



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: Nauki Inżynieryjno-Techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria Materiałowa

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Właściwości ftoniczne małowząsteczkowych
związków organicznych na bazie furanu o budowie
typu donor- π -akceptor**

Mgr inż. Kamila Marzena Łupińska

Promotor:

Dr hab. inż. Lech Sznitko, prof. PWr

Słowa kluczowe: randomiczna akcja laserowa, emisja wzmocniona poprzez agregację, fotoizomeryzacja, małowząsteczkowe związki organiczne, D- π -A, spektroskopia

WROCŁAW 2026

Narzeczonemu oraz Mamie

Spis treści

Wykaz skrótów	III
A summary of the thesis in English	V
Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim	VII
Przedmowa	IX
Motywacja	XI
Cele badawcze	XIV

Teoretyczny opis zagadnień

Wprowadzenie	3
1. Oddziaływanie światła z materią	3
1.1. Absorpcja	3
1.2. Emisja spontaniczna	4
1.3. Emisja wymuszona	5
1.4. Diagram Jabłońskiego	5
2. Laser	9
2.1. Laser – rys historyczny	9
2.2. Budowa lasera w ujęciu makroskopowym	10
2.3. Warunek zajścia procesu inwersji obsadzeń	12
2.4. Laser randomiczny	14
2.5. Zastosowania laserów randomicznych	17
3. Fotochromizm	19
3.1. Fotochromizm - rys historyczny	19
3.2. Mechanizmy działania	20
3.3. Izomeryzacja w barwnikach organicznych	22
3.3.1. Barwniki azobenzenowe	22
3.3.2. Barwniki stilbenowe	23
3.4. Podstawy zjawiska fotoprzłączania optycznego	24
3.5. Fotoindukowana dwójłomność optyczna	26
3.6. Zastosowania zjawiska fotochromizmu	27
4. Barwniki organiczne typu D- π -A	29
4.1. Struktura chemiczna	29
4.2. Zjawisko emisji wzmocnionej poprzez agregację	33
4.3. Zastosowania związków typu D- π -A	36

Badania własne

5. Opis metodologii badań	40
5.1. Barwniki furanowe wykorzystywane w badaniach	40
5.1.1. Synteza barwników typu D- π -A	45
5.2. Przygotowanie cienkich warstw polimerowych	47
5.3. Metodologia badań optycznych i spektroskopowych	47
5.3.1. Pomiary widm absorpcji, fluorescencji oraz AIE	47
5.3.2. Pomiary wydajności kwantowej fluorescencji	47
5.3.3. Pomiary czasów życia fluorescencji	48
5.4. Badanie akcji laserowej	49

5.4.1.	Wzbudzanie jednofotonowe	49
5.4.2.	Wzbudzanie dwufotonowe	51
5.5.	Badanie zjawiska fotoizomeryzacji	51
5.5.1.	Pomiary absorpcji w czasie rzeczywistym	51
5.5.2.	Określenie zmian strukturalnych metodą ^1H NMR.....	52
5.6.	Fotoindukowana dwójłomność optyczna	53
6.	Podstawowe właściwości spektroskopowe badanych związków	54
6.1.	Właściwości spektroskopowe metoksowej pochodnej TCF	54
6.2.	Właściwości spektroskopowe benzyloksowych pochodnych TCF	55
6.3.	Właściwości spektroskopowe karbazolowych pochodnych furanowych.....	60
6.4.	Właściwości spektroskopowe benzyloksowych pochodnych furanowych.....	63
6.5.	Podsumowanie badań spektroskopowych	66
7.	Weryfikacja hipotez badawczych	68
7.1.	Jednofotonowo wzbudzana emisja laserowa	68
7.1.1.	Jednofotonowo wzbudzana emisja laserowa w roztworze	70
7.1.2.	Jednofotonowo wzbudzana emisja laserowa w ciele stałym	75
7.1.3.	Dyskusja nad wynikami emisji laserowej wzbudzonej jednofotonowo	81
7.1.4.	Wnioski z badań oraz dalsze perspektywy organicznych laserów wzbudzanych jednofotonowo	86
7.2.	Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa w ciele stałym	88
7.2.1.	Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa dla metoksowej pochodnej TCF	88
7.2.2.	Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa dla benzyloksowych pochodnych TCF	89
7.2.3.	Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa dla benzyloksowych pochodnych furanów	93
7.2.4.	Dyskusja nad wynikami dwufotonowo wzbudzonej emisji laserowej.....	97
7.2.1.	Wnioski z badań oraz dalsze perspektywy organicznych laserów wzbudzanych dwufotonowo.....	100
7.3.	Fotoizomeryzacja układów posiadających wiązanie stilbenowe	101
7.3.1.	Fotoizomeryzacja benzyloksowych pochodnych TCF w roztworze	102
7.3.2.	Fotoindukowana dwójłomność optyczna w ciele stałym	107
7.3.3.	Dyskusja nad zdolnością do fotoizomeryzacji badanych układów stilbenowych.....	112
7.3.4.	Wnioski oraz dalsze perspektywy materiałów organicznych bazujących na stilbenie	113
8.	Podsumowanie i wnioski końcowe	116
9.	Literatura	120
	Dorobek naukowy autora	128
	Podziękowania	134
	Suplement	136

Wykaz skrótów

2PEL	dwufotonowo wzbudzana akcja laserowa (<i>j. ang.</i> Two-Photon Excited Lasing)
ACQ	wygaszenie fluorescencji wraz ze zwiększeniem stężenia (<i>j. ang.</i> Aggregation-Caused Quenching)
AIE/AIEE	zjawisko wymuszonej bądź wzmocnionej emisji poprzez agregację (<i>j. ang.</i> Aggregation-Induced/Enhanced Emission)
C	stężenie badanego związku w roztworze
CDCl₃	chloroform deuterowany
D-π-A	małocząsteczkowe związki organiczne o budowie typu donor- π -akceptor
E	konformer, w którym wodory przy wiązaniu podwójnym występują naprzeciw siebie (<i>j. niem.</i> Entgegen)
ESI	jonizacja przez rozpylanie w polu elektrycznym (<i>j.ang.</i> Electrospray Ionization)
ε	molowy współczynnik absorpcji
FWHM	szerokość połówkowa (<i>j. ang.</i> Full Width at Half Maximum)
f_w/%	udział procentowy wody w mieszaninie THF + woda
HRMS	wysokorozdzielcza spektrometria mas (<i>j. ang.</i> High-Resolution Mass Spectrometry)
ICT	wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (<i>j. ang.</i> Intramolecular Charge Transfer)
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (<i>j. ang.</i> International Union of Pure and Applied Chemistry)
IR	podczerwień (<i>j. ang.</i> Infrared)
IRF	funkcja odpowiedzi aparatu (<i>j. ang.</i> Instrument Response Function)
k	stała szybkości reakcji fotoizomeryzacji
LASER	wzmocnienie światła poprzez wymuszoną emisję promieniowania (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)
LED	dioda elektroluminescencyjna (<i>j. ang.</i> Light-Emitting Diode)
Li-Lo	metoda wyznaczenia progu generacji akcji laserowej (<i>j. ang.</i> Light-In-Light-Out)
λ_{ex}	długość fali wzbudzenia
NLO	optyka nieliniowa (<i>j. ang.</i> Nonlinear Optics)
NMR	magnetyczny rezonans jądrowy (<i>j.ang.</i> Nuclear Magnetic Resonance)
OPA	optyczny wzmacniacz parametryczny (<i>j. ang.</i> Optical Parametric Amplifier)
OLED	organiczne diody elektroluminescencyjne (<i>j. ang.</i> Organic Light-Emitting Diode)
OPO	optyczny oscylator parametryczny (<i>j. ang.</i> Optical Parametric Oscillator)
pos.	tryb jonów dodatnich (dotyczy HRMS)
QTOF	kwadrupolowy analizator czasu przelotu (<i>j.ang.</i> Quadrupole Time-of-Flight)
RIM	ograniczenie wewnątrzcząsteczkowych ruchów molekularnych (<i>j. ang.</i> Restriction of Intramolecular Motions)
RIR	ograniczenie wewnątrzcząsteczkowych ruchów rotacyjnych (<i>j. ang.</i> Restriction of Intramolecular Rotations)

RIV	ograniczenie wewnątrzcząsteczkowych ruchów wibracyjnych (<i>j. ang.</i> Restriction of Intramolecular Vibrations)
Rh6G	rodamina 6G, 9-[2-(etoksykarbonylo)fenylo]-N-etylo-6-(etyloamino)-2,7-dimetyl-3H-ksanten-3-iminiowy
RL	laserowanie randomiczne (<i>j. ang.</i> Random Lasing)
S	stopień fotoizomeryzacji
TCF	2-dicyjanometyleno-3-cyjano-4,5,5-trimetyl-2,5-dihydrofuran (trójcyjanofuran)
THF	tetrahydrofuran
UV	ultrafiolet (<i>j. ang.</i> Ultraviolet)
Z	konformer, w którym wodory przy wiązaniu podwójnym występują „przy sobie” (<i>j. niem.</i> Zusammen)
Δn	miara dwójłomności optycznej
τ	czas życia fluorescencji
Φ_{fl}	wydajność kwantowa fluorescencji
$\int I^{emi} d\lambda$	pole powierzchni pod krzywą emisji

A summary of the thesis in English

The research presented in the following doctoral thesis was mainly conducted as a part of the project funded by the National Science Centre, under the PRELUDIUM BIS2 grant. The Principal Investigator, DSc. Eng. Lech Sznitko was also the supervisor of this work.

The experimental research described in this dissertation concerns the characterisation of small furan-based organic molecules with a Donor- π -Acceptor molecular design. The following work mainly focuses on three properties of the studied systems: Aggregation-Induced Emission (AIE), the possibility of obtaining light amplification, and optical photoswitching between the *E* and *Z* isomers. The selected methods for basic spectroscopic analysis were used to investigate absorption and photoluminescence phenomena, including the determination of fluorescence quantum yields and lifetimes. In addition, part of the study was conducted on both liquid and solid samples, enabling evaluation of the applicability of dyes across different matrices. Finally, based on the gained experience, new types of compounds, representing the aforementioned furan-based Donor- π -Acceptor family, were synthesised during a long-term internship at École Normale Supérieure de Lyon under the scientific supervision of Dr. Yann Bretonnière and Prof. Chantal Andraud. Obtained molecules were planned in a way that, by a relatively small change in the structure, could directly tailor their properties, thus enabling the obtaining of desired optical features.

A broad experimental study was performed not only in the abroad university, but also at Wroclaw University of Science and Technology, as well as at the University of Warsaw (in the Ultrafast Phenomena Laboratory), thanks to the kindness of Dr. Piotr Fita. Within the scope of the research, particular attention was paid to the phenomenon of AIE and its effects on the stimulated and spontaneous emission, excited both via one- and two-photon processes. Also determined were the threshold parameters and the impact of the quantitative addition of dye on overall efficiency stimulated emission.

In the context of confirming functionalization of the given materials as an active matrix. Simultaneously, for the part of the compounds that differ from each other by the donor part of the molecule, examined was the possibility of

photoisomerisation and photoinduced birefringence. The photoswitching capability was evaluated across various matrices, from liquid samples to polymeric films, thereby confirming their multifunctionality.

The presented research works are characterized by their interdisciplinary nature, encompassing the fields of chemistry, spectroscopy, and physics with a broad materials-oriented focus, therefore aligning with modern trends in materials science. Obtained results outline a strategy for optimising organic dyes and provide a basis for analysing the functionalization of organic molecules in the context of their design and future use in optoelectronic and photonic applications.

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Badania w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały wykonane w głównej mierze w ramach realizacji projektu naukowego Narodowego Centrum Nauki – PRELUDIUM BIS2, pod opieką Dr hab. inż. Lecha Sznitko, prof. PWr, będącego również kierownikiem wyżej wspomnianego grantu.

Badania eksperymentalne przedstawione w pracy doktorskiej dotyczą charakterystyki małowartościowych związków organicznych bazujących na pochodnych furanowych o ogólnej budowie molekularnej typu Donor- π -Akceptor. W pracy skupiono się na trzech głównych właściwościach prezentowanych materiałów, takich jak zdolność uzyskania wzmocnienia światła oraz jej modyfikację poprzez zjawisko AIE oraz możliwość uzyskania zarówno fotoprzełączania optycznego typu $E \leftrightarrow Z$. Metody służące do podstawowej charakterystyki spektroskopowej związków zostały wykorzystane w badaniach absorpcji, fotoluminescencji, wliczając w to oszacowanie wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji. Dodatkowo część z wymienionych badań została wykonana dla próbek w stanie ciekłym i stałym, pozwalając na ocenę ich użyteczności w różnego rodzaju matrycach. Finalnie, bazując na zdobytym w trakcie realizacji niniejszego doktoratu doświadczeniu, część z badanych barwników została zaprojektowana i zsyntezowana w ramach długoterminowego stażu zagranicznego na École Normale Supérieure (ENS) de Lyon pod opieką Dr Yanna Bretonnière oraz Prof. Chantal Andraud. Synteza otrzymanych molekuł została zaplanowana w taki sposób, aby poprzez stosunkowo niewielką zmianę w obrębie molekuł polegającą na wymianie grupy akceptorowej, móc bezpośrednio wpływać na ich funkcjonalizację, umożliwiając tym samym uzyskanie pożądanych właściwości optycznych.

Szeroki zakres badań eksperymentalnych był wykonywany nie tylko w Politechnice Wrocławskiej i ENS de Lyon, ale również na Uniwersytecie Warszawskim (w Laboratorium Procesów Ultraszybkich), dzięki uprzejmości Dr hab. Piotra Fity. W ramach wykonanych badań skoncentrowano się w głównej mierze na zjawisku AIE oraz jego wpływie na parametry akcji laserowej, wzbudzanej zarówno jedno- jak i dwufotonowo. W celu potwierdzenia funkcjonalności danego materiału jako ośrodka czynnego określono parametry

progowe generacji emisji stymulowanej oraz dodatkowo przeanalizowano wpływ stężenia barwnika na ich wartości. Równolegle zbadano zdolność do uzyskania fotoizomeryzacji wraz z fotoindukowaną dwójłomnością optyczną dla części materiałów różniących się między sobą modyfikacjami strukturalnymi w części donorowej molekuly. Możliwość uzyskania przełączania optycznego została określona w różnych matrycach, począwszy od badań w roztworach ciekłych, a skończywszy na domieszkowanych filmach polimerowych, potwierdzając wielofunkcyjność tych materiałów.

Zaprezentowane prace badawcze cechują się interdyscyplinarnością i obejmują obszary chemii, spektroskopii oraz fizyki z obszernym charakterem materiałowym, wychodząc tym samym naprzeciwko nowoczesnym trendom badań z zakresu inżynierii materiałowej. Przedstawione wyniki pokazują strategię optymalizacji barwników organicznych oraz stanowią podstawę do analizy funkcjonalizacji takich molekuł w kontekście ich projektowania oraz wykorzystywania do zastosowań optoelektronicznych oraz fotonicznych.

Przedmowa

Poniższa rozprawa doktorska prezentuje wyniki badań własnych dotyczących analizy właściwości optycznych małowcząsteczkowych barwników organicznych o budowie typu Donor- π -Akceptor, w których część akceptorową stanowiły pochodne furanu. Wybrane do pracy związki chemiczne charakteryzują się relatywnie prostą i tanią syntezą organiczną, zgodnie z którą według jednego schematu reakcji, otrzymuje się wręcz nieskończoną liczbę nowych materiałów. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie szeregu interesujących zjawisk, takich jak chociażby obecność emisji wzmocnionej poprzez agregację czy też możliwość generacji światła laserowego. Ponadto, dzięki zastosowaniu wiązania podwójnego typu węgiel-węgiel jako łącznika pomiędzy grupą donorową i akceptorową, barwniki te mogą być również zdolne do fotoizomeryzacji, co stwarza ciekawe perspektywy ich wykorzystania.

