

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

W ostatnich latach zauważono znaczny wzrost zainteresowania materiałami emitującymi światło, tj. organicznymi diodami elektroluminescencyjnymi, które dzięki energooszczędnemu i wydajnemu działaniu znalazły zastosowanie w oświetleniu. Ponadto, dzięki dużej plastyczności i elastyczności tych materiałów znalazły także wykorzystanie w matrycach urządzeń najnowszych rozwiązań technologicznych.

Praca doktorska przedstawia badania nad charakterystyką spektroskopową i fotofizyczną nowych związków krzemoorganicznych, które mogą znaleźć zastosowanie w materiałach luminescencyjnych ze względu na ich właściwości emisyjne, czyli wysokie wartości stałych radiacyjnych oraz wysokie wartości wydajności kwantowych fluorescencji. Wprowadzenie atomu krzemu wpływa także korzystnie na poprawienie niektórych parametrów fizycznych materiałów, takich jak rozpuszczalność czy stabilność termiczna.

Rozprawa doktorska została podzielona na dwie części. Pierwsza z nich dotyczyła porównania właściwości spektroskopowych i fotofizycznych wybranych związków organicznych zawierających grupę siliłową lub węglową, aby zaobserwować wpływ obecności atomu krzemu na badane właściwości. Analizę prowadzono na związkach pochodnej styrylokarbazolu, pochodnych bifenylu oraz pirenu. Z kolei w drugiej części pracy wykorzystano mostek krzemowy jako separator pomiędzy dwoma chromoforami oraz obserwowano zachodzące procesy pomiędzy nimi, takie jak przeniesienie energii czy elektronu. Badane układy bichromoforowe były zbudowane z pochodnej styrylokarbazolu, która poprzez obecność wolnej pary elektronów na atomie azotu mogła służyć jako donor elektronu.

Głównymi celami pracy było sprawdzenie jak obecność atomu krzemu wpływa na właściwości emisyjne badanych związków, a badanie układów donorowo-akceptorowych służyło obserwacji i charakterystyce procesów przeniesienia energii i/lub elektronu zachodzących w tych układach. W badaniach istotne było zarejestrowanie emisji typu charge-transfer, którą powinna charakteryzować duża intensywność pasma w zakresie światła widzialnego, dzięki czemu takie związki mogłyby być użyte do produkcji materiałów świecących, np. organicznych diod elektroluminescencyjnych.

W rozprawie doktorskiej używano różnych metod badawczych, aby móc wyznaczyć właściwości spektroskopowe i fotofizyczne badanych związków krzemoorganicznych. Przeprowadzono m.in.: i) badania absorpcyjne i emisyjne, wyznaczenie: maksimów absorpcji, molowych współczynników absorpcji, maksimów fluorescencji, czasów życia stanu S_1 , wydajności kwantowej fluorescencji, stałych radiacyjnych, stałych nieradiacyjnych oraz energii najniższego stanu singletowego; ii) badania solwatochromowe; wyznaczanie momentu dipolowego w stanie wzbudzonym (wg równania Lippert-Mataga); iii) pomiary czasowo rozdzielcze fluorescencji; iv) pomiary niskotemperaturowe (77 K): pomiary fosforescencji i fluorescencji; v) pomiary nanosekundowej absorpcji przejściowej, wyznaczenie: widm tryplet-tryplet, czasów życia stanu T_1 , wydajności kwantowej przejścia międzysystemowego.

