It should be noted that no changes in the band arising from the C=N group stretching vibration of were found.

As I mentioned above, the biggest changes in the spectrum occurred in the region of $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 16), characteristic of the stretching vibrations of the C-F₂, C-F₃, Ph-O and C-N= and C-N-. Due to the fact, that the bands appearing in this region overlapped themselves, I have used the curve fitting method in the aim to separate these bands and make a detailed analysis of the changes in this region. The special attention was paid to the changes in areas of particular bands during heating. From calculations indicates that during heating mainly areas of the bands arising from vibrations of the C-F₂, C-F₃ and Ph-O (Fig. 17) were changed. Particularly a large decrease in the area of the band corresponding to the symmetric stretching vibrations of CF₂ groups was found, especially in the range $80\text{--}100^\circ\text{C}$. Area of the band originating from asymmetric vibrations of that group was firstly increased reaching a maximum at $80\text{--}90^\circ\text{C}$ and then during further heating decreased and at 140°C reached value identical with the initial one. Area of the band corresponding to the vibration of the Ph-O group increased, especially during heating from 70 to 90°C . I have not found any changes in the bands derived from the stretching vibration of the C-N= and N-C-.group.

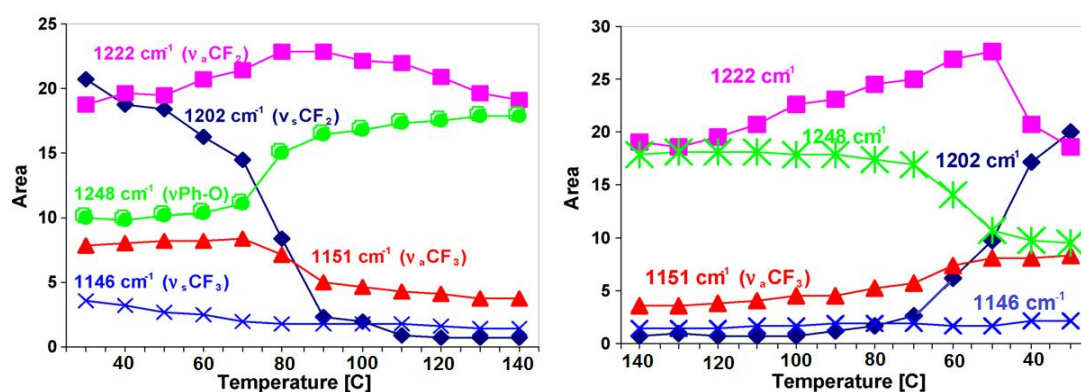


Fig. 17. Changes in areas of bands in the region of $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ during heating and cooling

The changes in the spectra described above were reversible and after cooling to 20°C , the spectrum shape was the same as that before heating and calculated areas of bands achieved initial values, although in case of cooling the greatest changes in the spectrum were seen at a slightly lower temperature than during the heating. Similarly as during heating, no changes in position and shape of the bands due to the stretching vibrations of the C=N group were noticed during cooling. It follows that during heating to 145°C and cooling

to 20°C the conjugation between the imine group and the phenyl ring did not change, despite changes in alkoxysemiperfluorinated chain ordering.

Thus, the FTIR studies have allowed to determine temperature range of the Cr-SmA and SmA-Cr phase transitions and revealed that during heating and cooling reordering occurred mainly in the semiperfluorinated chain and to a lesser degree in ordering of the aliphatic groups and the phenyl ring. No change in the bands corresponding to the stretching vibrations of the imine group (C=N and =N-C) shows that the conjugation of the imine group with the phenyl ring does not change with a change in ordering.

To similar conclusions have led analogous studies carried out for polyazomethines. As an example may serve the study of poly(1,4-(2,5-bis(octyloxy-phenylenemethylenenitrilo)-1,4-phenylene-nitrilomethylidyne) (PA26), made in cooperation with the Laboratory of Polymer Materials for Nonlinear Optics and Optoelectronics, headed by Dr. hab. Jan Weszka. Polyazomethine P26 has contained aliphatic chains (octyloxy groups) substituted to the phenyl ring attached to the carbon atoms (Fig. 16). This polyazomethine, in the form of a thin film obtained from a solution in chloroform by a spin-coating method, I have investigated using FTIR-ATR method [59]. It was found that during heating of this polyazomethine to 180°C no changes in the FTIR-ATR spectrum were observed. This indicates that by a spin-coating method the amorphous sample was obtained. Changes in the spectrum has appeared during cooling (from 130°C) and they were related to the changes in the shapes and intensities of the bands corresponding to the stretching vibrations of the aromatic ring and the C-O group. Neither during heating nor during cooling any changes in position and shape of the band originating from a stretching vibrations the C=N imine group were observed. This means that during heating to 180°C and cooling to ambient temperature, the conjugation between the imine group and the phenyl ring did not change. Thus, the spatial arrangement of the phenyl ring relative to the plane of the C=N was preserved. It follows therefore that the changes observed during cooling were associated with a change in the arrangement of the phenyl rings of particular polymer chains relative to each other. In the case of polyazomethine PA26 no changes for the bands arising from vibrations of the side aliphatic chain was observed.

Heating of polyazomethines and their model compounds does not change the conjugation effect despite the changes in ordering of the phenyl rings in particular main polymer chains and a change in ordering in the side chains.

5. Conclusions

On the basis of carried out investigations based on the FTIR method I determine relationships between the chemical structure of polyimines and conjugation of the imine group with the phenyl ring. The investigations prove that among the polyazomethines studied the best conjugation is observed for the simplest polyazomethine, built alternately from the imine group and the benzene ring. Replacement of the benzene ring attached to the nitrogen atom by biphenyl one greatly decreases the effect of conjugation in polyazomethine. Introducing the next rings and groups connecting them causes much smaller changes in the conjugation. The fused rings, as naphthalene ring attached to the nitrogen atoms in 1,5 positions or fluorene ring, also diminish the conjugation effect. Aliphatic groups substituted to the phenyl rings in ortho positions, relative to the nitrogen atoms, particularly strong decrease the conjugation, especially in the case of substitution of the both ortho positions. Geometry optimization performed for the model compounds of these polymers demonstrated relatively high twist of the phenyl ring in relation to the imine bond plane. Based on these calculations I showed the presence of interaction between the nitrogen atom of imine group and the hydrogen atom of alkyl group in these polyazomethines. The triphenylamine attached to the imine carbon atoms influences on conjugation by the same way as biphenyl or diphenyl ether connected to the nitrogen atoms. Modification of the chemical structure of polyazomethines containing triphenylamine causes analogous, although smaller, changes in conjugation as in the case of modifications of polyazomethines with the phenyl ring instead of triphenylamine.