Tym samym, w poniższym doktoracie znajduje się opis wykorzystywania związków AIE do otrzymywania materiałów laserowych zdolnych do wzbudzenia zarówno jedno- jak i dwufotonowego. Wykorzystanie zjawiska agregacji molekularnej jest również dyskutowane jako odpowiedni mechanizm do wzrostu fotostabilności systemu, co może być potraktowane jako próba zaproponowania metody z zakresu inżynierii materiałowej do obejścia ograniczeń charakterystycznych dla materiałów organicznych. Ponadto, w pracy znaleźć również można propozycje rozwiązania jednego z głównych problemów związanych z zastosowaniem związków na bazie podwójnego wiązania $-C=C-$ jako fotoprzełączników, mianowicie ich częstą absorpcję w zakresie fal UV. Stanowi to kolejną interesującą perspektywę rozwoju wspomnianej dyscypliny naukowej, gdyż otrzymane rezultaty mogą otworzyć drogę do zwiększenia aplikacyjności molekuł stilbenowych.

Praca doktorska, całościowo zawierająca dziewięć rozdziałów, została podzielona na dwie części, z których pierwsza stanowi teoretyczny opis poruszanych w niej zagadnień, oraz z drugiej zawierającej wyniki własne badań. Pierwsze cztery sekcje związane są z opisem teoretycznym obszarów badawczych związanych z doktoratem takich jak oddziaływanie światła z materią, podstawy fizyki i działania laserów, zjawisko fotochromizmu oraz ogólna charakterystyka

barwników organicznych typu D- π -A. Część poświęcona badaniom własnym rozpoczyna się szczegółowym przedstawieniem dobranej metodologii badań, a następnie prezentacją podstawowych właściwości spektroskopowych używanych w tezie doktorskiej związków organicznych. Kolejno, w rozdziale siódmym, znaleźć można kluczowe rezultaty przeprowadzonych badań związanych z weryfikacją postawionych sobie hipotez badawczych. Pracę tradycyjnie kończy krótkie podsumowanie wraz z wnioskami oraz literaturą. Dodatkowo w rozprawie został uwzględniony Suplement zawierający szczegółowy opis syntezy oraz badań strukturalnych nowo otrzymanych małowcząsteczkowych związków chemicznych.

Prace naukowe przeprowadzone w ramach realizacji doktoratu charakteryzowały się dużą interdyscyplinarnością, obejmując dziedziny nauki jak chemia, spektroskopia oraz fizyka. Dlatego też badania prezentowane w ramach niniejszej pracy mogą być zaklasyfikowane do szeroko pojętej inżynierii materiałowej ze względu na ich istotny charakter związany z określaniem i projektowaniem właściwości optycznych badanych materiałów. Analiza wspomnianych właściwości wpisuje się w klasyczne trendy badawcze wspomnianej dyscypliny, gdyż obejmuje korelację pomiędzy strukturą oraz potencjalnym zastosowaniem badanego materiału.

Wyniki przedstawione w niniejszym doktoracie mogą posłużyć do opracowania bardziej wydajnych materiałów laserowych opierających się na zjawisku AIE. Analizowane barwniki cechują się wzmocnieniem stabilności systemu oraz obniżeniem progów generacji akcji laserowej, zarówno tej wzbudzanej jedno- jak i dwufotonowo. Dodatkowo, w ramach badań uzyskano efektywne fotoprzełączanie optyczne w zakresie widzialnym z wykorzystaniem zjawiska fotoizomeryzacji typu $E \rightarrow Z$. Wyniki te potwierdzają, że barwniki furanowe pozwalają na batochromowe przesunięcie widma absorpcji, znosząc ograniczenia typowych fotoprzełączników zawierających w swojej budowie podwójne wiązanie typu węgiel-węgiel, pozwalając uczulić je na światło z zakresu widzialnego.

Podsumowując, otrzymanie nowych, zaawansowanych materiałów wraz z optymalizacją ich parametrów może w przyszłości pozwolić na rozwój nowych technologii, w szczególności dla dziedziny z zakresu optoelektroniki oraz fotoniki.

Należy również nadmienić, że opisane tutaj badania posiadają w dalszej mierze duży potencjał do ich dalszej optymalizacji, co również zostało dokładnie omówione w pracy przedstawiając swoistego rodzaju dalsze perspektywy badawcze.

Motywacja

Małocząsteczkowe związki organiczne o ogólnej budowie molekularnej typu Donor- π -Akceptor (D- π -A), znane szerzej jako molekuły typu *push-pull*, cieszą się zainteresowaniem naukowców na całym świecie m.in. ze względu na ich relatywnie niski koszt syntezy. Otrzymanie tego typu barwników jest również stosunkowo proste, pozwalając na uzyskiwanie nowych molekuł o odmiennych właściwościach foto-fizycznych tylko poprzez niewielką inferencję w ich strukturę. Wśród wspomnianych barwników należy wyróżnić związki, w których za część akceptorową odpowiadają pochodne furanu, które charakteryzują się wszechstronną aplikacyjnością m.in. w fotowoltaice ¹, bioobrazowaniu ², a także w konstrukcji czujników pH ³ czy też elastycznej elektroniki ⁴. W szczególności należy zwrócić uwagę na trójcyjanofran (TCF), który jest uznawany jako jeden z najsilniejszych ugrupowań wyciągających elektrony znany współczesnej chemii organicznej. Podstawienie molekuły tak silnym akceptorem pozwala na przesunięcie pasma jej emisji w kierunku dłuższych długości fali ⁵ oraz na zwiększenie przesunięcia Stokesowskiego ⁶. Łatwa modulacja położeniem spektralnym widm absorpcji oraz fluorescencji pozwala na dostosowanie właściwości związków typu *push-pull* do różnych zastosowań.

Same barwniki D- π -A cechują się szeregiem interesujących właściwości takich jak chociażby występowanie zjawiska wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (*j. ang.* Intermolecular Charge Transfer Effect, ICT) ⁷. ICT pozwala na łatwą polaryzację molekuły poprzez działanie zewnętrznego pola elektromagnetycznego, co ułatwia uzyskiwanie nieliniowych zjawisk optycznych. Tym samym związki te mogą być wykorzystywane w szeroko pojętej optyce nieliniowej (*j. ang.* Nonlinear Optics, NLO) znajdującej zastosowania w mikrofabrykacji ⁸ czy do konstruowania ograniczników optycznych ⁹. Dodatkowo zjawisko ICT jest bardzo czułe na wszelkiego rodzaju zmiany

środowiskowe, takie jak zmiany polarności użytych rozpuszczalników, czy obecność różnego rodzaju jonów. Z tego względu molekuły ICT często wykorzystuje się do projektowania różnego rodzaju czujników ^{10,11}. Co więcej, do opisu przejść elektronowych, dla molekuł wykazujących zjawisko ICT, często można wykorzystać czteropoziomowy diagram energetyczny. Jest on korzystny z punktu widzenia generacji światła laserowego, ze względu na łatwość uzyskania inwersji obsadzeń, stąd wiele molekuł tego typu stanowi grupę wydajnych barwników laserowych (przykładowo 4-(dicyjanometyleno)-2-metylo-6-(4-dimetyloaminostyrylo)-4H-piran – DCM ¹², barwniki kumarynowe ¹³, barwniki hemicyjaninowe – LDS ¹⁴ czy też)

Ponadto, dla licznych związków typu D- π -A wykazano obecność zjawiska wymuszonej bądź wzmocnionej emisji poprzez agregację (*j. ang.* Aggregation-Induced/Enhanced Emission, AIE/AIEE) ^{5,15,16}. AIE/AIEE wydaje się być odpowiednim kandydatem, na przykład do uzyskania wydajnych materiałów luminescencyjnych, przede wszystkim dlatego, że dzięki agregacji cząsteczki mogą wykazywać zwiększoną odporność na fotodegradację ¹⁷. W kontekście generacji randomicznej akcji laserowej, zjawisko to może być odpowiedzialne również za tworzenie się centr rozpraszających, a w konsekwencji efektywniejsze uzyskanie sprzężenia zwrotnego – warunku koniecznego do uzyskania emisji laserowej. Możliwość manipulacji stosunkiem zawartości barwnika w próbkach, czy też lepkością ośrodka, w którym dany związek został rozpuszczony, pozwala na sterowanie parametrami akcji laserowej takimi jak wartość progu generacji, czy pozycja spektralna widma emisji. Dodatkowo dla wspomnianych molekuł istnieje silna zależność między strukturą a właściwościami, tym samym barwniki te stanowią grupę związków organicznych znajdujących zastosowanie w optoelektronice jako związki fotochromowe albo jako warstwy aktywne w barwnikowych ogniwach słonecznych ¹⁸. Sterowanie właściwościami fotofizycznymi jest możliwe nie tylko z poziomu modyfikacji chemicznej, ale również poprzez sam sposób przetwarzania materiałów, przykładowo poprzez wytworzenie powłok, m.in. w formie cienkich warstw polimerowych, jeszcze bardziej podkreślając innowacyjny charakter omawianych barwników.

Synteza związków typu D- π -A, przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej, została zaplanowana w taki sposób, aby bogatym w elektrony

łącznikiem π było wiązanie stilbenowe ($-C=C-$). Umożliwiło to potencjalne zachodzenie zjawiska fotoizomeryzacji $E \leftrightarrow Z$ (*j. niem.* Zusammen, razem – Z oraz Entgegen, naprzeciw – E), na podobnej zasadzie jak w przypadku związków posiadających wiązanie azowe ($-N=N-$). Związki bazujące na stilbenie stanowią konkurencyjne związki w stosunku do barwników azowych głównie ze względu na termiczną stabilność obu izomerów, możliwość osiągnięcia wydajności kwantowej przejścia bliskiej jedności, potencjał do wielokrotnego powtarzania cyklu oraz fakt, że sam proces przebiega relatywnie szybko ^{19,20}. Należy tu też podkreślić, że stilbeny są dość często barwnikami luminescencyjnymi, podczas gdy azobenzeny gaszą fluorescencję i nie nadają się do wytwarzania emisyjnych fotoprzełączników ^{21,22}. Niemniej jednak, jedną z głównych wad wykorzystywania związków na bazie stilbenu jest ich częsta absorpcja w zakresie ultrafioletowym, co ogranicza ich potencjalne zastosowanie. Wykorzystanie struktury D- π -A oraz podstawienie jej pochodnymi furanowymi, zdolnymi do przesunięcia widma absorpcji w kierunku fal dłuższych, może stanowić potencjalne rozwiązanie tego problemu.

Ze względu na szereg interesujących oraz użytecznych właściwości w kontekście zastosowań molekuł D- π -A bazujących na furanie, główną motywacją do przeprowadzenia badań było znalezienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami fotofizycznymi wybranych związków. Uzyskane tym samym wyniki mogą mieć realny wpływ na rozwój wielu dziedzin, z wyszczególnieniem nie tylko fizyki i chemii, ale przede wszystkim inżynierii materiałowej podkreślając ich innowacyjny charakter.

Cele badawcze

Głównym celem niniejszego doktoratu było zaprojektowanie, synteza oraz scharakteryzowanie optycznych właściwości wybranych małowcząsteczkowych związków chemicznych o ogólnej budowie molekularnej typu Donor- π -Akceptor.

Wspólną cechą wszystkich barwników było zastosowanie w ich strukturze pochodnych furanowych jako ugrupowań wyciągających elektrony. Ponadto w ramach realizacji pracy podjęto się weryfikacji trzech hipotez badawczych:

- i. *Proces agregacji barwników AIE/AIEE może być wykorzystany do projektowania materiałów laserowych o zadanych właściwościach spektroskopowych/optycznych;*
- ii. *Podstawienie molekuł odpowiednio silnym akceptorem pozwala na uzyskanie akcji laserowej w okolicach bliskich podczerwieni (w zakresie okna biologicznego);*
- iii. *Zastosowanie wiązania stilbenowego w małowcząsteczkowych pochodnych furanowych może prowadzić do otrzymania wydajnych fotoprzełączników w zakresie światła widzialnego wraz z utrzymaniem zdolności do fotoluminescencji.*

Przy okazji weryfikacji powyższych hipotez badawczych w ramach niniejszej pracy doktorskiej podjęta zostanie próba odpowiedzi na następujące pytania:

- a) *Czy związki typu AIE/AIEE mogą stanowić podstawę materiałów laserowych wzbudzanych dwufotonowo?*
- b) *Czy procedura zwiększania stężenia związków AIE/AIEE może stanowić podstawę wytwarzania materiałów laserowych wzbudzanych dwufotonowo?*

Teoretyczny opis zagadnień

Wprowadzenie

Poniższy wstęp teoretyczny przedstawia zbiór najnowszych prac badawczych z zakresu spektroskopii, generacji światła laserowego, fotochromii oraz charakterystyki małowcząsteczkowych związków organicznych typu Donor- π -Akceptor. Sekcja ta została podzielona na cztery pomniejszych kategorie z powyżej wspomnianych dziedzin, które, dla poprawy czytelności, zostały dodatkowo wsparte krótkim wstępem dotyczącym treści, które się w nim znajdują.

1. Oddziaływanie światła z materią

Aby móc omówić bardziej skomplikowane zagadnienia, znajdujące się w dalszej części niniejszej rozprawy doktorskiej, należy zacząć od przedstawienia podstawowych zasad spektroskopii. W tym celu należy wprowadzić uproszczone założenie, w którym podstawowy model teoretyczny cząsteczki składa się z dwóch poziomów energetycznych – podstawowego (E_1) oraz wzbudzonego (E_2), gdzie $E_2 > E_1$. Konsekwentnie, możemy wyróżnić trzy główne typy przejść elektronowych, mianowicie: absorpcję, emisję spontaniczną oraz emisję wymuszoną. Zgodnie z kwantową teorią budowy atomu przedstawioną przez Nielsa Bohra w 1913 roku, a dokładniej z jej trzecim postulatem, zarówno emisja oraz absorpcja promieniowania elektromagnetycznego mogą zajść tylko na skutek przejścia elektronowego o energii równej różnicy energii poziomu E_2 oraz E_1 ²³:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu, \quad (1.1)$$

gdzie: $h\nu$ oznacza energię fotonu potrzebną do danego przejścia i jest iloczynem częstotliwości promieniowania ν oraz stałej Plancka h wynoszącej $\sim 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s. Warunek ten czasami zwany jest również warunkiem rezonansu.

1.1. Absorpcja

Zjawisko absorpcji można zdefiniować jako proces pochłonięcia fotonów przedany materiał o energii równej $h\nu$, co pozwala na wzbudzenie elektronowe typu $E_1 \rightarrow E_2$.

Liczba atomów znajdujących się w stanie podstawowym wpływa na szybkość wystąpienia wspomnianych przejść w jednostce czasu ($\frac{dN_1}{dt}$) w sposób ²⁴:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_{12} F N_1, \quad (1.2)$$

gdzie: σ_{12} jest definiowane jako przekrój czynny na absorpcję, F jest strumieniem padających na układ fotonów, a N_1 jest liczbą atomów na jednostkę objętości znajdujących się w stanie podstawowym.

Pomimo że interpretacja kwantowa absorpcji została przedstawiona przez Einsteina dopiero na początku XX w., to pochłanianie światła przez materię opisywało już w 1854 roku prawo wprowadzone przez Augusta Beera ²⁵. Jego opis pod znaną współcześnie postacią prawa absorpcji Lamberta-Beera został opublikowany w 1905 roku przez Heinricha Kaysera ²⁶. Prawo to, dla roztworów można zapisać jako relację ²⁷:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot d, \quad (1.3)$$

gdzie: I_0 jest natężeniem wiązki światła padającego na układ, I natężeniem wiązki światła przechodzącego, A jest miarą absorpcji, znaną również jako absorbancja, ε molowym współczynnikiem absorpcji, C jest stężeniem badanego związku w roztworze, a d długością drogi optycznej. Zależność ta pokazuje, że absorbancja (będąca miarą absorpcji) jest liniowo zależna od C , aczkolwiek tylko dla określonego zakresu stężeń ²⁸. Z prawa Lamberta-Beera bezpośrednio wynika również, że molowy współczynnik absorpcji jest wielkością niezależną od stężenia. Parametr ten jest istotny z punktu widzenia charakterystyki spektroskopowej danego materiału, gdyż określa jego zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o zadanej długości fali.