Zauważono, że wprowadzenie grupy zawierającej atom krzemu spowodowało przesunięcie widm absorpcji i fluorescencji w kierunku fal dłuższych. W wybranych związkach zaobserwowano także wzrost wartości wydajności kwantowej fluorescencji oraz stałej radiacyjnej, a także skrócenie czasów życia stanu S_1 . Ponadto obecność grupy silylowej w pozycji *para* w pochodnej styrylokarbazolu (3-pSi) spowodowało inwersję najniższych stanów wzbudzonych. Skutkiem tego było zaobserwowanie emisji w zakresie światła niebieskiego od przeniesienia ładunku w polarnych rozpuszczalnikach. Z kolei wprowadzenie dwóch grup trimetylowinylosilylowych w pozycjach 4,4' bifenylu (6-Si) spowodowało silniejsze mieszanie się stanów wzbudzonych w porównaniu do jego węglowego analogu (6-C), w wyniku czego obserwowana fluorescencja 6-Si charakteryzowała się 1.4-krotnie większą wydajnością kwantową fluorescencji oraz 3.2-krotnie większą wartością stałej radiacyjnej w stosunku do 6-C w acetonitrylu. Badając układ donorowo-akceptorowy zbudowany z pochodnej styrylokarbazolu oraz bifenylu, nie zauważono emisji od przeniesienia elektronu w polarnych rozpuszczalnikach. Obserwowana była emisja od przeniesienia ładunku w obrębie samego styrylokarbazolu. W niepolarnym rozpuszczalniku zachodziło przeniesienie energii z bifenylu na pochodną styrylokarbazolu. Drugi związek bichromoforowy, został zaprojektowany w taki sposób, aby możliwe było w nim przeniesienie elektronu. Obliczono wartość entalpii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu na podstawie potencjału utlenienia donora i potencjału redukcji akceptora oraz energii stanu wzbudzonego dla układu zbudowanego z pochodnej styrylokarbazolu oraz pirenu. Dzięki czemu już przed syntezą tych związków dowiedziono możliwość zajścia tego procesu. W tym związku bichromoforowym w rozpuszczalniku niepolarnym zaobserwowano proces przeniesienia energii z pochodnej styrylokarbazolu na piren. A w rozpuszczalnikach o średniej polarności zauważono

charakterystyczną emisję od przeniesienia ładunku w obrębie pochodnej styrylokarbazolu. Z kolei w rozpuszczalniku silnie polarnym zarejestrowano podwójną emisję od przeniesienia ładunku i przeniesienia elektronu, która pokrywała cały zakres światła widzialnego w wyniku czego obserwowano białą emisję.

Przeprowadzone badania wskazują na to, że obecność grupy zawierającej atom krzemu wpływa na zmianę właściwości fotofizycznych wybranych związków organicznych. W przebadanych związkach organicznych modyfikowanych grupą sililową zauważono polepszenie właściwości emisyjnych poprzez wzrost wartości wydajności kwantowych fluorescencji oraz stałych radiacyjnych, dzięki czemu związki te są atrakcyjnymi, potencjalnymi kandydatami do zastosowań jako materiały luminescencyjne. W pochodnej pirenu modyfikowanej grupą sililową zauważono przesunięcie widm absorpcji i fluorescencji w kierunku fal długich. Ponadto wprowadzając grupę zawierającą atom krzemu do pochodnej styrylokarbazolu, zauważono inwersję najniższych stanów wzbudzonych, a w pochodnej bifenyli obserwowano intensywniejsze mieszanie się stanów wzbudzonych. Interpretacja uzyskanych wyników eksperymentalnych była poparta przeprowadzonym przez prof. dr. hab. Jacka Koputa obliczeniami teoretycznym.

W drugiej części pracy wykorzystano grupę sililową jako łącznik dwóch różnych chromoforów. Dzięki temu każdy z chromoforów zachowywał swoje indywidualne właściwości absorpcyjne i emisyjne, a ponadto, mogły zachodzić procesy tj. przeniesienie energii czy przeniesienie elektronu pomiędzy chromoforami. Udało się zaprojektować związek bichromoforowy zbudowany z pochodnej styrylokarbazolu oraz pirenu skutkowało zaobserwowaniem podwójnej emisji typu charge-transfer pochodzącej od przeniesienia ładunku oraz przeniesienia elektronu, w konsekwencji czego badany związek emitował światło białe.