Generally, polymers exhibit slightly better conjugation than the analogous model compounds. Also the differences in conjugation, depending on chemical structure of diamine used in polycondensation reaction are smaller in the case of polymers.

Polyketimines exhibit better conjugation of the imine group with the phenyl rings than polyazomethines with analogous chemical structures. Geometry optimization showed that the second phenyl ring substituted to the carbon atom of imine group also involve in the conjugation with the imine group. Replacement of the phenyl ring attached to the nitrogen atoms by the ethylene group causes the improvement in conjugation. However, a further modification of the ring originating from the diamine, causes a bigger difference in conjugation. In the case of polyketimine obtained from the trans-1,2-dibenzoyloethylene and aliphatic diamines the conjugation is comparable to that seen for the N-benzylideneaniline I proved, that the better conjugation in polyketimines obtained from dianiline and various diketones the higher changes is caused by modification of the phenyl ring derived from diamine. Polyketimines, containing

the methyl groups substituted to the phenyl ring at the ortho position, relative to the nitrogen atom, show a comparable conjugation. The influence of this group is smaller for polyketimines than for polyazomethines.

The carried out investigations of polyazomethines protonation shown that the use of methane-sulfonic acid, as a protonating agent, causes a decrease in conjugation effect of the imine group with the phenyl ring. The results of geometry optimization obtained for systems of model compound/MSA suggest that in that case the conjugation in analyzed polymers decreases not only due to the C--N interactions but also as a result of the changes in the spatial arrangement of polymer chains due to interactions of the SO₃ group with the phenyl rings.

Protonation by the p-CP causes increase in conjugation, also in the case of polymers with the methyl groups substituted to the phenyl ring at both ortho positions, relative to the nitrogen atom. No interactions between the polyimine phenyl rings and p-CP were found.

I did not find interactions of the MSA and p-CP with the nitrogen atom of the triphenylamine.

Protonation of polyketimines by the 1,2-(di-2-ethylhexyl)ester of 4-sulfophthalic acid causes analogous changes in conjugation as observed in the case of protonation of polyazomethines by sulfonic acids, thus diminishes the conjugation effect. After adding m-cresol, the interaction between the imine nitrogen atom and hydrogen atom from the PSA sulfoxyl group were weakened, as a consequence of interactions of the MC hydroxyl group with the PSA ketone group. This led to a partial improvement of the conjugation effect.

In the case of protonation of polyketimines, containing the phenanthridine ring in the main chain, the hydrogen atom of the protonation agent interacts mainly with the nitrogen atom of the phenanthridine ring and only to a small degree with the nitrogen atom of the imine group. The interactions are stronger, the greater the acidity of the protonation agent. During the protonation of polyketimines the changes in conformation of aliphatic chain of the protonation agent from *all-trans* to *gauche* take place.

The *trans/cis* isomerism of the imine group only slightly changes the conjugation of this group with the phenyl ring. During heating ketimines, the inversion from the *trans* to *cis* form occurs. However, there is no transition from the *cis* form to *trans* and changes observed upon heating the *trans* ketimines can be the result of reordering after the melt.

Heating of polyazomethines and their model compounds does not change the conjugation effect, although the changes in the ordering of the phenyl rings in particular main polymer chains and a change in ordering in the side chains.

6. References

60. A. Pron, P. Rannou, *Progr. Polym. Sci.* 27 (2002) 135
61. A. Iwan, D. Sek, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 289
62. M. Grigoras, O. Catanescu, C.I. Simionescu, *Rev. Roum. Chim.* 46 (2001) 927
63. S. Destri, I.A. Khotina, W. Porzio, *Macromolecules* 31 (1998) 1079
64. X. Wang, Y. Shen, Y. Pan, Y. Liang, *Langmuir* 17 (2001) 3162
65. J.S. Cho, K. Takanashi, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Synth. Met.* 150 (2005) 79
66. N. Kiriya, V. Bocharova, A. Kiriya, M. Stamm, F.C. Krebs, H. Adler, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4765
67. G.F. D'Alelio, R.K. Schoenig, *J. Macromol. Sci. Rev.: Macromol. Chem. C* 3 (1969) 105
68. A. Kimoto, K. Masachika, J.S. Cho, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5706
69. L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 875
70. Yu. N. Gartstein, M. J. Rice, E. M. Conwell, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 5546
71. C.J. Yang, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* 28 (1995) 1180
72. X.Q. Wei, Z.Y. Lu, P. Zou, M.G. Xie, *Synth. Met.* 137 (2003) 1149
73. S. Li, L. He, E. Xiong, Y. Li, G. Yang, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10887
74. S.H. Jung, T.W. Lee, Y.C. Kim, D.H. Suh, H.N. Cho, *Opt. Mater.*, 21 (2003) 169
75. D. Sek, A. Iwan, H. Janeczek, P. Rannou, A. Pron, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 362
76. A. Iwan, D. Sęk, J. Kasprczyk, Z. Mazurak, P. Rannou, A. Pron, *New J. Chem.* 12 (2004) 1554
77. A. Iwan, D. Sek, P. Rannou, J. Kasprczyk, H. Janeczek, Z. Mazurak, A. Pron, *Synth. Met.* 143 (2004) 331
78. Ch. Wang, S. Shieh, E. LeGoff, M., G. Kanatzidis, *Macromolecules* 29 (1996) 3147
79. S. Barik, W. G. Skene, *Polym. Chem.*, 2 (2011) 1091
80. P. Rannou, B. Dufour, J.P. Travers, A. Pron, D. Djurado, H. Janeczek, D. Sek, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10553
81. A. Farcas, V. Harabagiu, *Rev. Roum. Chim.*, 52 (2007) 887
82. Y.M. Issa, H.B. Hassib, H.E. Abdelaal, I.M. Kenawi, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 1364
83. A. Gul, Z. Akhter, A. Bhatti, M. Siddiq, A. Khan, H. M. Siddiqe, N. K. Janjua, A. Shaheen, S. Sarfraz, B. Mirza, *J. Organomet. Chem.* 719 (2012) 41
84. A. El-Shekeil, F. Al-Yusufy, R. R. Amin, Abdel-Hafeedh, A. Abdullah, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 14, (2004) 131
85. Y. Xie, F. Jiang, J. Xu, L. Zeng, B. Dong, B. Lu, X. Shang, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 418
86. A. Iwan, D. Sek, J. Kasprczyk, *Macromolecules*, 38 (2005) 4384
87. A. Iwan, Z. Mazurak, D. Sek, *Pol. Eng. Sci.*, 47 (2007) 1179