1.2. Emisja spontaniczna

Przebywanie cząsteczki w stanie wzbudzonym nie jest dla niej korzystne pod względem energetycznym, stąd spontanicznie dąży ona do przejścia $E_2 \rightarrow E_1$. Proces ten zachodzi, gdy na sposób absorpcji, układ ulegnie wzbudzeniu, a następnie samoistnie przechodzi ze stanu E_2 na stan E_1 , podczas czego następuje emisja fotonu o energii spełniającej warunek (1.1). Utrata energii może następować zarówno w sposób radiacyjny z wypromieniowaniem fotonu, jak i w sposób

nieradiacyjny, w którym energia zostaje przekazana przykładowo na zwiększenie prędkości poruszania się otaczających molekuł.

Szybkość depopulacji stanu wzbudzonego w wyniku wystąpienia emisji spontanicznej w jednostce czasu $\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{sp}$ jest opisana za pomocą wzoru ²⁴:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{sp} = -EN_2, \quad (1.4)$$

w którym: E jest współczynnikiem Einsteina, a N_2 jest liczbą atomów w jednostce objętości w stanie wzbudzonego. Czas życia fluorescencji τ określa się jako odwrotność współczynnika Einsteina, gdzie wartość E zależy od konkretnego przejścia, którego dotyczy proces. τ jest warunkowany właściwościami danego atomu/molekuły oraz strukturą jego/jej otoczenia.

1.3. Emisja wymuszona

Jeśli do układu, w którym cząsteczka znajduje się w stanie wzbudzonego, dostarczony zostanie kwant energii o częstotliwości ν równej częstotliwości danego przejścia atomowego, istnieje pewne skończone prawdopodobieństwo, że wymusi on przejście ze stanu E_2 na stan E_1 . Proces ten, nazywany emisją wymuszoną bądź stymulowaną, jest związany z przekazaniem energii ze stanu E_2 do E_1 w postaci emisji fotonu, traktowanego jako wartość dodana do pola elektromagnetycznego, z którym ten atom oddziałuje ²⁴.

Szybkość depopulacji stanu wzbudzonego w wyniku procesu emisji wymuszonej $\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{st}$ można opisać za pomocą relacji ²⁸:

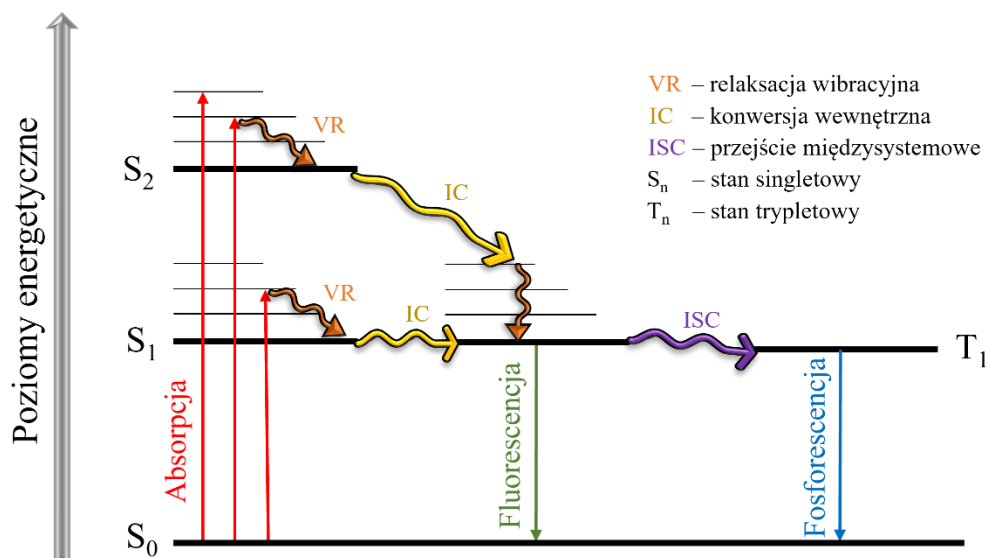
$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{st} = -\sigma_{12}FN_2, \quad (1.5)$$

gdzie: σ_{12} jest przekrojem czynnym na emisję wymuszoną, F jest strumieniem fali fotonów ²⁴.

1.4. Diagram Jabłońskiego

Jak zostało wspomniane na początku tego rozdziału, powyżej opisany dwupoziomowy model energetyczny jest w znaczny sposób uproszczony. W rzeczywistości układy molekularne posiadają bardziej skomplikowaną strukturę elektronową, wynikającą z istnienia wielu dozwolonych przejść elektronowych

oraz procesów relaksacyjnych²⁹. Najpowszechniejszym sposobem na przedstawienie zjawisk luminescencyjnych występujących w dowolnej cząsteczce jest diagram Jabłońskiego. Diagram ten stanowi graficzną reprezentację potencjalnych przejść widmowych, które mogą zajść podczas procesu wzbudzenia molekuly.



Rysunek 1. Diagram Jabłońskiego z zaznaczonymi najważniejszymi przejściami elektronowymi.

Oprócz podstawowych stanów elektronowych takich jak S₀ (stan podstawowy), S₁ (pierwszy stan wzbudzony), S₂ (drugi stan wzbudzony) itd. zaproponowany na **Rys. 1** schemat pokazuje również obecne struktury oscylacyjne w danej cząsteczce, wraz z procesami relaksacji oscylacyjnej, konwersji wewnętrznej (*j. ang.* Internal Conversion, IC) czy też przejściami międzysystemowymi (*j. ang.* Intersystem Crossing, ISC), takimi jak S₁ → T₁ czy T₁ → S₀. Stany trypletowe (oznaczone literą „T”) są stanami elektronowymi, w którym niesparowane elektrony tworzą całkowity spin = 1. Z drugiej zaś strony, tworzenie się stanów singletowych („S”) jest związane z obecnością pary elektronowej o przeciwnych spinach, która daje ich sumaryczną wartość równą 0. W układzie zachodzą również wspomniane już procesy relaksacyjne związane z powrotem molekuly ze stanu wzbudzonego na podstawowy. Taki powrót może nastąpić w sposób promienisty (z wydzielaniem energii w postaci fotonu do środowiska) oraz bezpromienistymi (bez wydzielenia energii). Stałe szybkości przejść promienistych (k_r) oraz bezpromienistych (k_{nr}) da się określić za pomocą

prostyach równań uwzględniających wydajność kwantową fotoluminescencji (*ang.* fluorescence quantum yield, ϕ_{fl})³⁰:

$$k_r = \frac{\phi_{fl}}{\tau}, \quad (1.6)$$

$$k_r = \frac{1 - \phi_{fl}}{\tau}, \quad (1.7)$$

W przypadku przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ mówimy o zjawisku fluorescencji, podczas gdy przejściu $T_1 \rightarrow S_0$ towarzyszy zjawisko fosforescencji. Między stałymi szybkości fluorescencji (k_f) a fosforescencji (k_p) zachodzi relacja $k_f \gg k_p$. Różnica między tymi zjawiskami wynika bezpośrednio z reguł wyboru wprowadzonych po raz pierwszy w latach 1926-1927 przez Friedricha Hunda³¹. Wśród nich wymieniona jest zasada, że przejście związane ze zmianą multipletowości stanu jest zabronione. Niemniej jednak dzięki zjawisko ISC jest to mimo wszystko możliwe. W praktyce oznacza to, że fosforescencja wynikająca z przejścia $T_1 \rightarrow S_0$ może zachodzić nawet wielokrotnie wolniej niż dozwolone przejście $S_1 \rightarrow S_0$ związane z fluorescencją²⁸.

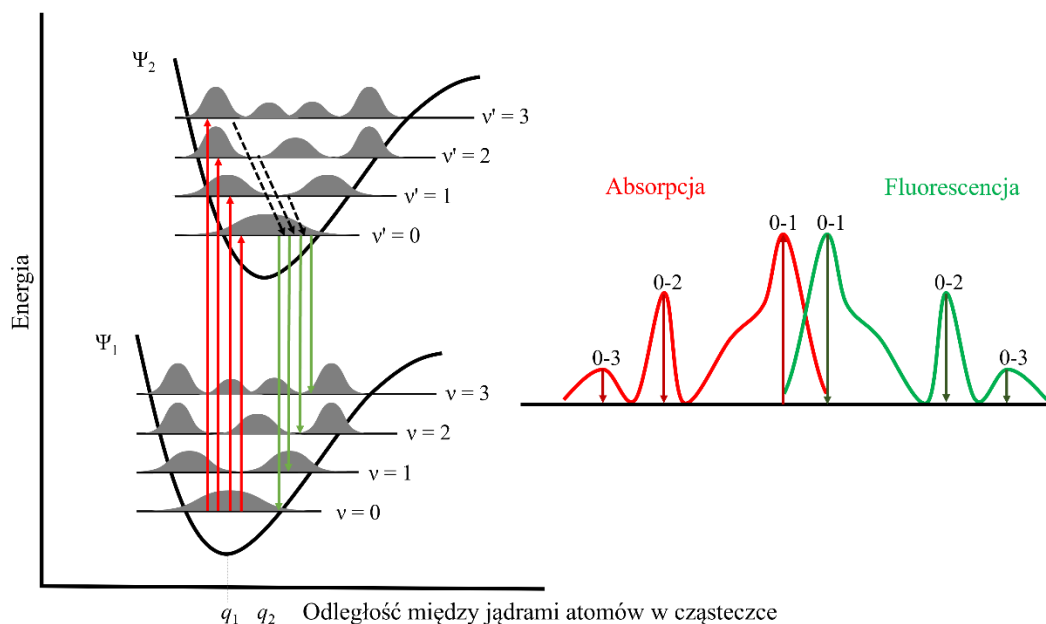
Wspomniany czas przejścia ze stanu wzbudzonego na podstawowy jest nazywany czasem życia emisji i może zostać określony ilościowo za pomocą relacji²⁸:

$$I(t) = I_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}, \quad (1.8)$$

gdzie: $I(t)$ jest intensywnością emisji zachodzącej w czasie t , I_0 jest intensywnością fluorescencji dla $t=0$, zaś τ jest czasem życia fluorescencji. Jeżeli fluorescencja jest jedyną drogą emisji fotonu z cząsteczki, jej wydajność kwantowa może być zdefiniowana jako stosunek liczby wyemitowanych fotonów (γ) do liczby fotonów pochłoniętych przez materiał (γ_0)²⁸:

$$\phi_{fl} = \frac{\gamma}{\gamma_0}, \quad (1.9)$$

Sama struktura widm elektronowych związana jest z zasadą Francka-Condon, która mówi o tym, że przejście elektronowe następuje na tyle szybko, iż w jego trakcie nie jest możliwa zmiana geometrii molekuly. Wpływa to bezpośrednio na typowe poszerzenie kształtu widm absorpcji i emisji, które są związane ze strukturą wibracyjną danego związku³².



Rysunek 2. Schematyczna reprezentacja zasady Francka-Condon.

Ze względu na to, że intensywność poszczególnych przejść zależy od całki nakładania się funkcji oscylacyjnych dwóch stanów elektronowych (v' oraz v''), to natężenie pasm związane jest z funkcjami falowymi stanów oscylacyjnych ($I_{v, v'}$) w następujący sposób ²⁸:

$$I_{v, v'} \sim [\int \psi_v^{1*} \psi_{v'}^2 dq]^2, \quad (1.10)$$

gdzie: ψ jest funkcją falową danego poziomu oscylacyjnego v , a q to odległość między atomami w cząsteczce. Graficzne zaprezentowanie zasady Francka-Condon zostało przedstawione na **Rys. 2**, wraz z możliwym kształtem odpowiadającego widma absorpcji i emisji w stosunku do przedstawionego diagramu energetycznego. Należy tu wspomnieć, że wąskie maksima widmowe związane z konkretnym nakładaniem się funkcji falowych są najczęściej obserwowane w warunkach znacznie obniżonej temperatury.

Analiza spektroskopowa różnego rodzaju związków chemicznych pozostaje w dalszym ciągu jedną z głównych metod ich charakteryzacji. Zrozumienie zachowania molekuly w różnych środowiskach stanowi jedno z kluczowych badań nad nowo syntetyzowanymi barwnikami i jest podstawą do dalszej interpretacji ich właściwości chemicznych oraz fizycznych.

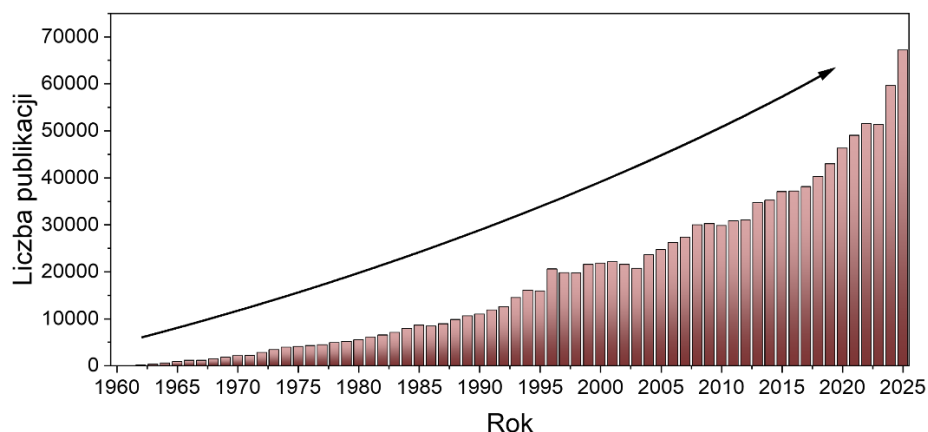
2. Laser

W poniższym rozdziale zostanie przybliżony opis zjawiska emisji wymuszonej wykorzystywanej w kontekście wzmacniania światła, co stanowi podstawę działania lasera. Niniejsza sekcja została podzielona na pięć pomniejszych podrozdziałów i rozpoczyna się krótkim rysem historycznym przedstawiającym dzieje wynalezienia laserów, a kończy się ich zastosowaniem w czasach współczesnych. Rozdział ten kładzie nacisk na szczególny typ emisji laserowej, jakim jest laserowanie randomiczne, którego niewątpliwą zaletą jest brak obecności klasycznej wnęki rezonansowej i którego to typu głównie dotyczy niniejsza rozprawa.

2.1. Laser – rys historyczny

Historia lasera sięga równań bilansu dla przejść promienistych przedstawionych w 1916 roku przez Alberta Einsteina. Słowo LASER jest akronimem angielskiego wyrażenia **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation i oznacza wzmocnienie światła poprzez wymuszoną emisję promieniowania. Konstrukcja pierwszego lasera została zaprezentowana na konferencji prasowej w 1960 r. przez Theodora Maimana, aczkolwiek szczegółowy opis jego badań został opublikowany dopiero rok później. Maiman w swoich pracach nad emisją wymuszoną wykorzystał kryształ rubinu w postaci pręta, umieszczony wewnątrz cewki fotograficznej lampy błyskowej. Cały układ dodatkowo został zamknięty w cylindrze zdolnym do odbicia i skupienia światła we wspomnianym pręcie^{33,34}. Sama konstrukcja lasera była stosunkowo prosta i stanowiła początek ery, w której emisja promieniowania świetlnego może być uzyskiwana w sposób koherentny oraz monochromatyczny. Ze względu na swoje cechy, lasery są wykorzystywane w wielu dziedzinach przemysłu, przykładowo do zastosowań w medycynie³⁵, do obróbki metali³⁶, w chemii materiałów³⁷ czy nawet w kryptografii³⁸.

Po dziś dzień lasery stanowią ogromną część rozwoju technologii, co odzwiercudnia liczba artykułów w bazie Scopus, która w roku 2025 przekracza prawie 1,2 mln z zauważalnie rosnącym trendem, co pokazano na **Rys. 3**³⁹



Rysunek 3. Liczba artykułów w bazie Scopus po wpisaniu w wyszukiwarkę słowa „laser”.

Liczność dostępnych publikacji w różnym rodzaju internetowych bazach danych pokazuje, że choć minęło ponad sto lat od przełomowego odkrycia Einsteina, temat laserów wciąż pozostaje jednym z najbardziej dynamicznie rozwijających się kierunków badań.

2.2. Budowa lasera w ujęciu makroskopowym

Laser jako źródło światła wyróżnia się koherencją *i*), monochromatycznością *ii*) oraz kierunkowością (kolimacją) *iii*) swojej emisji. Koherencja *i*) zależy bezpośrednio od mechanizmu wzmocnienia oraz sprzężenia zwrotnego, na jakim bazuje laser, i prowadzi do powstania dużych natężeń wewnątrz wiązki. Z warunku koherencji wynika monochromatyczność *ii*) światła laserowego, czyli możliwość emitowania światła o ściśle określonej długości fali, zgodnie z następującą relacją ²⁴ :

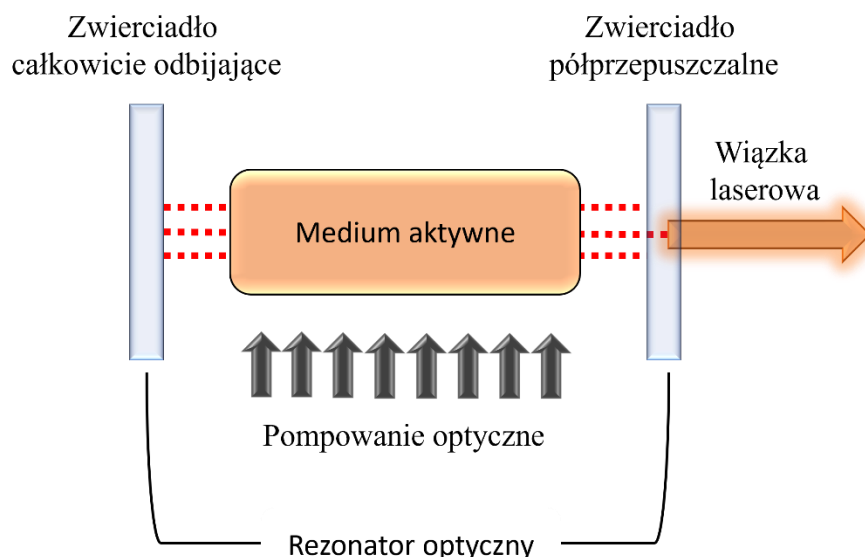
$$L_c \approx \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}, \quad (2.1)$$

gdzie: L_c przedstawia długość koherencji, λ średnią długość fali, a $\Delta\lambda$ jest szerokością spektralną fali (*j. ang.* full width at half maximum, FWHM).

Ostatnią wspomnianą cechą jest kierunkowość *iii*), będąca miarą dywergencji, która określa zdolność do rozchodzenia się wiązki światła. Dzięki temu, wiązka laserowa charakteryzuje się małą rozbieżnością, aczkolwiek jest to silnie zależne od konstrukcji samej wnęki laserowej.

Klasyczne lasery składają się z trzech podstawowych elementów, tj: medium aktywnego (ośrodka czynnego); źródła energii (układu pompującego) oraz

rezonatora optycznego (**Rys. 4**). Sam laser jako źródło światła może być sklasyfikowany za pomocą różnych kryteriów takich jak rodzaj ośrodka czynnego (gazowe, ciała stałego, barwnikowe, półprzewodnikowe etc.), sposób pompowania (optyczne, elektryczne, chemiczne) czy też ze względu na tryb jego pracy (lasery ciągłe oraz impulsowe).



Rysunek 4. Uproszczony schemat budowy lasera pompowanego optycznie.

Aby mógł zajść proces emisji wymuszonej, który jest podstawą działania lasera, elektrony znajdujące się w medium aktywnym muszą początkowo ulec wzbudzeniu (tj. musi nastąpić przejście absorpcyjne typu $E_1 \rightarrow E_2$). W tym celu, do systemu dostarcza się odpowiedniej ilości energii wykorzystując tzw. układ pompujący (przykładowo może to nastąpić przy użyciu innego lasera, co stanowi klasyczny przykład pompowania optycznego). Ciągłe pompowanie jest warunkiem do uzyskania inwersji obsadzeń, która jest konieczna do uzyskania akcji laserowej (dokładny opis procesu inwersji obsadzeń znajduje się w podrozdziale 2.3).

Następnie, powstałe wskutek emisji stymulowanej fotony ulegają amplifikacji w ośrodku czynnym, spełniającym kryterium wzmocnienia zgodnie ze wzorem ²⁴:

$$dF = \sigma F (N_2 - N_1) dz > 0, \quad (2.2)$$

gdzie: dF oznacza zmianę strumienia fotonów względem niekończenie małego przyrostu długości propagacji dz w ośrodku aktywnym.

Aby osiągnąć wzmocnienie wiązki fotonów, medium aktywne umieszcza się w specjalnej wnęce rezonansowej. Wnęka ta umożliwia wielokrotne przejście światła przez ośrodek aktywny, co jest określane jako wspomniane na początku tego podrozdziału sprzężenie zwrotne. Rozważając wnękę rezonansową o długości L , oraz obecność dwóch zwierciadeł o współczynnikach odbicia r_1 oraz r_2 , można wyznaczyć uproszczony wzór na warunek progowy generacji światła laserowego⁴⁰:

$$I_0 r_1 r_2 \exp(-2L\sigma(N_1 - N_2)) \geq I_0, \quad (2.3)$$

gdzie: I_0 jest intensywnością światła padającego, $N_1 - N_2$ jest wartością różnicy między obsadzeniem kolejno stanów podstawowych oraz wzbudzonych, a σ jest przekrojem czynnym na dane przejście promieniste. Z powyższej relacji wynika, że uzyskanie wzmocnionej fali światła padającego I_0 musi przewyższać występujące we wnęcie straty optyczne.

Zewnętrzna wnęka rezonansowa jest jedną z najbardziej rozpoznawalnych części znajdujących się w typowych laserach makroskopowych. Wśród najczęściej stosowanych ich typów wymienia się rezonatory typu Fabry-Pérot, w których dwa płaskie zwierciadła są ustawione równolegle względem siebie, powodując superpozycje dwóch fal elektromagnetycznych propagujących się w przeciwnych kierunkach²⁴. Mimo swojej powszechności oraz prostoty wykonania, rezonatory Fabry-Pérot posiadają główną wadę, jaką jest trudność w utrzymaniu trybu jednomodowego (*j. ang.* single mode). Oprócz wspomnianego ograniczenia, klasyczne rezonatory wymagają utrzymania wysokiej jakości powierzchni użytych zwierciadeł oraz ich niemal idealnego prostopadłego ustawienia, wymagającego zachowania dokładności rzędu kilku sekund kątowych⁴¹.

2.3. Warunek zajścia procesu inwersji obsadzeń

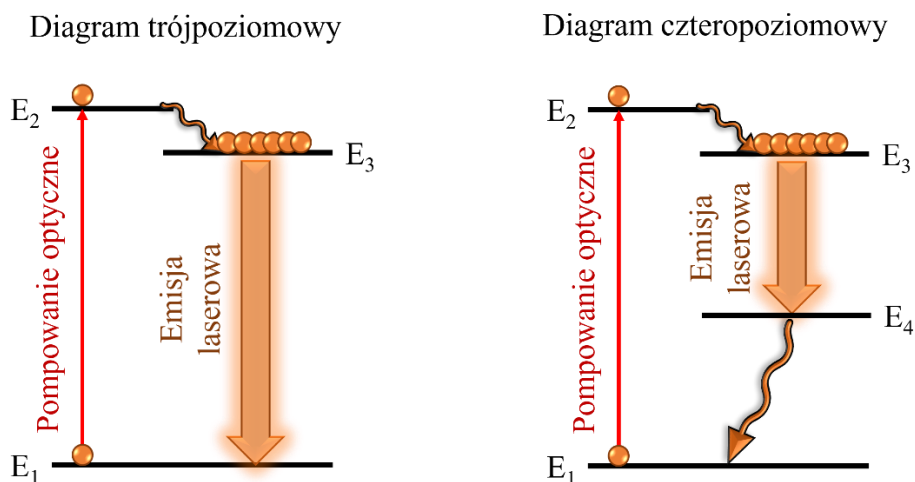
Zjawisko emisji wymuszonej jest konieczne, aczkolwiek niewystarczające do otrzymania emisji laserowej. Wśród kryteriów wymienia się również wspomnianą już wcześniej inwersję obsadzeń, czyli stan, w którym więcej atomów znajduje się na poziomie energetycznym wzbudzonym aniżeli na poziomie podstawowym ($N_2 > N_1$). Wręcz niemożliwym jest więc uzyskanie inwersji obsadzeń w rozpatrywanym jak do tej pory układzie dwupoziomowym, ze względu na fakt, iż do jego analizy stosuje się rozkład Maxwella-Boltzmanna. Rozkład ten

określa kolejność obsadzania poszczególnych stanów energetycznych i przy założeniu braku ich zdegenerowania oraz przebywaniu układu w stanie równowagi termodynamicznej, może być opisany poniższym równaniem ⁴²:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \frac{-h\nu}{kT}, \quad (2.4)$$

gdzie: N_1 oraz N_2 są parametrami związanymi z liczbą atomów na jednostkę objętości znajdujących się konkretnych stanach energetycznych (opisane kolejno w podrozdziałach 1.1 oraz 1.2), k jest stałą Boltzmanna i wynosi $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, a T określa temperaturę. W konsekwencji, rozkład Maxwella-Boltzmanna warunkuje większe prawdopodobieństwo obsadzenia stanu niżej energetycznego ($N_1 > N_2$), wpływając na dominancie zjawiska absorpcji nad emisją wymuszoną.

Jak wynika z powyższego wzoru (2.4) uzyskanie inwersji obsadzeń możliwe jest tylko w przypadku doprowadzenia układu do stanu nierównowagowego, zwanego odwróconym rozkładem Maxwella-Boltzmanna. Tym samym, do opisu modelu dwupoziomowego należy „wprowadzić” kolejny wzbudzony poziom energetyczny zwany poziomem metastabilnym E_3 ($E_2 > E_3 > E_1$). Takie rozwiązanie pozwala na dodatkową możliwość depopulacji stanu E_2 w sposób nieradiacyjny jako przejście $E_2 \rightarrow E_3$. Ze względu, że czas życia E_3 jest większy niż czas życia E_2 dochodzi do sytuacji, w której obsadzenie stanu wyższego energetycznie (metastabilnego) jest większe niż stanu podstawowego, co umożliwia powstanie inwersji obsadzeń. Wystąpienie emisji laserowej w tym układzie jest tym samym związane z przejściem typu $E_3 \rightarrow E_1$. Z powyższych rozważań można wyciągnąć kolejny wniosek, mianowicie przerwa energetyczna między poziomami E_2 i E_3 , powinna być stosunkowo niewielka, aby możliwa była między nimi relaksacja bezpromienista. Opisany powyżej model teoretyczny jest określany mianem diagramu trójpoziomowego i został przedstawiony na **Rys. 5 a**).



Rysunek 5. Porównanie schematu przejść na przykładzie diagramu trój- oraz czteropoziomowego przy założeniu pompowania optycznego.

Otrzymanie emisji laserowej możliwe jest również w układzie czteropoziomowym, czyli takim, w którym istnieje tzw. stan metastabilny niższy E_4 ($E_2 > E_3 > E_4 > E_1$)⁴³. Inwersja obsadzeń w takim ośrodku następuje na takiej samej zasadzie jak w przypadku diagramu trójpoziomowego, z taką różnicą, że emisja wymuszona następuje ze stanu $E_3 \rightarrow E_4$ (**Rys. 5 b**). Tym samym przejście na poziom podstawowy następuje w sposób nieradiacyjny z poziomu E_4 . W rezultacie, diagramy czteropoziomowe są korzystniejsze z punktu widzenia uzyskania akcji laserowej nie tylko ze względu na łatwiejszą w utrzymaniu inwersję obsadzeń, ale również z powodu stosunkowo niższych wartości mocy jaka musi być dostarczana do układu, aby otrzymać odwrócony rozkład Maxwella-Boltzmanna⁴³.

2.4. Laser randomiczny

Jednym ze szczególnych typów laserów jest tzw. laser randomiczny, w którym sprzężenie zwrotne uzyskiwane jest w oparciu o zjawisko wielokrotnego rozpraszania światła zachodzące od nieuporządkowanej struktury materiału aktywnego^{44,45}. Tak wytworzona akcja laserowa (laserowanie randomiczne, *j.ang.* Random Lasing, RL) eliminuje konieczność wykorzystania zewnętrznego rezonatora optycznego, pozwalając na potencjalną miniaturyzację uzyskanych w ten sposób urządzeń⁴⁶. Po raz pierwszy lasery randomiczne zostały opisane teoretycznie w 1968 roku przez Vladilena Letokhova⁴⁷. Eksperymentalne potwierdzenie jego teorii w 1994 r. opublikował zaś zespół Nabila Lawandyego,

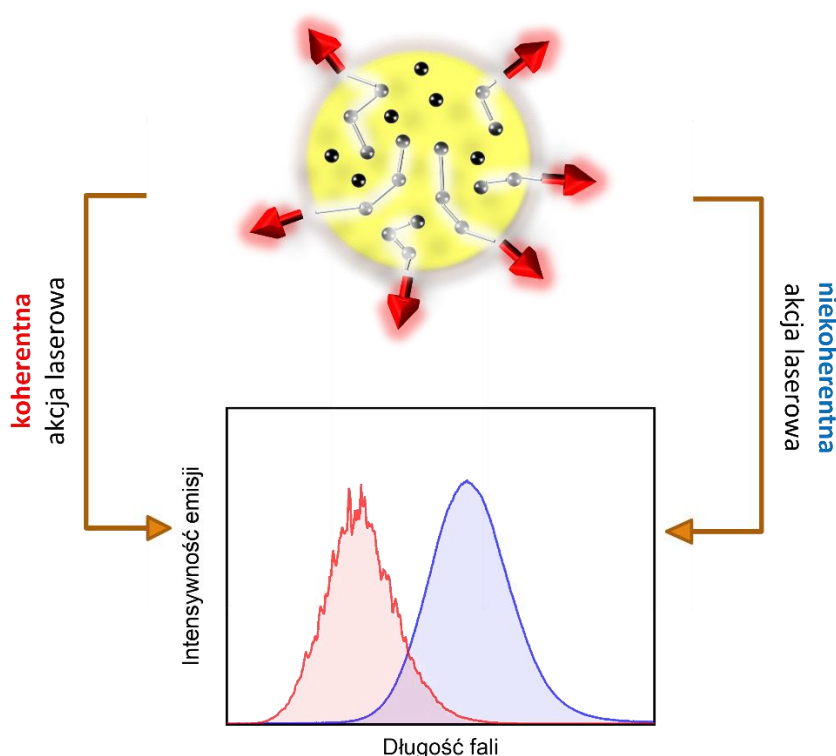
przedstawiając wyniki związane z zawężaniem się widma emisji roztworu rodaminy 640 wraz ze zwiększeniem liczby cząstek tlenku tytanu (TiO_2)⁴⁸.