88. A. Iwan, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, J. Jurusik, Z. Mazurak, D. Sęk, *High Performance Polymers* 19 (2007) 78
89. D. Sęk, A. Iwan, B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, Z. Mazurak, M. Domański, K. Karon, M. Łapkowski, *Macromolecules*, 41 (2008) 6653
90. D. Sęk, A. Iwan, B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, H. Janeczek, Z. Mazurak, *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72 (2209) 1
91. B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, D. Sęk, *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74 (2009) 949
92. A. Iwan, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, J. Jurusik, Z. Mazurak, D. Sęk, R. Rannou, J.P. Bonnet and A. Proń, *Synth. Met.* 159 (2009) 282
93. A. Iwan, P. Bilski, H. Janeczek, B. Jarzabek, M. Domanski, P. Rannou, A. Sikora, D. Pocięcha, B. Kaczmarczyk, *J. Mol. Struct.* 963 (2010) 175
94. D. Sęk, E. Grabiec, H. Janeczek, B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, M. Domański, A. Iwan, *Optical Materials*, 32 (2010) 1514
95. D. Sęk, B. Jarzabek, E. Grabiec, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, A. Sikora, A. Hreniak, M. Palewicz, M. Łapkowski, K. Karon, A. Iwan, *Synth. Met.*, 160 (2010) 2065
96. M. Palewicz, A. Iwan, J. Doskocz, W. Strek, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, B. Mazurek, *Polymer Bull.* 66 (2011) 65
97. A. Iwan, D. Sek, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 127
98. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1975, pp. 299–303
99. L.J. Bellamy, *Advanced in Infrared Group Frequencies*, Barnes & Noble, Inc., 1969, pp. 29-52
100. V. Lukesa, J. Polovkova, P. Raptá, D. Vegh, *Chem. Phys.* 326 (2006) 271
101. W. Luzny, E. Stochmal-Pomarzanska, A. Pron, *Polymer* 40 (1999) 6611
102. H. Bednarski, M. Domanski, J. Wieszka, K. Sohlberg, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 908 (2009) 122
103. J. Wieszka, H. Bednarski, M. Domanski, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 24901
104. HyperChem, 1995 Hypercube, Inc.
105. A. Iwan, D. Sek, *High Perform. Pol.* 19 (2007) 194
106. D. Sek, A. Iwan, J. Kasperczyk, H. Janeczek, *Macromol. Symp.*, 199 (2003) 455
107. A. Iwan, D. Sek, J. Kasperczyk, *Macromolecules*, 38 (2005) 4384
108. D. Sek, A. Iwan, H. Janeczek, P. Rannou, A. Pron, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 362
109. H. Niu, J. Cai, P. Zhao, Ch. Wang, X. Bai, W. Wang, *Dyes and Pigments* 96 (2013) 158
110. A. Pron; P. Rannou, *Prog Polym Sci.* 27 (2002), 27, 135
111. M. Czaplicka, B. Kaczmarczyk, "Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation", *Talanta* 70 (2006) 940
112. P. N Adams, P. Devasagayam, S.J. Pomfret, L. Abel, A. Monkman, *J Phys: Condens Matter*, 10 (1998), 8293

113. R.P. Paul, C.K.S. Pillai, *Synth Met.* 114 (2000), 27
114. T.E. Olinga, J. Frayssé, J.P. Travers, A. Dufresne, A. Pron, A. *Macromolecules*, 33 (2000), 2107
115. I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synth Met.* 114 (2000), 125
116. T. Jao, M.J. Liu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 2532
117. C. Topaçlı, A. Topaçlı, B. Tesneli, T. Richardson, I. Gürol, V. Ahsen, *J. Mol. Struct.* 752 (2005) 192
118. B. Jarząbek, B. Kaczmarczyk, J. Jursik, J. Wieszka, *J. Non-Cryst. Solids*, 379 (2013)

5. Overview of the other scientific - research (artistic) achievements

My work before obtaining doctor degree

My first works were the result of my collaboration with the Group of Coordinative and Radical Polymerization, directed by doc. Macieja Bero and concerned the IR studies on mechanism of oxiranes and d,l-lactide polymerization in the presence of $\text{Al}(\text{OiPr})_3 + \text{ZnEt}_2$ oraz $\text{Al}(\text{OiPr}) + \text{ZnEt}_2 + \text{H}_2\text{O}$. The results were presented in publication [1] and on 2 international conferences [k1-k3].

In the following years I began the collaboration with Laboratory of Polycondensation, directed by Prof. dr hab. inż Danuta Sęk. Investigations led by me concerned the determination of ester and amide group concentration in the polyesteramides and their model compounds synthesized by her group [2]. Then, I joined to investigations of the run of polymerization reaction of benzophenonetetracarboxylic dianhydride with 4,4'-diphenoxydiamine and characterization of the reaction products [3].

Simultaneously I began the studies on hydrogen bonds appearing in aromatic-aliphatic polyesteramides, their model compounds and in block aliphatic polyesteramides and oligoesterdiols. These investigations, led by infrared spectroscopy, exhibited the presence of two types of hydrogen bonds: amid-amid and amid-ester. Additionally, the dependence of distribution of these bonds, the temperatures of breaking these bonds and ordering of polymer chains from the arrangement of the ester and amide groups along the polymer chain were discussed [4, 5, 6]. The results were presented on national and international conferences [k4, k5]. They were also consisted on the first part of my doctoral thesis. PhD thesis "IR spectrophotometric method in analysis of selected polymers and heterocyclic amines" I performed under the direction of Prof. dr. hab. Irena Baranowska from Silesian University of Technology in Gliwice. In the framework of collaboration with Prof. Baranowska I carried out the investigations of chemical structures of selected heterocyclic amines; I determined the effect of condensation heterocyclic ring with aromatic ring, the influence of the second nitrogen atom in heterocyclic rings and the bulk of molecule on IR spectra. I drew up the method of quantitative analysis of impurities in studied heterocyclic compounds, based on derivative spectrometry. The results constituted the second part of my PhD thesis. They were also published [7] and presented on 2 national conferences [k5, k6]. The researches were founded by PhD grant (3T09B 003 08).

I defended the PhD thesis on the 16.12.1996 in the Faculty of Chemistry in Silesian University of Technology and by the Decision of the Scientific Council dated 15.01.1997, I received a degree doctor in chemical sciences.

Publications:

1. M. Bero, B. Kaczmarczyk, "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni dla badania mechanizmu polimeryzacji eteru fenyloglicydowego w obecności układu inicjującego $Al(OiPr)_3 + ZnEt_2$ (1:1)", *Chemia Stosowana* XXX, 2, 241-254, 1986,
2. B. Kaczmarczyk, A. Wolińska, D. Sęk, "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do oznaczenia grup estrowych i amidowych w polimerach", *Chemia Stosowana* XXXI, 2, 283-294, 1987,
3. D. Sęk, B. Kaczmarczyk, J. Franek, W. Zielińska-Danch, "Investigations of Polyimide from benzophenonetetracarboxylic acid Dianhydride and 4,4'-Diaminodiphenyl Ether", *J. Polym. Mater.* 8, 19-24, 1991,
4. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Hydrogen bonds in polyesteramides and their model compounds", *Polymer*, 36 (26), 5019, 1995
5. B. Kaczmarczyk, "FTIR study of Hydrogen Bonds in Aliphatic Polyesteramides", *Polymer*, 39 (24), 5853, 1998
6. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Zastosowanie spektrometrii FTIR do badań wpływu struktury alifatyczno-aromatycznych poliamidoestrów na obecność wiązań wodorowych". Rozdział w książce pt. "Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej", str. 164-168, Wydawnictwo "Akapit", Kraków 1998,
7. I. Baranowska, B. Kaczmarczyk, "The infrared spectra of some six membered ring heterocycles with nitrogen", *Spectrochimica Acta Part A*, 51, 553, 1996,

Conferences:

1. M. Bero, B. Kaczmarczyk, Z. Jedliński, "Przymiennienie IK spektroskopii k isledowaniu mechanizmu polimerizacji oksiranow w prisutstwie inicjatoru $Al(OiPr)_3 + ZnEt_2$ ", Międzynarodowe Sympozjum Warna September, 1986
2. M. Bero, B. Kaczmarczyk, "Polimerizacja d,l-laktyda w prisutstwie inicjatora $Al(OiPr)_3 + ZnEt_2$ ", Międzynarodowe Sympozjum Polimeryzacji Jonowej, Jabłonna September 1987
3. M. Bero, B. Kaczmarczyk, Z. Jedliński, "Polimerizacja oksiranow w prisutstwie triechkomponentnowo inicjatora $Al(OiPr)_3 + ZnEt_2 + nH_2O$ ", Międzynarodowe Sympozjum Polimeryzacji Jonowej, Jabłonna September 1987
4. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Hydrogen bonds in liquid crystalline polyesteramides", 35th IUPAC Congress, Istambul August 1995
5. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Zastosowanie spektrometrii FTIR do badań wpływu struktury alifatyczno-aromatycznych poliamidoestrów na obecność wiązań wodorowych", Konferencja nt.: Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni i Ramana, Kraków June 1996
6. I. Baranowska, B. Kaczmarczyk, "Zastosowanie widm FTIR w badaniach amin heterocyklicznych", IV Konwersatorium Analityczne, Poznań April 1995

7. *I Baranowska, B. Kaczmarczyk, "Widma IR w badaniach procesów syntezy pochodnych azyn i diazyn oraz w badaniach czystości produktów", Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Poznań, September 1996*

My work after receiving of the doctor degree

Even before the thesis defense I started researches in the framework of European grant Copernicus, which were conducted with Polymer Institute of Bulgarian Academy of Sciences and Chemical Engineering of University of Pisa. In our institute this work was coordinated by Prof. dr hab. inż D. Sęk. Investigations concerned the synthesis of two kinds of copolymers: copolymer (SBH) derived from sebacic acid (S), 4,4-dihydroxybiphenyl (H) and 4-hydroxybenzoic (H) acid with acid functionalized polyethylene (PE-COOH) and copolymer SBH with functionalized polypropylene (PP-COOH). The blends obtained from SBH with PE-COOH and with PP-COOH were also obtained. The reaction products were partitioned into fractions soluble in acetone, toluene and xylene. Using FTIR spectroscopy and calculations of curve fitting and the second derivative spectra, I qualitatively and quantitatively characterized the particular fractions. The results were presented in 4 publications [8-11] and 4 international conferences [k8-11].

Publications:

8. *P. L. Magagnini, M. Paci, L. I. Minkowa, Ts. Miteva, D. Sęk, J. Grobelny, B. Kaczmarczyk, " Synthesis and Characterization of a PE-g-LCP Copolymer", J. Appl. Polym. Sci., **60**, 1665, 1996*
9. *L. I. Minkowa, Ts. Miteva, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, P. L. Magagnini, M. Paci, F.P. La Mantia, R. Scaffaro, "Reactive blending of functionalized polyethylene with a semiflexible liquid crystalline copolyester", J. Appl. Polym. Sci., **62**, 1613, 1996*
10. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "Infrared investigations of graft compatibilizers for blends of polyethylene and liquid crystalline polyester", Polymer, **38** (12), 2925, 1997*
11. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "FTIR study of graft copolymer compatibilizers for blends of polypropylene and liquid crystalline polyester", Polymer, **39** (15), 3327, 1998*

Conferences:

8. *P. L. Magagnini, M. Paci, C. Chiezzi, L. I. Minkowa, Ts. Miteva, D. Sęk, J. Grobelny, B. Kaczmarczyk, "Synthesis and characterization of a graft copolymer of polyethylene with a liquid crystalline polyester". PAT'95, Third International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Pisa, June 1995,*
9. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, L. I. Minkowa, Ts. Miteva, P. L. Magagnini, "LCP Grafting onto Functionalized Polyethylene", STEPI 4, 4th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Polymers, Montpellier, May 1996,*

10. *F. P. La Mantia, R. Scaffaro, P. L. Magagnini, M. Paci, L. I. Minkowa, Ts. Miteva, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "Compatibilization of PE/LCP blends with PE-g-LCP copolymers", 4th AIM Conference on Advanced Topics in Polymer Science (ATPS 4), Gargnano, June 1996*
11. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, L. I. Minkowa, Ts. Miteva, P. L. Magagnini, M. Pracella, "LCP Grafting onto Functionalized Polypropylene", New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation St. Petersburg, Jun, 1997*

My further work after obtaining PhD degree was concentrated on following problems:

1. Investigations of thermal cyclization proces of polyimidazopyrrolones

Polyimidazopyrrolones investigated belonged to the group of thermostable semiladder polymers exhibiting better solubility in common used solvents. They were recived from polycondensation reaction between the ester-, ether- and amido- di anhydrides containing catechol and benzophenone connecting groups with 3,3'-diaminobenzidine. In the first step of the reaction between anhydride group and o-diamine the amide–amino acid is formed which can cyclize via an amino–imide to imidazopyrrolone structure. Recording the FTIR spectra during dynamic and isothermal heating of particular aminoacids and performing the curve fitting calculations I determined the dependence of the cyclization temperatures and cyclization degrees from the structures of used dianhydride. The results of investigations were presented in a series of 3 publications [12-14] and on national [k12] and 4 international conferences [k13-16]. On the one of them organized on the occasion of the 50th anniversary of Faculty of Chemistry of Lviv Technical University I gave a plenary lecture.