W przypadku laserów randomicznych, można je rozróżnić ze względu na typ transportu fotonów, od którego zależy otrzymany rodzaj sprzężenia zwrotnego^{49,50} :

- i. koherentny – w którym światło, w wyniku wielokrotnego rozpraszania, może powrócić do swojej pierwotnej ścieżki optycznej, tworząc tzw. zamkniętą pętlę propagacji światła (*j. ang.* closed loop). Tym samym rozproszone światło interferuje wzdłuż wspomnianej pętli, prowadząc do uzyskania fal stojących o wysokim stopniu lokalizacji energii świetlnej, które są zwane rezonansami przestrzennymi. Pozwala to na osiągnięcie typowych dla laserów randomicznych wąskich linii spektralnych występujących ponad profilem wzmocnienia (tzw. modów podłużnych). Mody te występują na widmie w sposób przypadkowy z losowo zmieniającym się natężeniem. Z punktu widzenia rodzaju transportu fotonów, koherentne lasery randomiczne realizują scenariusz, gdzie lokalizacja światła pełni rolę hamującą proces dyfuzji. Historycznie, zachowanie koherentnych laserów randomicznych było tłumaczone optyczną lokalizacją Andersona (silną lokalizacją światła), jednakże obecnie wiadomo już, że słaba lokalizacja również może prowadzić do powstawania koherentnych modów laserowych.
- ii. niekoherentny – w przypadku zwiększenia odległości pomiędzy centrami rozpraszającymi zwiększa się też średnia długość drogi, jaką kwant światła musi przebyć od jednego aktu rozproszenia do drugiego. W sytuacji, gdy zrównuje się ona z długością drogi wzmocnienia (oraz przed końcowym opuszczeniem ośrodka) średnio każdy foton jest w stanie wygenerować kolejny, powodując wzrost liczby fotonów w czasie. Tak samo jak ma to miejsce w koherentnych laserach randomicznych, zjawisko rozproszenia powoduje, że część fotonów może powrócić do ośrodka aktywnego, z tą różnicą, że nie do ich pierwotnego położenia. W przypadku tego typu sprzężenia zwrotnego nie występuje więc rezonans przestrzenny, a częstotliwość takiego typu lasera randomicznego zależy w dużej mierze

od kształtu i położenia profilu wzmocnienia. Z punktu widzenia transportu fotonów niekoherentne lasery randomiczne realizują scenariusz typowej dyfuzji, dla której ich strumień, średnio rzecz biorąc, przebywa dłuższą drogę niż miałyby to miejsce dla transportu balistycznego. Tym samym ulega on większemu wzmocnieniu niż przypadku identycznego ośrodka, w którym brak jest rozpraszania światła lub gdy jest ono sporadyczne.

Schematyczny rysunek przedstawiający obydwa typy transportu światła wraz z ich wpływem na kształt widma uzyskanej randomicznej akcji laserowej został pokazany na **Rys. 6**.



Rysunek 6. Schematyczny rysunek przedstawiający zjawisko wielokrotnego rozpraszania światła, będącego podstawą działania laserów randomicznych. Niebieskim kolorem oznaczono widmo emisji laserowej otrzymanej drogą niekoherentnego transportu fotonów, zaś czerwoną – koherentny.

Koherencja sprzężenia zwrotnego w laserach randomicznych zależy od wielu parametrów przykładowo od geometrii układu wzbudzającego, kształtu oraz rozmiaru centr rozpraszających czy nawet współczynnika załamania światła medium aktywnego ⁵¹. Sama struktura powstających w ten sposób modów stanowi jednak zagadnienie złożone, ponieważ do jej opisu należałoby uwzględnić dynamikę systemu wzmacniającego, nasycenie wzmocnienia ośrodka czynnego

czy też interferencję modów pola elektromagnetycznego, prowadzącą do ziarnistego rozkładu intensywności, zwanego speklami ⁴⁵. Należy tu również wspomnieć, że rozkład takiej ziarnistości może być również opisany statystycznie, co ma duże znaczenie ze względu na dostarczanie informacji o ośrodku rozpraszającym, w tym o ogólnym procesie transportu światła ⁵². Spekle z natury mogą być uważane za stosunkowo dużą wadę laserów zarówno klasycznych jak i randomicznych (koherentnych), w szczególności rozpatrując ich aplikacyjność na przykład w obrazowaniu ⁵³. Z drugiej strony, w przypadku wszelkiego rodzaju pomiarów interferometrycznych wspomniana ziarnistość jest uznawana za zaletę ⁵⁴.

Rozpatrując lasery randomiczne, jedną z istotniejszych wielkości związanych z ich charakterystyką jest parametr zwany progiem generacji akcji laserowej. Określa się go jako minimalna wartość gęstości mocy (energii), w której wzmocnienie światła przewyższa straty optyczne ⁵⁵. Obserwowane jest to na widmie jako zawężenie się szerokości połówkowej emisji przy jednoczesnym wzroście jej intensywności. Wartość ta może zostać wyznaczona w sposób eksperymentalny za pomocą rozmaitych technik, jednakże w niniejszej pracy doktorskiej zostanie opisana tylko jedna, mianowicie metoda Li-Lo (*j. ang.* light-in-light-out). Bazuje ona na wykreśleniu całki z intensywności wygenerowanej emisji i/lub jej intensywności w funkcji wzrostu mocy/energii układu pompującego. Monitorując zmiany tej wartości, da się otrzymać charakterystykę, w której wyraźny jest punkt przegięcia wskazujący na zapoczątkowanie akcji laserowej. Punktowi temu następnie przypisywana jest wartość progowa natężenia pompy ⁵⁶.

2.5. Zastosowania laserów randomicznych

Zjawisko wielokrotnego rozproszenia światła można uzyskać na wiele sposobów, przykładowo poprzez dodanie nanomateriałów do roztworów ⁴⁹ bądź w matrycach polimerowych, gdzie wszelkiego rodzaju nierówności powstające na etapie przygotowywania próbki działają jak mikrownęki rezonatorowe ⁵⁷. Lasery randomiczne same w sobie prezentują szeroki zakres potencjalnych zastosowań. W przypadku niekoherentnego sprzężenia zwrotnego, mogą być wykorzystywane do wytwarzania laserowych wyświetlaczy pozbawionych szumu spekli ⁵⁸ oraz w szeroko pojętym obrazowaniu ⁵⁹. Z kolei pojawiające się w widmie wąskie linie

laserowe znajdują zastosowanie przy tworzeniu superrozdzielczych spektrometrów, bazujących na stochastycznym próbkowaniu widma ⁶⁰. Pewna powtarzalność w ich występowaniu nadaje się również jako kryterium diagnostyczne różnego rodzaju nowotworów ⁶¹. Ostatecznie, sam fakt chaotycznego zachowania takich laserów (co jest związane z typem transportu fotonów) może być podstawą do tworzenia generatorów liczb losowych ³⁸.

Tak szerokie spektrum zastosowań jest jedną z wielu zalet zastosowania laserów randomicznych. Oprócz wspomnianej wszechstronnej aplikacyjności, wśród kolejnych korzyści wymienia się ich niski koszt produkcji czy możliwość łatwego przestrajania emisji ⁶². Nie są one jednak pozbawione wad, takich jak brak pełnej kontroli nad właściwościami emisyjnymi oraz fakt, że w dużym stopniu wymagają pompowania optycznego ⁶³.

Podsumowując, lasery randomiczne stanowią niewątpliwie obiecujące źródła światła, których właściwości wynikają z natury zjawiska rozproszenia światła. Jak wykazano, oferują szeroką gamę potencjalnych zastosowań, a ich dalsze badanie może przyczynić się do opracowania nowatorskich rozwiązań na wielu płaszczyznach nauki oraz technologii.

3. Fotochromizm

W poniższym rozdziale znajduje się omówienie procesu fotochromizmu, wraz mechanizmami odpowiedzialnymi za jego występowanie, ze szczególnym uwzględnieniem fotoizomeryzacji typu $E \rightarrow Z$. Oprócz tradycyjnego wstępu, będącego rysem historycznym dla wspomnianego zjawiska, podrozdziały przedstawiają opis dwóch głównych grup barwników organicznych zdolnych do fotoprzełączania optycznego oraz dyskusję dotyczącą zagadnień z zakresu fotoindukowanej dwójłomności optycznej. Sekcję kończy analiza współczesnych zastosowań fotochromizmu.

3.1. Fotochromizm - rys historyczny

Fotochromizm jest zjawiskiem fizycznym odnoszącym się do odwracalnej zmiany koloru wywołanej pod wpływem światła i zostało opisane po raz pierwszy w 1867 roku przez Juliusa Fritzche. Zauważył on wybielanie się roztworu tetracenu w wyniku ekspozycji na promieniowanie świetlne wraz z powrotem do jego oryginalnego koloru po umieszczeniu próbki w ciemności ⁶⁴. Jednakże dopiero w 1950 roku Yehuda Hirshberg wprowadził termin fotochromizmu, który pod współczesną postacią obejmuje wszystkie związki organiczne absorbujące światło w zakresie od dalekiego ultrafioletu (*j.ang.* ultraviolet, UV) aż po podczerwień (*j.ang.* infrared, IR) ⁶⁵. Największy rozwój pod względem aplikacyjności datuje się na lata sześćdziesiąte ubiegłego wieku, ze względu na pojawienie się szkieleł fotochromowych będących podstawą swoistego rodzaju okularów przeciwsłonecznych. Zjawisko to też jest użyteczne pod względem budowy różnego rodzaju fotoprzełączników optycznych, które powinny posiadać szereg odpowiednich właściwości fizyko-chemicznych, takich jak ⁶⁶:

- i. Relatywnie łatwa synteza pozwalająca na szybką modyfikację chemiczną;
- ii. Rozróżnialne widma absorpcji dla obydwu izomerów;
- iii. Odpowiednia długość fali wzbudzenia (najlepiej mieszcząca się w zakresie widzialnym);

Wyróżnia się dwa typy przełączników optycznych: „T”, w którym następuje szybki powrót termiczny do stanu początkowego, oraz „P”, w którym materiał jest

praktycznie nieodwracalny pod wpływem temperatury bądź ten powrót przebiega stosunkowo wolno ⁶⁶.

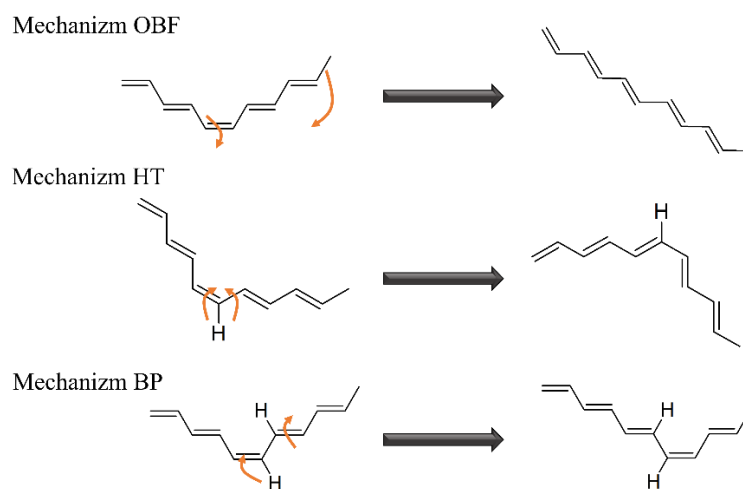
3.2. Mechanizmy działania

Rozpatrując fotochromizm należy zwrócić też uwagę na podstawowe mechanizmy odpowiedzialne za jego występowanie ⁶⁷:

- i. Cyklizacja – polega ona na otwarciu/zamknięciu pierścienia aromatycznego i najczęściej obejmuje spiropirany, chromeny czy fulgimidy. Cyklizacja dzieli się również na elektrocyklizacje (procesy „6 π -elektronowe”) oraz cykloaddycje. (dla typowych reakcji cykloaddycji 2+2) ⁶⁸;
- ii. Izomeryzacja $E \leftrightarrow Z$ – polega na zmianie konformacyjnej, w której powstałe wskutek określonych warunków (np. oświetlania bądź ogrzewania) stereoizomery posiadają tą samą masę molekularną, ale różni się ich przestrzenne ułożenie. Występuje głównie w stilbenach oraz związkach bazujących na azobenzenie ⁶⁹;
- iii. Wewnątrzcząsteczkowy transfer wodoru bądź grupy – polega na przeniesieniu wodoru/danej grupy wewnątrz molekuly, pozwalając tym samym na uzyskanie związku o innych właściwościach. Występuje najczęściej w benzylopirydynach, związkach typu aci-nitro, triazolach czy chinonach ^{67,70};
- iv. Procesy dysocjacyjne – proces dysocjacji polega na rozpadzie danego związku na prostsze składniki chemiczne i występuje w szczególności w triarilometanach oraz układach pokrewnych ⁷¹;
- v. Oksyredukcje – definiowane jako reakcje redoks, które obejmują w głównej mierze przeniesienie elektronu. Obecne obserwowane głównie w poligenach ⁷².

Spośród wszystkich wymienionych powyżej mechanizmów, szczególną uwagę należy poświęcić procesowi fotoizomeryzacji, który ma istotne znaczenie w kontekście niniejszej rozprawy doktorskiej.

W modelowym przykładzie izomeryzacji typu $E \leftrightarrow Z$, dla którego zmiana konfiguracji następuje względem wiązania nienasyconego, wyróżnia się aż dziewięć mechanizmów prowadzących do powstania stereoizomerów. Z racji rozległego charakteru samego procesu, poniżej zostaną opisane tylko trzy z nich, uznawane za mechanizmy główne i za te, które występują najczęściej. Jednym z nich jest tzw. mechanizm OBF (*j. ang.* One-Bond-Flip), w którym powstanie konformeru związane jest z torsyjnym obrotem tylko jednej połowy molekuly. Niestety, OBF nie odzwierciedla mechanizmu fotoizomeryzacji występującej w większych cząsteczkach, toteż jako konkurencyjne mechanizmy wymienia się HT (*j. ang.* Hula-Twist) oraz BP (*j. ang.* Bicyclic Pedal). HT polega na przemieszczeniu pojedynczej jednostki C-H poprzez rotacje dwóch połączonych wiązań (pojedynczego oraz podwójnego) ⁷³. W przypadku BP, dwa naprzemienne podwójne wiązania obracają się w tym samym momencie, przy zachowaniu pozostałej części molekuly w jednej płaszczyźnie. Zjawisko to zachodzi jednocześnie na dwóch wiązaniach podczas wzbudzenia jednofotonowego ⁷⁴. Schematyczny rysunek mechanizmu OBF, HT oraz BP został przedstawiony na **Rys. 7**. Niemniej jednak należy zwrócić uwagę, że w przypadkach występowania w związku organicznym układu π sprzężonego, charakter wiązania podwójnego zostaje zniwelowany poprzez występowanie rezonansu i rozprzestrzenienie się chmury elektronowej na całą molekulę, powodując tym samym obniżenie bariery energetycznej rotacji. W takim wypadku najczęściej izomeryzacja zostaje przeprowadzona dzięki dekonjugacji wiązania pseudopodwójnego.



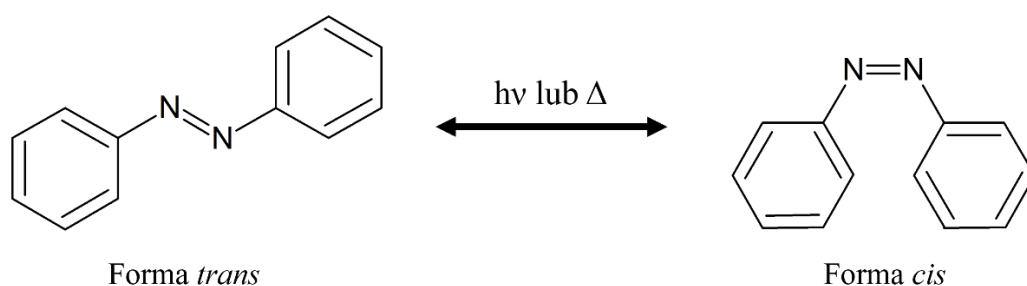
Rysunek 7. Porównanie trzech różnych mechanizmów izomeryzacji $E \leftrightarrow Z$ dla modelowych cząsteczek organicznych.