Publications:

12. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, E. Schab-Balcerzak, "FTIR study of thermal cyclization processes in synthesis of polyesterimidazopyrrolones" Polymer, **40** (16), 4493, 1999*
13. *D. Sęk, B. Kaczmarczyk, E. Schab-Balcerzak, "FTIR study of thermal cyclization processes in synthesis of polyetherimidazopyrrolones" Polymer, **40**, (26), 7303, 1999,*
14. *B. Kaczmarczyk, „Zastosowanie metody FTIR do badań cyklizacji poliimidazopirrolonów”, Wisnyk (Politechnika Lwowska), **388**, 73, 2000*

Conferences:

12. *B. Kaczmarczyk, D. Sęk, „Wykorzystanie metody „dopasowania krzywej” w analizie widm FTIR otrzymanych w badaniach procesu cyklizacji polimidazopirrolonów”, XLII Zjazd PTChem i SITPChem, Rzeszów, September 1999*
13. *B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "Investigations of the thermal cyclization process of poly-amideimidazopyrrolones by FTIR spectroscopy", II International Conference "Vibrational Spectroscopy in Materials Science", Kraków, October, 1998*

14. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "FTIR study in thermal cyclization of polyetherimidazopyrrolones", *International Conference on Polymer Characterization*, Denton, USA, January 1999
15. D. Sęk, B. Kaczmarczyk, "FTIR Investigations of thermal cyclization of some semiladder polypyrroles", In *Com'99, Düsseldorf, Niemcy*, March 1999
16. B. Kaczmarczyk, „Zastosowanie metody FTIR do badań cyklizacji poliimidazopiroolonów”, *Lwów, Ukraina, September 1999 – PLENARY LECTURE*

2. Investigations of thermal crosslinking process of the epoxide resins by diamines

Continuing the collaboration with Laboratory of Polycondensation I carried out the research concerning crosslinking of N,N-diglycidyl-4-glycidyloxyaniline by 2,4-diamino-4'-methylazobenzene. Using FTIR spectroscopy I determined the temperature, in which epoxide groups disappeared thus, the temperature of crosslinking of this resin. Analyzing the region characteristic of the stretching and deformation vibrations of amine groups I characterized the run of crosslinking. From curve fitting calculations in the region of $1670-1550\text{ cm}^{-1}$ I determined the range of temperatures, in which participated mainly primary amine groups and temperature from which began the crosslinking of secondary amine groups. The results were presented in publication [15] and on national [17] and international conferences[18].

Publications:

15. E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, H. Bednarski, D. Sęk, A. Miniewicz, „Epoxy resin cured with diamine bearing azobenzene group” *Polymer*, **45**, 2483, 2004,

Conferences:

17. E. Schab-Balcerzak, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, H. Bednarski, D. Sęk, „Żywiec epoksydowe sieciowane diaminą z grupą azobenzenową”, *XLVI Zjazd PTChem i SITPChem*, Lublin, September 2003
18. B. Kaczmarczyk, E. Schab-Balcerzak, „FTIR spectroscopy in monitoring epoxy resin curing process with amine bearing azobenzene group”, *XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy*, Kraków September 2004

3. Investigations of interactions occurring in urethane-urea copolymers and urethane-ester copolymers

3.1. Poly(urethane-urea)s

I joined also the researches led in the Group of dr hab. Aleksandra Wolińska-Grabczyk concerning investigations of obtained by them poly(urethane-urea)s. These thermoplastic linear block polymers, containing oxytetramethylene soft segment, are applied to obtaining

of the membrane to phase separation, in which the hydrogen bonds play a big role. Using the FTIR spectroscopy and curve fitting calculations I proved that in copolymers investigated free and bonded (in ordered and disordered phase) urethane and urea carbonyl groups. Analysis of the spectra in the region attributed to the stretching vibrations of NH group confirmed the presence of hydrogen bonds. Their distribution depends of the length of the oxytetramethylene soft segments. FTIR spectra recorded from room temperature to 240°C allowed to determine the relations between areas of the band corresponding to free and bonded carbonyl of urethane and urea groups. Similar investigations I done during cooling process to room temperature. After cooling only slight changes in hydrogen bonds were observed in relation to the started spectra. The results were presented in 2 publications [16, 17] and on national conference [k19].

Publications:

16. *A. Wolińska-Grabczyk, B. Kaczmarczyk, A. Jankowski, „ Investigations of hydrogen bonding in the poly(urethane-urea)-based membrane materials by using FTIR spectroscopy”, Polish Journal of Chemical Technology 10, 4, 53-56, 2008*
17. *B. Kaczmarczyk, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, “Infrared temperature studies of polyurethane-based membrane materials”, Pol. J. Appl. Chem. LIII, 2, 135, 2009,*

Conferences:

19. *B. Kaczmarczyk, A. Wolińska, A. Jankowski, “Infrared temperature studies of polyurethane-based membrane materials”, VII International Polymer Seminar GSP 2008 Gliwice, June 2008*

3.2. Poly(urethane-ester)s

In the framework of cooperation with Biodegradable Polymer Laboratory directed by Prof. dr hab. inż. Marek Kowalczyk I investigated obtained by this group poly(urethane-ester)s containing polylactide (PLA) segment and poly(1,4-butylene terephthalate-co-1,4-butylene adipate) (BTA) segment. Poly(urethane-ester)s were obtained with various weight ratios of PLA/BTA and esterdiol/isoforone diisocyanate (IDPI)/butanediol. Using FTIR spectroscopy I was monitoring polyaddition process observing disappearance of the band characteristic of the stretching vibrations of isocyanate groups. Then I characterized chemical structures of obtained oligodiols: PLA-diol and BTA-diol, copolymers and I investigated molecular interactions occurring in them. From FTIR spectra indicated that in BTA-diol appeared more free hydroxyl groups than in PLA-diol, and also distribution of associated hydroxyl groups were different. In the case of BTA-diol I confirmed that all three esters

groups were engaged in forming of hydrogen bonds. Poly(urethane-ester)s were synthesized using only PLA-diol, BTA-diol and mixtures of them at the 25:75, 50:50 and 75:25 molar ratio. Using FTIR spectroscopy I demonstrated that all NH groups formed hydrogen bonds and I proved the presence of urethane-urethane and urethane-ester type of hydrogen bonds. I showed that more urethane-ester type of hydrogen bonds occurred in poly(urethane-ester) obtained from BTA-diol, mainly in ordered form. In poly(urethane-ester)s obtained from mixtures of the both diols more urethane-ester type hydrogen bonds appeared in polymers with higher content of BTA.

In polymers containing 25 and 50% of BTA urethane-urethane hydrogen bonds occurred only in disordered form. Additionally, from FTIR spectra indicated that the share of free C=O urethane groups increased with higher the diol/isocyanate diisocyanate molar ratio. Distribution of urethane-urethane hydrogen bonds changed with changes in the BTA crystallinity. Results of investigations were presented in publication[18].

Similar investigations I done for polyurethanes obtained in polyaddition reaction of 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H12MDI) with polycaprolactonediol (PCL) or polyoxytetramethylenediol (PTMO). Using the FTIR spectroscopy method I showed that in the polyurethanes obtained, despite the urethane-urethane and urethane-ester hydrogen bonds, also hydrogen bonds between the hydrogen atom from the NH groups and the oxygen atom from the ether groups were formed. The higher the isocyanate group/hydroxyl group ratio the more urethane-urethane hydrogen bonds were formed. Addition of atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] (a-PHB) to synthesized poly(urethane-ester)s caused small increase in urethane-urethane hydrogen bonds. The results of these investigations were presented in publication [18, 19] and on national [k20].

Publications:

18. W. Sikorska, P. Dacko, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, M. Domański, K. Mańczyk, M. Kowalczyk "Synthesis and physicochemical properties of new biodegradable poly(ester-urethane)s containing polylactide and poly[(1,4-butylene terephthalate)-co-(1,4-butylene adipate)] segments", *Polymer* **52** (21) 4676-4685, 2011, IF: 3.828
19. J. Brzeska, P. Dacko, K. Gębarowska, H. Janik, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, M. Kowalczyk, M. Rutkowska, „The structure of novel polyurethanes containing synthetic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]”, *J. Appl. Pol. Sci.*, **125**, 4285-4291, 2012,

Conferences:

20. J. Brzeska, P. Dacko, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, I. Goebel, M. Kowalczyk, M. Rutkowska, „Wpływ rodzaju segmentu giętkiego na właściwości poliuretanów”, 50 Jubileuszowy Zjazd PTChem i SITPChem, Toruń, September 2007,

4. Investigations of aliphatic polyesters

The main research realized from many years in Ionic Polymerization Laboratory was the synthesis of aliphatic polyesters. Investigations concerned mainly ring opening polymerization of lactones and polymerization of unsaturated esters. My part in these investigations consisted in monitoring of the run of reactions, investigations of mechanism of these reactions, investigations of interactions in copolymers and recently, in the framework with the Biomedical Polymer Materials Laboratory, the copolymer/drug interactions.

4.1. Monitoring of the run of methyl methacrylate polymerization

These investigations I did in the framework of collaboration with Prof. dr hab. Andrzej Stolarzewicz group. Using FTIR spectroscopy on the basis of classic quantitative analysis I studied the run of polymerization reaction observing the disappearance of the band ascribed to the stretching vibrations of the C=C groups in methyl methacrylate. This band is relatively weak in relation to the intensity of the bands corresponding to the stretching vibrations of the C=O ester groups occurring in methyl methacrylate and poly(methyl methacrylate). However using these bands to quantitative analysis is impossible due to the fact that these bands are strongly overlapping themselves. Calculating the second derivative spectra I showed that choosing respectively parameters it could be find a wavenumber, at which, irrespectively of the concentrations of the both components, intensity of this band in polymer is equal zero, while this band in monomer reached maximum. Applying the second derivative spectra method caused increase in selectivity and sensitivity of measurements. The results were presented in publication [20] and on national [k21] and 2 international [k22, k23] conferences.

Publications:

20. B. Kaczmarczyk, B. Morejko-Buż, A. Stolarzewicz, “Investigation of infrared calibration methods for their application to the study of methylmethacrylate polymerization”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 899, 2001

Conferences:

21. B. Kaczmarczyk, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, D. Neugebauer, "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań anionowej polimeryzacji metakrylanu metylu", VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Gliwice, July 2000
22. B. Morejko-Buż, B. Kaczmarczyk, D. Neugebauer, A. Stolarzewicz, "Anionic polymerization of methyl methacrylate by potassium hydride", World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, 38th Macromolecular Symposium Warszawa, 9-14 July 2000
23. B. Kaczmarczyk, „Infrared calibration methods in monitoring methyl methacrylate polymerization”, 14th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Drezno, Niemcy, September 2001

4.2. Investigations on obtaining of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and its conjugates with drugs

My cooperation with Prof. dr inż. Zbigniew Jedliński group consisted in monitoring the run of polymerization reaction of β -butyrolactone in various solvents and monitoring the synthesis of conjugates of the oligomers of HB with anti-inflammatory drugs. The FTIR spectra were used due to the fact that the band characteristic of the stretching vibrations of the C=O group in polymer spectrum is shifted about 60 cm^{-1} to lower wavenumber in relation to that band occurring in the monomer. Conducted investigations were the base of polish patent nr RP196384 (26.04.2007) and international application PCT/ 05460024-2 (30.08.2005). Results were also presented in publication [21] and on 2 national conferences [k24, k25].

Publications:

21. W. Sikorska, G. Adamus, B. Kaczmarczyk, M. Kowalczyk, „Wpływ budowy chemicznej grup końcowych na stabilność termiczną poli([R,S] 3-hydroksymaślanu)”, *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej* **50** (23), 266, 2001

Conferences:

24. W. Sikorska, G. Adamus, B. Kaczmarczyk, M. Kowalczyk, „Wpływ budowy chemicznej grup końcowych na stabilność termiczną poli([R,S]-3-hydroksymaślanu)”, *Modyfikacja polimerów. XV Konferencja Świeradów Zdrój*, September 2001
25. B. Kaczmarczyk, „Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań struktury syntetycznego PHB”, *XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań*, September 2005,

4.3. Investigations of mechanism of lactones polymerization (ROP)

4.3.1. Investigation of mechanism of l-lactide and trimethylenecarbonate polymerization

These investigations were conducted in Biomedical Polymer Materials Laboratory in the dr hab. Piotr Dobrzyński group. Polymerizations of l-lactide and trimethylene-carbonate were carried out in the benzene solutions in the presence of the zinc (II) acetylacetonate monohydrate as catalyst. In the aim to explain mechanisms of these reactions the model reactions were carried out at monomer/inicjator molar ratio as 1:1 and 1:15. The products obtained were characterized by ^1H and ^{13}C NMR and FTIR spectroscopies and on the basis of found structures mechanism of these reactions were established. It was found that mechanisms of the both lactones differed substantially. In the case of l-lactide, at the first stage of reaction a new complex was formed, in which one of acetyloacetone ligands was substituted by l-lactide molecule. The next propagation of the polylactide chain is caused by the coordination-insertion ROP polymerization.