3.3. Izomeryzacja w barwnikach organicznych

Istnieje wiele typów związków organicznych, w których budowa molekularna może wskazywać na możliwość uzyskania fotoizomeryzacji, przykładowo azobenzeny ⁷⁵, hydrazony ⁷⁶, spiropyrany ⁷⁷, stilbeny ⁷⁸ czy związki bazujące na pochodnych indygo ⁶⁶. Ze względu na ich niewątpliwą licznosc, poniżej zostaną omówione dwie najpopularniejsze klasy barwników, mianowicie związki bazujące na azobenzenie oraz na stilbenie:

3.3.1. Barwniki azobenzenowe

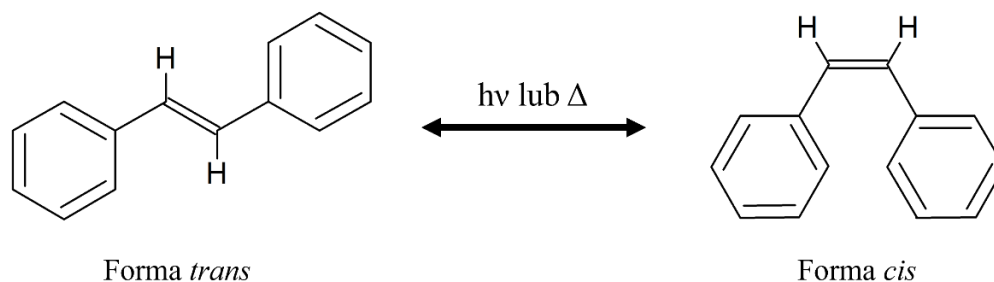
Pierwsze wzmianki o związkach organicznych opartych na azobenzenie (difenylodiazenie, **Rys. 8**) datuje się na 1937 roku, w którym John Hartley opublikował przełomowe badania. Wykazał on w nich, że izomeryzacja $E \leftrightarrow Z$ jest możliwa do osiągnięcia na podwójnym wiązaniu azowym ($-N=N-$) ⁷⁹. Od momentu publikacji związki te zaczęły być badane pod kątem zastosowania jako fotoprzełączniki molekularne, aczkolwiek dopiero w ciągu ostatnich lat zainteresowanie nimi gwałtownie wzrosło. W konsekwencji azobenzeny stanowią aktualnie około 70% całkowitej produkcji barwników na świecie ⁸⁰. Z tego powodu, molekuly te są bardzo dobrze przebadane, co stanowi niewątpliwie jeden z ich większych atutów. Wśród kolejnych zalet wymienia się łatwość w uzyskaniu fotoizomeryzacji, zdolność do szybkiego powrotu termicznego do stanu początkowego czy też stosunkowo niski koszt syntezy. Niemniej jednak, pomimo wielu korzystnych właściwości, azobenzeny nie są wolne od wad, mianowicie związki te najczęściej nie są emisyjne ²¹. Fakt takiego uwarunkowania sprawia, że istnieje potrzeba syntezy oraz opracowania konkurencyjnych barwników organicznych o podobnych właściwościach, przy jednoczesnej eliminacji wspomnianego ograniczenia.



Rysunek 8. Struktura chemiczna azobenzenu wraz z jego obiema formami izomerycznymi.

3.3.2. Barwniki stilbenowe

Wspomnianą konkurencją dla barwników azowych okazują się być związki oparte na klasycznym wiązaniu podwójnym typu węgiel-węgiel ($-C=C-$), zwanym także wiązaniem stilbenowym (**Rys. 9**). Tak jak azobenzen, stilben (1,2 – difentyletylen) również ulega fotoizomeryzacji oraz posiada dwie formy *Z* oraz *E* o całkowicie różnych właściwościach chemicznych oraz fizycznych. Kolejną cechą wspólną dla obydwu klas barwników jest stosunkowo łatwa oraz tania synteza chemiczna⁸¹. Od związków azowych wyróżnia je jednak wyższa energia aktywacji termicznej, co często skutkuje wolniejszym powrotem do stanu podstawowego w stosunku do związków opartych na azobenzenach (ok. 1,9 eV dla stilbenów i 1 eV dla azobenzenów⁸²). Barwniki stilbenowe również charakteryzują się wysoką stabilnością chemiczną i termiczną oraz posiadają ogromny potencjał jako materiały elektroluminescencyjne ze względu na ich dużą przerwę energetyczną^{83,84}. Niewątpliwie jednak jednym z ogromnych problemów związanym z wykorzystaniem barwników stilbenowych jest ich częsta absorpcja zlokalizowana zazwyczaj w zakresie fal UV. Konsekwentnie, często właśnie z tego powodu wykorzystywanie ich uznawane jest za mniej korzystne względem azobenzenów. Mimo wspomnianego ograniczenia, nie wydaje się, aby cecha ta wykluczała zastosowanie stilbenów, gdyż wspomniana prostota ich otrzymywania stwarza potencjał na ich ulepszanie.



Rysunek 9. Struktura chemiczna stilbenu wraz z jego obiema formami izomerycznymi.

Ostatnią cechą, którą należy osobno podkreślić jest zdolność stilbenów do luminescencji ⁸⁵. Niewątpliwie jest to jedna z głównych zalet takich barwników, pozwalająca chociażby na możliwość otrzymania kryształów emisyjnych zbudowanych z różnych struktur konformacyjnych. Kontrola optymalizacji procesu

na takim poziomie pozwala na zastosowanie takich związków przykładowo w bioobrazowaniu ⁸⁶.

3.4. Podstawy zjawiska fotoprzełączania optycznego

Jak do tej pory zostało wspomniane, jednym z głównych mechanizmów powodujących fotochromizm jest zjawisko fotoizomeryzacji typu $E \rightarrow Z$, które zaś jest podstawą działania fotoprzełączników optycznych. Toteż, przykładowo, w celu określenia wstępnej zdolności danego związku do wspomnianego fotoprzełączania, możliwe jest zmierzenie jego zmian strukturalnych za pomocą relatywnie prostych pomiarów spektroskopowych i/lub spektrofotometrycznych. Klasycznym przykładem pierwszego tego typu badań jest analiza zmian sygnału pochodzącego od protonów w widmie magnetycznego rezonansu jądrowego (*ang.* Nuclear Magnetic Resonance, NMR). W tym przypadku, ze względu na przekształcenie konformacyjne w obrębie molekuly, a dokładniej „bliższe sąsiedztwo” wodorów względem siebie w izomerze Z niż w izomerze E , zmienia się nie tylko ich częstotliwość rezonansowa (tj. przesunięcie chemiczne), ale również ich stała sprzężenia J , która dla konformerów Z ma z natury mniejszą wartość ^{87,88}. Druga metoda, spektrofotometryczna, polega na monitorowaniu zmian w czasie rzeczywistym widma absorpcji w wyniku naświetlania związku odpowiednią długością fali. Technika ta pozwala na określenie charakterystyki fotoizomeryzacji poprzez pomiary kinetyki reakcji czy też jej stopnia, co zostało poniżej dokładnie opisane.

Rozważania na temat procesu fotoizomeryzacji należy rozpocząć od założenia, że proces ten zachodzi pomiędzy dwoma różnymi izomerami A oraz B , a stosunek między nimi powinien być stabilny (przy założeniu braku wystawienia związku na działanie zewnętrznego źródła światła). Tym samym proces ten można zapisać pod postacią następującego równania ⁸⁹:

$$\frac{C_B}{C_A}(\lambda^{ex}) = \frac{\phi_{A \rightarrow B} \varepsilon_A(\lambda^{ex})}{\phi_{B \rightarrow A} \varepsilon_B(\lambda^{ex})}, \quad (3.1)$$

gdzie: C_A oraz C_B są ilościowymi odpowiednikami danego izomeru, $\phi_{A \rightarrow B}$ i $\phi_{B \rightarrow A}$ wydajnością kwantową procesu fotoizomeryzacji w danym kierunku, a $\varepsilon_{A,B}(\lambda^{ex})$ jest molowym współczynnikiem ekstynkcji wyznaczonym dla danej długości fali wzbudzenia λ^{ex} . Wspomniany stosunek $\frac{C_B}{C_A}$ jest stosunkiem równowagowym

pomiędzy konformerami A i B i jest definiowany jako stan fotostacjonarny (*j.ang.* – photostationary state, PSS) dla danej długości fali wzbudzenia λ^{ex} ⁶⁶.

Wspomniana we wzorze (3.1) wydajność kwantowa fotoizomeryzacji może zależeć od wielu czynników, takich jak na przykład typ ośrodka, w którym to zjawisko zachodzi, albo/oraz od wpływu procesów termicznych. Niemniej jednak rozważając najprostszy przypadek naświetlania roztworu związku, w którym izomery A i B są wystarczająco stabilne pod względem termicznym i fotochemicznym, to równowagę przeciwbieżnych procesów izomeryzacji $A \leftrightarrow B$ można zapisać następująco ⁹⁰:

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{[B] \cdot \varepsilon_B}{[A] \cdot \varepsilon_A}, \quad (3.2)$$

gdzie: $[A]$ oraz $[B]$ oznaczają stężenie danego izomeru w próbce. W zależności od stopnia absorpcji badanej próbki oraz przy założeniu, że zachodzi termicznie aktywowana reakcja odwrotna, można wyprowadzić zależność na zmianę stężenia danego izomeru w czasie, która przyjmuje następującą formę ⁹⁰:

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{\phi_A \cdot F \cdot (1 - 10^{-Abs(t)})}{N_A \cdot V}, \quad (3.3)$$

przy czym: N_A jest liczbą Avogadra ($6,02 \cdot 10^{23}$), F jest strumieniem fotonów, a V jest objętością próbki. W przypadku pomiarów fotoizomeryzacji w cienkich warstwach, do mianownika równania (3.3) należy wstawić iloczyn grubości warstwy d oraz objętość próbki zamienić na powierzchnię oświetlania P_p , tak jak zostało to opisane poniżej ⁹⁰:

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{\phi_A \cdot I \cdot (1 - 10^{-Abs(t)})}{N_A \cdot d \cdot P_p}, \quad (3.4)$$

Zjawisko fotoizomeryzacji można również określić z punktu widzenia jego kinetyki reakcji. Stałą szybkości k tej reakcji, pod warunkiem rozpatrywania kinetyki reakcji pierwszego rzędu, można obliczyć za pomocą wzoru ⁹¹:

$$\ln \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right) = kt, \quad (3.5)$$

w którym A_0 jest wartością absorbancji związanej z danym izomerem przed naświetlaniem, A_∞ jest absorbancją w stanie fotostacjonarnym, a A_t określa absorbancję w danej jednostce czasu t .

W przypadku, gdy na początku badania kinetyki reakcji w próbce występuje tylko jeden typ izomerów, możliwe jest również określenie stopnia fotoizomeryzacji (S), wykorzystując poniższe równanie ⁹¹:

$$S = \frac{(A_0 - A_\infty)}{A_0} \cdot 100\%, \quad (3.6)$$

Aby móc mówić o obecności dwóch różnych izomerów w sposób ilościowy, wprowadza się również pojęcie punktu izobestycznego obecnego w widmie absorpcji. Wspomniany punkt izobestyczny definiuje się jako punkt przecięcia krzywych absorpcyjnych dla danej mieszaniny izomerów. Występuje on przy takiej długości fali, dla której w stanie równowagi absorbancja obu izomerów ma tę samą wartość, a jego położenie zależy od wielu czynników środowiskowych, takich jak chociażby temperatura otoczenia czy typ użytego rozpuszczalnika ⁹².

3.5. Fotoindukowana dwójłomność optyczna

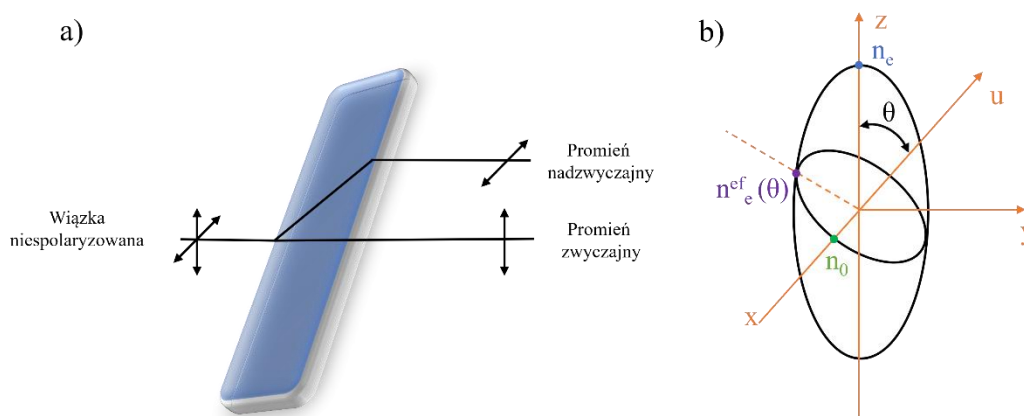
W przypadku gdy zmiana struktury konformacyjnej chromoforu zostaje wymuszona poprzez zewnętrzne źródło światła o wysokiej mocy, można zaobserwować powstanie makroskopowej anizotropii optycznej zwanej również fotoindukowaną dwójłomnością optyczną ⁹³. Anizotropią optyczną nazywamy zjawisko, w którym odpowiedź materiału jest zależna od kierunku propagacji światła oraz jego polaryzacji ⁹⁴. Sama anizotropia może być zarówno liniowa, kołowa, jak i złożona z kombinacji obydwu, co zależy w głównej mierze od chiralności badanego ośrodka, w sposób następujący: anizotropię liniową uzyskują się głównie dla materiałów niechiralnych, zaś kołową – dla chiralnych ²⁸.

Gdy badany ośrodek charakteryzuje się dwójłomnością optyczną, padające na niego światło rozszczepia się na dwie wiązki charakteryzujące się różną prędkością rozchodzenia się w materiale. Otrzymuje się wtedy zjawisko podwójnej refrakcji, opisywane przez dwa różne współczynniki załamania światła. W przypadku ośrodka optycznego jednoosiowego noszą one nazwę współczynnika zwyczajnego (n_e) i nadzwyczajnego (n_o) (**Rys. 10**). Tym samym, miarę dwójłomności optycznej (Δn) można zdefiniować jako różnicę między tymi współczynnikami ²⁸.

$$\Delta n = n_e - n_o. \quad (3.7)$$

Najczęściej fotoindukowaną dwójłomność optyczną otrzymuje się w materiałach polimerowych zawierających związki zdolne do fotoizomeryzacji ⁹³,

czy też w materiałach ciekłokrystalicznych ⁹⁵. Proces ten najczęściej zachodzi poprzez reorientację molekuł w materiale, przede wszystkim za pomocą oświetlania próbki światłem spolaryzowanym, którego długość fali jest spójna z absorpcją danego związku ²⁸. Absorbowane światło powoduje izomeryzację $E-Z$ w cząsteczkach, dla których oś anizotropii optycznej znajduje się wzdłuż kierunku polaryzacji światła. Jednym z najbardziej powszechnych zjawisk odpowiedzialnych za powstanie anizotropii barwników jest efekt Weigerta, dla którego można wyróżnić dwa główne mechanizmy jego powstawania. Oprócz wspomnianej powyżej fotoizomeryzacji wymienia się tworzenie/rozpad tzw. anizotropowych obszarów, które pod wpływem światła spolaryzowanego tworzą ze statystycznie izotropowych cząsteczek – zbiór dichroiczny ⁹⁶.



Rysunek 10. Schematyczny rysunek przedstawiający rozpad wiązki niespolaryzowanej na promień zwyczajny i nadzwyczajny w ośrodku optycznie jednoosiowym a) oraz indyktrycę współczynników załamania światła dla tego ośrodka b). n_0 jest wiązka zwyczajną, n_e wiązka nadzwyczajną, θ jest kątem pomiędzy osią optyczną (z) a kierunkiem propagacji fali u. Współczynnik $n_e^{ef}(\theta)$ zależy od kierunku propagacji światła. Prędkości fazowe w tym układzie są reprezentowane przez wiązki $n_e^{ef}(\theta)$ oraz n_0 .

3.6. Zastosowania zjawiska fotochromizmu

Zjawisko fotochromizmu ma istotne znaczenie ze względu na swoje liczne zastosowania. Jednym z już wcześniej wspomnianych przykładów są różnego rodzaju soczewki użyteczne w okularach fotochromowych ⁹⁷. Dodatkowo związki wykazujące to zjawisko mogą być używane w aplikacjach antyfałszerskich ⁹⁸ czy też przy tworzeniu inteligentnych okien zdolnych do dostosowania ilości światła wpadającego do pomieszczenia ⁹⁹. Oczywiście nie można zapominać o potencjalnej

aplikacyjności w materiałach optoelektronicznych, w szczególności o optycznych nośnikach pamięci ¹⁰⁰ czy czujnikach promieniowania UV ¹⁰¹.