In the case of polymerization of trimethylenecarbonate, at the first stage coordination of carbonate to $\text{Zn}(\text{Acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex occurred, followed by release of water molecules, which react with active TMC.

In the case of copolymerization process of l-lactide with TMC the mechanism of l-lactide polymerization was predominant. The results were presented in 2 publications [22, 23] and on national conference [k26].

Publications:

22. M. Pastusiak, P. Dobrzynski, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk "The polymerization mechanism of trimethylene carbonate carried out with zinc (II) acetylacetonate monohydrate", *J. Pol. Sci, Part A*, **49** (11), 2504-2512, 2011
23. M. Pastusiak, P. Dobrzynski, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, A. Smola, "The polymerization mechanism of lactide initiated with zinc (II) acetylacetonate monohydrate", *Polymer* **52** (23) 5255-5261, 2011,

Conferences:

26. M. Pastusiak, P. Dobrzyński, A. Smola, B. Kaczmarczyk, *Mechanizmy inicjowania polimeryzacji ROP L-laktydu i TMC prowadzonej w obecności $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* , 53 Zjazd PTChem i SITPChem, September 2010 r.,

4.3.2. Investigations of copolymerization reaction mechanism of L-lactide with hydroxylactone ((1R,5S)-1-hydroxy-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one) (LAC)

Investigations were led in the framework of cooperation with University of Bologna in Ravenna, where the LAC was obtained during the pyrolysis process of cellulose. The group of Prof. Dobrzyński used this cyclic hydroxylactone as monomer in the synthesis of copolymer with L-lactide. Using FTIR spectroscopy I demonstrated that hydroxyl groups did not disappear under conditions of carried out copolymerization reaction and were preserved in received product. Thus, the hydroxyl groups in monomer molecule did not have to be block before proceeding to polymerization reaction. This weak reactivity of hydroxyl groups under condition of polymerization was caused by hydrogen bonds formed in LAC between hydrogen atom of hydroxyl groups and oxygen atom from the C=O ester group. Results of this work was presented in publication [24] and on national [27] and international [28] conferences.

Publications:

24. P. Dobrzyński, D. Fabbri, C. Torri, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, M. Pastusiak, „A novel hydroxyfunctionalized polyester obtained by ring opening copolymerization of L-lactide with a pyrolysis product of cellulose”, *J. Pol. Sci, Part A*, **47**, 247-257, 2009

Conferences:

27. P. Dobrzyński, D. Fabbri, C. Torri, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, M. Pastusiak, “Copolymerization of L,L-lactide with pyrolysis product of cellulose”, *VII International Polymer Seminar GSP 2008 Gliwice*, June 2008
28. P. Dobrzyński, D. Fabbri, C. Torri, J. Kasperczyk, B. Kaczmarczyk, M. Pastusiak, “Synthesis of a new hydroxy functionalized polyesters by ROP copolymerization of cyclic comonomers, based on renewable resources”, *5th East Asian Polymer Conference*, Shanghai, China, June, 2008

4.4. Investigations of molecular interactions in aliphatic polyesters

In the framework of collaborations with Biomedical Polymer Materials Laboratory I joined the investigations on obtained biodegradable and biocompatible polymer materials exhibiting shape memory property. This especially interesting property contributed the grow in the interest of these materials for advanced applications in medicine. Materials with this property after mechanical deformation and obtaining the same, temporary shape may return to the previous primary shape after acting of external impulse, mostly the increase in temperature.

It is especially interesting to apply these materials to form “intelligent” implants, which may use in minimally invasive surgery. The group of dr hab. P. Dobrzyński a series of copolymers and terpolymers were synthesized on the base of polylactide, polycaprolactone, polyglycolide, polytri- and dimethylenecarbonates, testing their shape memory properties. The shape memory effect is conditioned by obtaining a specific chemical or physical crosslinking effect of linear chain. Using derivative spectroscopy method I proved the presence of interactions in terpolymers investigated associated with the chain ordering as well as with the presence of hydrogen bonds. I showed also that there were the connection between the presence of these interactions and the observed shape memory effect. Results were presented in 2 publications [25, 26] and on national and international [k29-31] conferences. These studies are now continued.

Publications:

25. *B. Kaczmarczyk, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero, “Application of Infrared Spectroscopy in Shape Memory Polymers Study”, Inżynieria Biomateriałów nr 63-64 , str. 51-54, 2007, Polish Society for Biomaterials in Cracow, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT,*
26. *A.Smola, P. Dobrzyński, M. Sobota, M. Pastusiak, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, “Preliminary test of forming bioresorbable stent models with shape memory properties intended to use in lower respiratory tract treatment”, Engineering of Biomaterials, XIII, 96-98 , 93-98, 2010, Polish Society for Biomaterials in Cracow, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT*

Conferences:

29. *B. Kaczmarczyk, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero, “Application of Infrared Spectroscopy in Shape Memory Polymers Study”, XVII Conference on „Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”, Rytro, October 2007,*
30. *A.Smola, P. Dobrzyński, M. Sobota, M. Pastusiak, B. Kaczmarczyk, J. Kasperczyk, “Preliminary test of forming bioresorbable stent models with shape memory properties intended to use in lower respiratory tract treatment”, XX Conference on „Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”, Rytro, October 2010*
31. *B. Kaczmarczyk, „Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w badaniach biodegradowalnych kopoliestrach wykazujących pamięć kształtu, XV Jubileuszowe Ogólnopolskie Sympozjum „Zastosowanie metod spektroskopowych w badaniu materiałów i związków chemicznych”, Poznań, May 2011*