Należy tu zwrócić ponowną uwagę na przełączniki optyczne, które mogą być otrzymywane w różnego rodzaju matrycach takich jak nanomateriały ¹⁰², kropki kwantowe ¹⁰³, polimery ¹⁰⁴, roztwory ¹⁰⁵ czy też proszki ¹⁰⁶. Tak duża wszechstronność pozwala na ich zastosowanie w różnych odłamach holografii ¹⁰⁷, do budowy funkcjonalnych molekularnych obwodów elektrycznych ¹⁰⁸ lub w celu uzyskania selektywnej aktywności farmakologicznej leków ¹⁰⁹. Mimo licznych prac naukowych, wciąż pojawiają się nowe wyzwania przy projektowaniu fotoprzełączników, takie jak osiągnięcie odpowiedniej swobody konformacyjnej badanego związku ¹¹⁰, możliwość rozpuszczania ich w wodzie ¹¹¹ czy całkowita odwracalność zjawiska fotoizomeryzacji ¹¹².

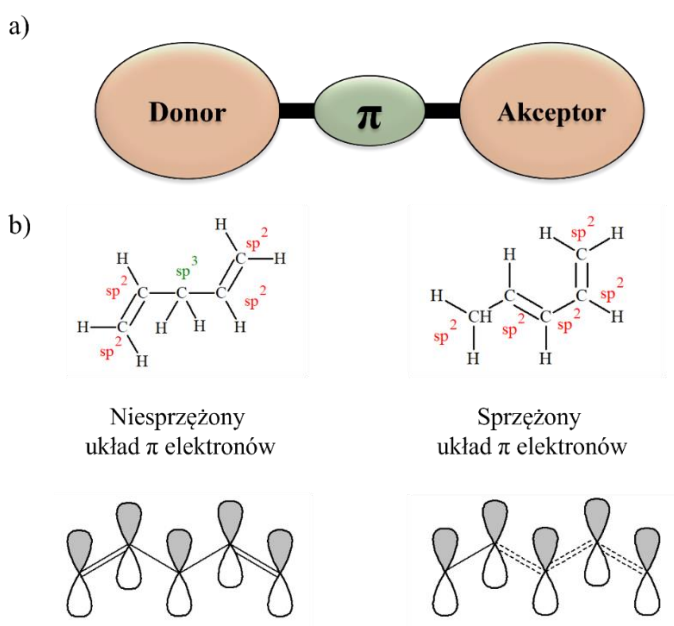
Ze względu jakim jest wysokie znaczenie technologiczne fotochromów, można stwierdzić, że reprezentują one niewątpliwie obiecującą klasę materiałów zaawansowanych. Podsumowując, barwniki wykazujące zjawisko fotoprzełączania optycznego, w szczególności te bazujące na stilbenie, zyskują coraz większe zainteresowanie naukowców i prezentują szeroki wachlarz potencjalnych zastosowań.

4. Barwniki organiczne typu D- π -A

Ostatnim rozdziałem zamykającym opis teoretyczny w niniejszej rozprawie doktorskiej jest charakterystyka małowartościowych związków organicznych o budowie molekularnej typu D- π -A. Sekcja przedstawia ich strukturę chemiczną wraz z wskazaniem możliwości sterowania ich właściwościami fotofizycznymi. Jeden z trzech podrozdziałów skupia się na dość często występującym w podanych barwnikach zjawisku emisji wzmocnionej poprzez agregację (AIE). W zakończeniu można znaleźć szeroki przegląd zastosowań związków o tej budowie, podkreślając ich wartość w kontekście projektowania molekuł o wszechstronnym zastosowaniu.

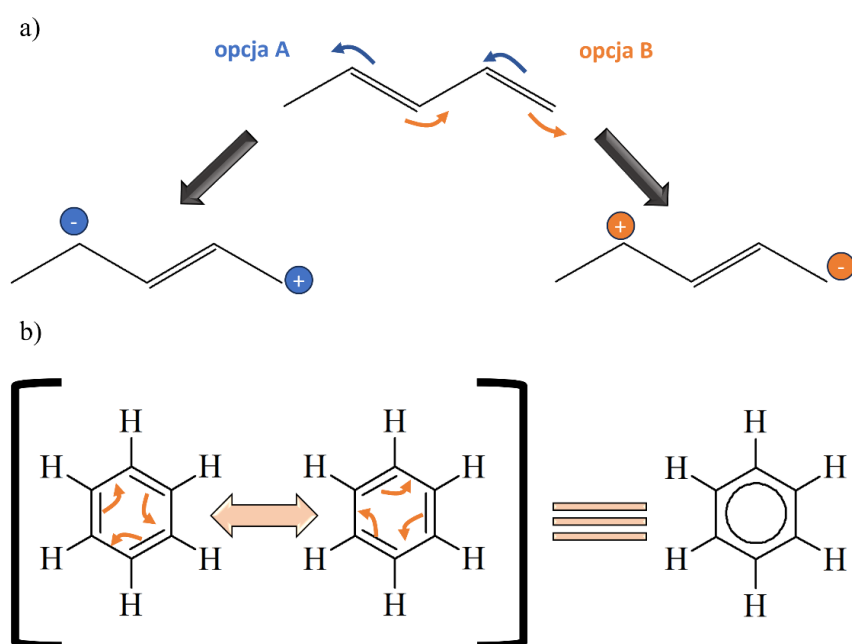
4.1. Struktura chemiczna

Małowartościowe związki organiczne stanowią interesującą grupę barwników ze względu na ich wszechstronne zastosowanie w różnych dziedzinach nauki. Wśród nich wyszczególnić należy molekuły o budowie typu Donor- π -Akceptor, ze względu na fakt, że w ramach jednego ogólnego schematu otrzymywania związki te mogą prezentować szereg odmiennych właściwości fotofizycznych (Rys 11 a)). Taki zabieg pozwala na wytworzenie ogromnej liczby nowych związków przy stosunkowo niskim koszcie i łatwości adaptacji protokołów syntezy^{3,15,16,113–115}.



Rysunek 11. Uproszczony schemat budowy molekularnej barwników typu D- π -A a), różnica pomiędzy niesprzężonym i sprzężonym układem π elektronów b).

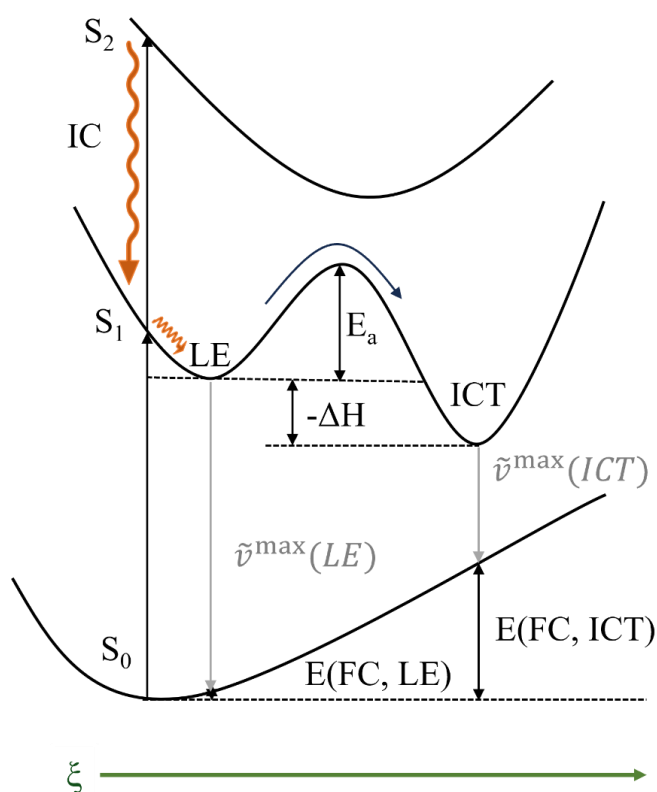
Barwniku typu D- π -A można opisać również jako molekuly π -sprężone, czyli takie, które posiadają struktury rezonansowe pozostające między sobą w równowadze dynamicznej. Struktury te przedstawiają zapis jednej cząsteczki, w której występuje naprzemienny układ wiązań podwójnych i pojedynczych (**Rys. 11 b**)), co z kolei zapewnia zdelokalizowanie („rozproszenie”) elektronów na dany obszar molekuly (**Rys. 12 a**)¹¹⁶. Z tego względu rzeczywista struktura cząsteczki nie może być opisana jednym konkretnym wzorem Lewisa, tak jak ma to miejsce chociażby w benzenie (**Rys. 12 b**)¹¹⁷.



Rysunek 12 Struktury graniczne i graficzne przedstawienie struktury rezonansowej wiązania naprzemiennego a) oraz benzeny b).

Rozważając teorię wiązań kowalencyjnych, tworzenie się wiązania π odbywa się w sposób kierunkowy za pomocą bocznego nakładania się orbitali atomowych typu p. Samo zdelokalizowanie elektronów π w naturalny sposób wpływa na wspomniane na samym początku tego podrozdziału właściwości fotofizyczne związku¹¹⁸. Związane jest to w głównej mierze ze zwiększeniem transferu elektronów w molekuł¹¹⁹, co w przypadku molekuł D- π -A, możliwe jest dzięki sterowaniu zjawiskiem transferu ładunku (ICT). Odbywa się to poprzez odpowiedni dobór grup „D” oraz „A”, które wykazują różną zdolność do „oddawania” lub „pobierania” elektronu. Należy tu wytłumaczyć, że zjawisko ICT polega na wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu elektronu z grupy donorowej na akceptorową za pomocą bogatego w elektrony π -łącznika, stąd molekuly je

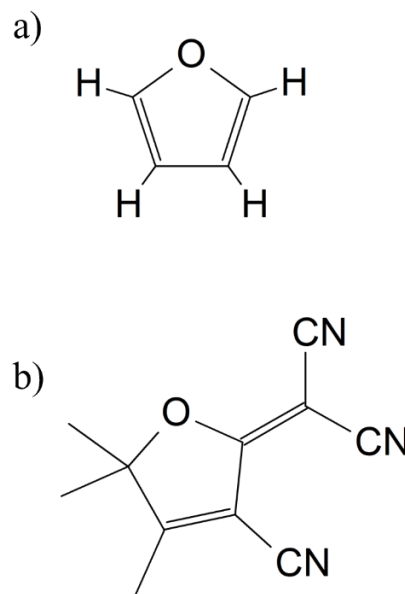
wykazujące są inaczej nazywane *push-pullami* ¹²⁰. ICT dość często jest przypisywane obecności dwóch pasm emisyjnych, z których to przesunięte w kierunku fal krótszych jest łączone z emisją stanu lokalnie wzbudzonego (LE), zaś pasmo przesunięte w kierunku podczerwieni ze stanem ICT. Przejście LE → ICT jest scharakteryzowane energią aktywacji (E_a) i daną różnicą entalpii reakcji (ΔH), która może być wartością dodatnią i ujemną, rozpatrując tylko efekt energetyczny reakcji (**Rys. 13**). Najczęściej zjawisko przeniesienia ładunku jest obserwowane w rozpuszczalnikach polarnych, w których emisja ICT względem LE jest stabilizowana poprzez molekuły rozpuszczalnika w stanie wzbudzonym ¹²¹. *Push-pulle* są znane ze swojej zdolności do łatwej polaryzacji występującej pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego (np. dostarczanego przez padające światło). Pozwala to na obserwację nieliniowych efektów optycznych przy relatywnie niskich natężeniach pól elektrycznych fali świetlnej.



Rysunek 13. Schematyczna reprezentacja stanów wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT) w cząsteczce związku organicznego. LE jest stanem lokalnie wzbudzony, ΔH – entalpią reakcji, E_a jest energią aktywacji, FC jest tzw. Stanem Franka-Condon, $\tilde{\nu}$ jest maksimum emisji, IC jest konwersją wewnętrzną, a ξ jest rozpatrywanym ładunkiem molekularnym.

Zastosowanie w budowie barwników D- π -A łącznika π stworzonego z wiązania stilbenowego ($-C=C-$), daje potencjalną możliwość uzyskiwania fotoizomeryzacji typu $E \rightarrow Z$. Niestety, jak wspomniano w podrozdziale 3.3.2 jedną z głównych wad systemu o podwójnym wiązaniu typu węgiel–węgiel jest absorpcja zlokalizowana w zakresie fal UV, co bardzo często ogranicza ich praktyczne zastosowanie. Niemniej jednak rozwiązaniem na to ograniczenie wydaje się być wykorzystanie w omawianym układzie silnych ugrupowań wyciągających elektrony jakim są przykładowo pochodne furanu. Takie działanie może wpłynąć bezpośrednio na przesunięcie spektralne absorpcji do zakresu widzialnego, co zostało potwierdzone już w literaturze ⁵.

Sam furan jest planarnym heteroaromatycznym związkiem organicznym posiadającym w swojej pięcioczłonowej strukturze atom tlenu ¹²². W szczególności jego jedna pochodna zasługuje na uwagę, mianowicie 2-dicyjanometyleno-3-cyano-4,5,5-trimetyl-2,5-dihydrofuran (tricyjanofuran, lub w skrócie TCF). TCF jest aktualnie uznawany za jeden z najsilniejszych ugrupowań elektronoakceptorowych znanych współczesnej chemii organicznej. Tak silna zdolność do wyciągania elektronów jest m.in. spowodowana obecnością trzech grup cyjanowych, które charakteryzują się stosunkowo wysokimi wartościami współczynnika Hammetta (σ) wynoszącymi od +0,56 do +0,66 ¹²³. Budowa molekularna zarówno furanu jak i TCF została przedstawiona na **Rys. 14**.



Rysunek 14. Ogólna struktura chemiczna furanu a) oraz trójcyjanofuranu b).

Nawiązując ponownie do położenia spektralnego widma absorpcji (oraz w gruncie rzeczy również emisji), należy wspomnieć, że prawidłowe dobranie nie tylko ugrupowania wyciągającego elektrony, ale również donora może skutkować przesunięciem widma nawet aż do zakresu pierwszego okna biologicznego (650 – 950 nm). Wyemitowane światło z tego zakresu nie powoduje degradacji

tkanek i jest przez nie transmitowane ¹²⁴, co jest istotne z punktu widzenia biologicznego. Z tego powodu badane związki posiadające w swojej strukturze pochodne furanu, w tym TCF, stanowią grupę małocząsteczkowych związków organicznych, które często są wymieniane jako potencjalne barwniki do zastosowania w bioobrazowaniu ¹¹⁵.

Podsumowując, grupa barwników o budowie molekularnej typu Donor- π -Akceptor stanowi klasę związków organicznych o wszechstronnych zastosowaniach, względnie taniej syntezie i prawie nieograniczonej możliwości dostrajania odpowiednich właściwości fotofizycznych. W związku z tym badania przeprowadzane w odniesieniu do tych molekuł stanowią podstawę dla rozwoju wielu dziedzin nauki, w tym chemii, fizyki, inżynierii materiałowej czy również medycyny.

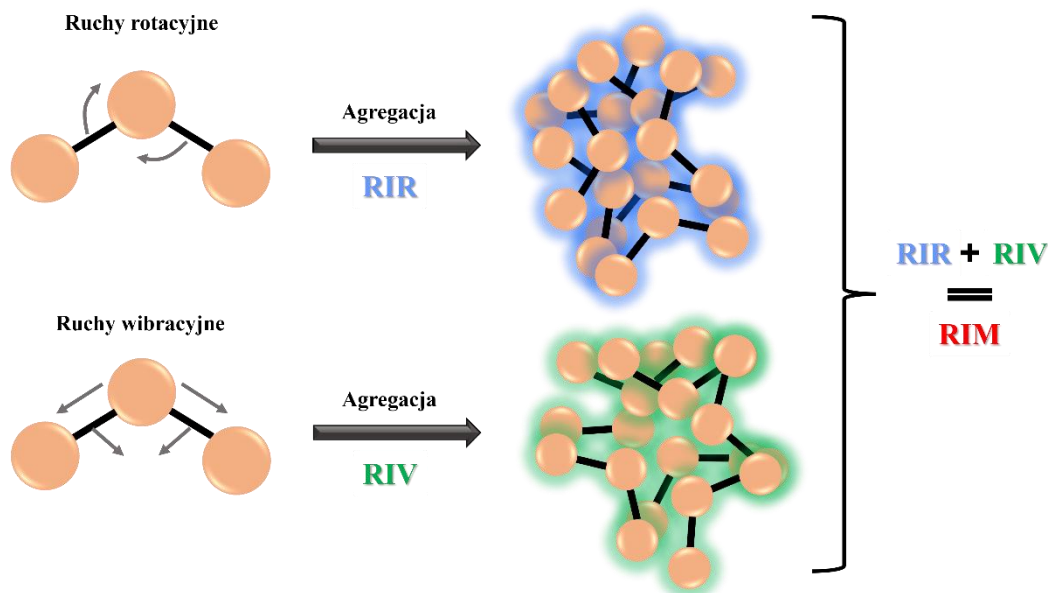
4.2. Zjawisko emisji wzmocnionej poprzez agregację

Jednym z największych problemów występujących przy projektowaniu jakichkolwiek organicznych materiałów luminescencyjnych jest wygaszanie fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia (*j. ang.* Aggregation-Caused Quenching, ACQ). Efekt ten związany jest z tworzeniem się silnych oddziaływań typu π - π pomiędzy molekułami (które tworzą się w trakcie nałożenie się na siebie gęstości elektronowych) co w konsekwencji powoduje otrzymanie nieemisyjnych ekscymerów. Istnieje kilka czynników sprzyjających występowaniu ACQ, takich jak obecność planarnych i aromatycznych struktur, czy też tworzenie się agregatów typu H, gdzie cząsteczki barwnika nakładają się na siebie w sposób równoległy ¹²⁵.