4.5. Investigations of interactions of drugs with copolyester matices

Bioresorbable copolymers: glycolide-lactide (PGLA), lactide-caprolactone (PLACA) and glycolide-caprolactone (PGCA) are commonly used in various fields of medicine. Particularly noteworthy is the use of these materials in a controlled drug release systems. The occurrence of the shape memory properties additionally increases the applicability of these systems. The use of a biodegradable polymer matrix, from which the drug is released in the programmed manner, can reduce undesirable side effects of drug actions. On the one hand, it allows dosing of the drug directly into the cancer tissue, on the other hand it regulates drug concentration in the body at a desired level. The Biomedical Polymer Materials Laboratory directed by Prof. dr hab. inż. Janusz Kasperczyk carried out investigations on application of such copolymers as delivery systems for anthracyclines, using in treatment of various types of cancers. Using FTIR spectroscopy I investigated interactions occurring between copolymers and doxorubicin (DOX) and idarubicin (IDA). Chemical structures of these compounds are similar, however in DOX one of aromatic rings is substituted by methoxy group, DOX has additional hydroxyl group. The differences in spatial arrangement of these compounds resulting from this cause that DOX formed significantly more intermolecular hydrogen bonds then IDA. It was exhibited by FTIR spectra in the region characteristic for the stretching vibrations of hydroxyl groups, i.e. 3700-3200 cm^{-1} . FTIR spectra detected in this region for matrices containing drug demonstrated that in the case of PGLA matrix containing IDA obtained spectrum in that region is almost identical as for the pure IDA. Slight changes can indicate of the presence of interactions similar as in the case of solvation in non polar solvents, i.e. methylene chloride. Significantly higher changes were observed in this region for the matrix containing DOX. The observed changes can indicate of forming of hydrogen bonds between hydroxyl group of DOX with the C=O ester group from copolymer. Similar researches were done for the PGCA matrix. As indicated from them in that case no interactions between the matrix and IDA as well as DOX were observed. Results of these investigations were presented in 2 publications[27, 28] and on national [k32] and 2 international conferences[k33-34].

Publications:

27. K. Stokłosa, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, "Various Release Profiles of Anthracyclines as a Results of Interactions Between Drug and Biodegradable Matrix", *Inżynieria Biomateriałów* nr **58-60**, 203-206, 2006, Polish Society for Biomaterials in Cracow, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT,

28. J. Kasperczyk, K. Stokłosa, P. Dobrzyński, K. Stępień, B. Kaczmarczyk, A. Dzierzega-Leczna, "Designing bioresorbable polyester matrices for controlled doxorubicin release in glioma therapy", *Int. J. Pharm.* **382**, 1-2, 124-9, 2009

Conferences:

32. K. Stokłosa, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, "Various Release Profiles of Anthracyclines as a Results of Interactions Between Drug and Biodegradable Matrix", XVI Conference on „Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”, Rytro, October 2006,
33. K. Stokłosa, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, B. Kaczmarczyk, M. Bero, "Various Release Profiles of Anthracyclines from Biodegradable Polymer Matrices", 8th Advanced Summer Course in Cell-Material Interactions, Porto, Portugal, June 2007,
34. B. Kaczmarczyk, K. Jelonek, K. Stokłosa, M. Pastusiak, A. Smola, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, "Infrared spectroscopy in the study of interactions between drugs and bioresorbable polyester matrices", France-Poland Seminar on Polymeric Biomaterials for Therapeutic Applications, Montpellier, France, November 2011

5. Other investigations:

I joined also in studies concerning the characteristic of synthesized in Polycondensation Laboratory new cyclotriphosphazene derivatives. In the framework of collaboration I recorded the spectra and on the base of them I characterized chemical structures of investigated compounds assigning the bands occurring in spectra to vibrations of particular groups. The results were presented in 4 publications [29-32].

I also took part in investigations on synthesized and characterization of *trans* and *cis* isomides. The results were presented on national and international conferences [k35,36]. These work are continued.

Working in Regional Laboratory of Investigations of Physicochemical Properties of Polymers I done many investigations or expertise on behalf of other research institutes, various business entities and individuals. These investigations despite of obtaining additional funds for our Institute were taken also scientific effects. Thus, investigations made for Institute of Non Ferrous Metals concerned characteristic of hydrogen bonds in chlorophenols [33], and investigations made for Silesian University concerned the studies of influence of the presence of P₂O₅ on thermal and optical properties of Pr-activated fluoroindate glass [34]. The results were presented in 2 publications [33, 34] and on international [k35] and national conferences [k36].

Publications:

29. I. Porwolik-Czomperlik, M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, A. Nasulewicz, I. Jaroszewicz, M. Pelczyńska, A. Opolski, „Synthesis and in vitro cytostatic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)-cyclotriphosphazatriene derivatives”, *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, **61** (4), 267, 2004,
30. M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, I. Jaroszewicz, A. Nasulewicz, M. Pelczyńska, D. Nevozhay, A. Opolski, „Funkcjonalizowane makrocykliczne pochodne cyklofosfazenu o właściwościach cytostatycznych”, *praca zbiorowa pod red. D. Żuchowej i R. Stellera, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005*,
31. M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, I. Jaroszewicz, A. Nasulewicz, M. Pelczyńska, D. Nevozhay, A. Opolski, „Synthesis and in vitro Antileukemic Activity of some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives”, *J. Med. Chem.* **49**, 806-810, 2006
32. M. Siwy, D. Sęk, B. Kaczmarczyk, J. Wietrzyk, A. Nasulewicz, A. Opolski, „Synthesis and In Vitro Antiproliferative Activity of New 1,3- Oxytetraethylenoxy)-Cyclotriphosphazene Derivatives”, *Anticancer Research* **27**: 1553-1558, 2007
33. M. Czaplicka, B. Kaczmarczyk, “Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation”, *Talanta* **70**, 940-949, 2006
34. J. Pisarska, B. Kaczmarczyk, Z. Mazurak, M. Żelechower, T. Goryczka, W.A. Pisarski, „Influence of P2O5 concentration on structural, thermal and optical behavior of Pr-activated fluoroindate glass”, *PHYSICA B*, **388**, 331-336, 2007

Conferences:

35. B. Kaczmarczyk, D. Sęk, "FTIR spectroscopy in the study of trans and cis naphthalisoimides", III International Conference "Vibrational Spectroscopy in Materials Sciences", Kraków, September 2000
36. A. Wanic, B. Kaczmarczyk, “Polynaphthalimides containing 6-phenyl-1,3,5-triazine units -mechanism of the high temperature polycondensation”, VII International Polymer Seminar GSP 2008 Gliwice, June 2008
37. M. Czaplicka and B. Kaczmarczyk, “Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation”, XXXIV Colloquium Spectroscopicum Internationale, Antwerpia, Belgia, September 2005
38. J. Chmielowiec, G. Paściak, P. Bujło, B. Kaczmarczyk, Chan Siew Hwa, “Influence of La dopant concentrations on the phase transition and ionic conductivity in bibilavox material”, Second Polish Forum, Fuel Cells and Hydrogen Technologies”, Kocierz September 2009