Jeżeli skupić się na urządzeniach optoelektronicznych oraz laserowych, to zastosowanie związków organicznych w ich matrycy aktywnej jest ograniczone właśnie przez wspomniane zjawisko ACQ. Rozwiązanie tego problemu narodziło się w 2001 roku, gdy grupa Ben Zhong Tanga opublikowała wyniki badań nad 1-metylo-1,2,3,4,5-pentafenylosilolem, związkiem, dla którego podczas jego wymuszonej agregacji następował wzrost wydajności kwantowej fluorescencji ¹²⁶. Zjawisko to zostało w późniejszym okresie nazwane emisją wzmocnioną/wymuszoną poprzez agregację (AIEE/AIE) i stało się jedną z podstawowych właściwości spektroskopowych określających nowo zsyntetyzowane barwniki.

Można wyróżnić kilka podstawowych mechanizmów związanych z powstawaniem zjawiska AIE ¹²⁷:

- i. RIR (*j. ang.* Restriction of Intramolecular Rotations) – ograniczenie wewnątrzcząsteczkowych ruchów rotacyjnych;
- ii. RIV (*j. ang.* Restriction of Intramolecular Vibrations) – ograniczenie wewnątrzcząsteczkowych ruchów wibracyjnych;
- iii. RIM (*j. ang.* Restriction of Intramolecular Motions) – ograniczenie wewnątrzcząsteczkowych ruchów molekularnych.



Rysunek 15. Schematyczny rysunek przedstawiający mechanizm działania związków AIE.

Analiza tych trzech podstawowych mechanizmów (**Rys. 15**) pozwala na sformułowanie wniosku, że barwnik może stać się emisyjny dzięki ograniczeniu ścieżek bezpromienistego zaniku energii związanych z ruchami rotacyjnymi (RIR), wibracyjnymi (RIV) lub łączonymi (RIM). Osiągalne jest to, gdy w momencie wzbudzenia roztworu danego związku ruchome fragmenty barwnika, takie jak na chociażby pierścienie fenyłowe ¹²⁷, ulegają usztywnieniu w wyniku agregacji molekuly lub zmiany lepkości rozpuszczalnika. W efekcie odblokowana zostaje możliwość ujęcia energii w sposób promienisty, co sprzyja wzrostowi wydajności kwantowej fotoluminescencji ¹²⁷. Niemniej jednak, wraz z postępem badań nad zrozumieniem tego zjawiska proponowane są całkowicie nowe mechanizmy

odpowiedzialne za powstawanie AIE/AIEE, obejmujące podejścia zarówno teoretyczne, jak i eksperymentalne. Wśród nich można wyróżnić wpływ nieadiaabatycznej dynamiki stanów wzbudzonych, jak również sprzężenie elektronowo-wibracyjne (*j. ang.* electron-vibration coupling), które jest na ten moment uznane za jedną z podstawowych zasad działania barwników AIE w ujęciu kwantowym ¹²⁸.

Projektowanie związków AIE polega na zastosowaniu pewnych reguł, które powinny zostać uwzględnione przy doborze odpowiednich grup funkcyjnych przyłączanych do głównego rdzenia cząsteczki. Przede wszystkim najpopularniejsze jest użycie niepłaskich szkieletów aromatycznych, które mają zapobiegać oddziaływaniu π - π ¹²⁹. Ponadto, takie oddziaływanie może zostać osłabione również wskutek tworzących się zawał sterycznych, chociażby przy ugrupowaniach znajdujących się w swoim bliższym sąsiedztwie. Powyższe zasady mogą być z łatwością ujęte przy projektowaniu związków D- π -A, przykładowo podstawiając taki barwnik elastycznymi ugrupowaniami (np. grupami benzyłowymi, które są zbudowane z pierścienia aromatycznego połączonego grupą metylenową -CH₂-) ^{127,130}. Stąd molekuly te mogą stanowić ciekawą podgrupę szerszej klasy związków wykazujących zjawisko AIE.

Przełomowe odkrycie efektu AIE ponad 20 lat temu pozwoliło na rozwój wielu technologii, a związki wykazujące to zjawisko znajdują aktualnie zastosowanie w badaniach nad różnego rodzaju urządzeniami, takimi jak czujniki ¹³¹, fotoprzłączniki ¹³² czy organiczne diody elektroluminescencyjne ^{128,133}. Obecnie barwniki AIE są również badane pod kątem ich stosowalności w bioobrazowaniu ¹³⁴, ponieważ wiele z nich cechuje się wysoką biokompatybilnością oraz odpornością na fotowysbielanie, które jest szczególnie uciążliwe w warunkach dwu- lub wielofotonowego wzbudzenia. Związki AIE są również z powodzeniem używane w barwieniu organelli komórkowych takich jak mitochondria, lizosomy czy siateczka śródplazmatyczna ^{115,135}. Wszechstronność tych związków przekłada się również na ich potencjalne zastosowanie jako barwniki laserowe, szczególnie te wykorzystywane do laserów randomicznych, gdzie agregaty mogą działać jako swoiste centra rozpraszające.

Mimo ogromu zalet barwniki AIE wciąż posiadają istotne ograniczenia. Jednym z nich jest chociażby trudność regulacji wielkości agregatów, co w ostatnich latach starano się rozwiązać poprzez stworzenie kontrolowanych warunków wzrostu z użyciem różnego rodzaju surfaktantów ¹¹⁵. Oprócz tego wymienia się również próbę sterowania upakowaniem tych związków, gdyż jest ono najczęściej losowe. Taka losowość powoduje na ogół szeroką spektralnie emisję, co może być np. negatywnie odbierane z punktu widzenia czystości barwy w technologiach optoelektronicznych. Związane jest to z możliwością nakładania się sygnałów użytych barwników oraz ogólnym zmniejszeniem kontrastu i rozdzielczości ¹³⁶. Niemniej jednak, wspomniana cecha może być też traktowana jako zaleta, chociażby w kontekście uzyskiwania światła białego ¹³⁷. Ostatecznie, za wadę uważa się również, że związki te dość często posiadają stosunkowo małe molowe współczynniki absorpcji, co jest związane z ich skręconymi strukturami ¹³⁸. Oczywiście, próba rozwiązania tego ograniczenia jest coraz śmielej podejmowana, a wśród rozwiązań podaje się jeszcze większą polaryzację układu sprzężonego czy wytwarzanie z barwników AIE fluoroscencyjnych nanocząstek organicznych (*j.ang.* Fluorescent Organic Nanoparticles, FONs) ¹³⁹.

Podsumowując, pomimo ogromnych postępów związanych ze zrozumieniem zjawiska AIE, obszar ten posiada wciąż ogromny potencjał do dalszych badań zarówno z punktu widzenia chemii organicznej, jak i inżynierii materiałowej ^{140,141}.

4.3. Zastosowania związków typu D- π -A

W tym miejscu należy podkreślić po raz kolejny wszechstronność oraz łatwość syntezy związków typu D- π -A. Powoduje to przełożenie na ich potencjalne zastosowania w różnego rodzaju gałęziach przemysłu czy nauki, które rozpościera się od medycyny ¹⁴² aż po zaawansowaną optykę ¹⁴³. Występujący często w cząsteczce typu D- π -A efekt ICT bezpośrednio wpływa na właściwości NLO, które są użyteczne podczas projektowania czujników ³, organicznej fotowoltaiki ¹⁴⁴ czy też są pomocne w terapii fotodynamicznej ¹⁴⁵. Molekuły typu *push-pull* wykazują również zdolność do emisji laserowej ¹⁴⁶ oraz charakteryzują się obecnością efektu solwatochromowego ¹⁴⁷.

Jeżeli łącznikiem bogatym w elektrony π będzie wiązanie podwójne $-C=C-$, molekuły te z powodzeniem mogą być stosowane jako foto-przełączniki ¹⁴⁸, termometry ratiometryczne pracujące na pojedynczych molekułach ¹⁴⁹, w pamięciach optycznych oraz np. jako komponenty inteligentnych okien ¹⁵⁰. Dość często spotykane jest używanie pochodnych furanowych jako akceptorów elektronów w barwnikach, chociażby przy barwieniu komórkowym ¹¹⁵ czy przy produkcji OLEDów ¹⁵¹. Możliwość łatwego doboru ugrupowań donorowych i akceptorowych często jest łączona z obecnością zjawiska AIE, które aktualnie jest badane pod kątem potencjalnego zastosowania do wczesnego wykrywania komórek nowotworowych ¹⁵², czy przy projektowaniu nowych materiałów optoelektronicznych ¹⁴⁷.

Badania własne

5. Opis metodologii badań

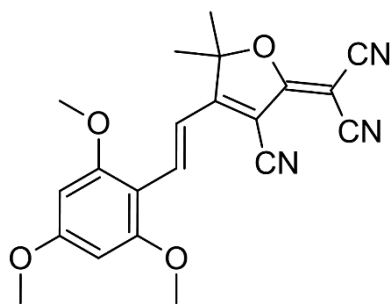
Poniżej omówiono metodologię badań, którą dobrano w taki sposób, aby móc potwierdzić postawione w ramach pracy doktorskiej hipotezy badawcze. Tym samym, w sekcji tej znajdzie się opis barwników typu D- π -A wykorzystywanych do badań (w tym opis syntezy części z nich), a także sposób przygotowania cienkich warstw polimerowych. Ponadto zostaną dokładnie zaprezentowane układy eksperymentalne, mianowicie układy do badania jedno- i dwufotonowo wzbudzonej akcji laserowej oraz fotoizomeryzacji.

5.1. Barwniki furanowe wykorzystywane w badaniach

Materiały, które zostały użyte do badań, stanowiły grupę małowcząsteczkowych związków organicznych o ogólnej budowie molekularnej typu D- π -A. W barwnikach tych, za ugrupowanie wyciągające elektrony służyły pochodne furanowe, a dodatkowo zawierały one wiązanie stilbenowe, potencjalnie zdolne do fotoizomeryzacji. Wiązanie to zapewniało również w każdym przypadku utrzymanie π -sprzężenia wewnątrz molekuly, co sprzyjało pojawieniu się efektu ICT. Ponadto wspomniane związki były projektowane w taki sposób, aby wykazywały zdolność do wzmocnienia intensywności emisji poprzez agregację (AIE) poprzez dobór odpowiednich ugrupowań zdolnych do rotacji molekularnej. Wśród nich można wymienić przykładowo wspomniane we wstępie grupy benzyloksowe, tetrbutylowe czy też samo stilbenowe wiązanie podwójne.

Poniżej znajduje się prezentacja badanych w ramach rozprawy doktorskiej związków chemicznych. Aby ułatwić opis otrzymanych wyników w częściach eksperymentalnych, zostały posegregowane na cztery kategorie:

a) Metoksowa pochodna TCF



Rysunek 16. 2,4,6-OMe-TCF.

Powyższa kategoria obejmuje tylko jedną cząsteczkę, mianowicie 2,4,6-OMe-TCF. Związek ten został uprzednio zsyntetyzowany oraz opisany przez M. Ipuý et al. w 2016 roku ¹⁶ (w cytowanej pracy opisany jako związek 1m). Wybrano go do badań ze względu na swoje unikalne właściwości AIE, które pozwalały na wzmocnienie

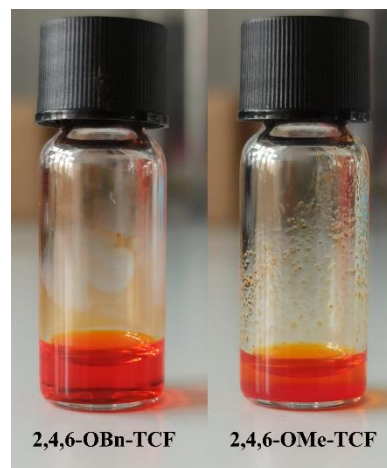
intensywności fluorescencji ~147-krotnie oraz przez wzgląd na stosunkowo wysoki współczynnik molowy ekstynkcji ($\epsilon = 22\,900\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)¹⁶. Omawiana molekula bazuje na grupie akceptorowej TCF połączonej wiązaniem podwójnym -C=C- z pierścieniem aromatycznym podstawionym grupami metyloksowymi (-OMe) w pozycjach 2,4 oraz 6 w stosunku do wiązania stilbenowego (**Rys. 16**). **Tabela 1** przedstawia akronim badanego związku wraz z jego pełną nazwą określoną według oficjalnych zasad Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (*J.ang. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*).

Tabela 1. Nazewnictwo badanej metoksowej pochodnej TCF

Akronim	Nazewnictwo według nomenklatury IUPAC
2,4,6-OMe-TCF	(E)-2-[3-cyano-5,5-dimetyl-4-(2,4,6-trimetoksy-styryl)furan-2(5H)-yliden]malononitryl

b) Benzyloksowe pochodne TCF

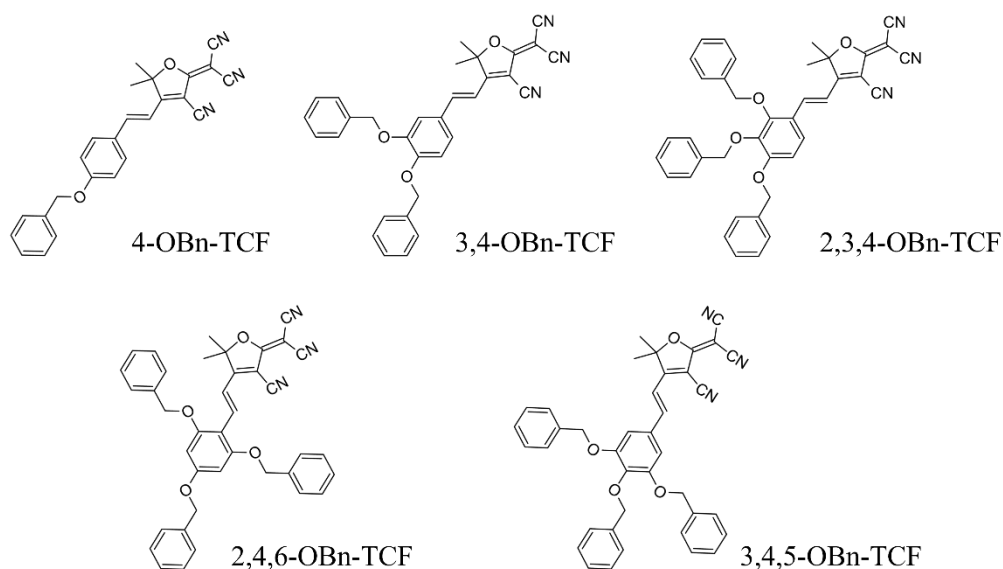
Związki wchodzące w powyższą kategorię charakteryzują się zmiennym ułożeniem oraz ilością grup benzyloksowych (-OBn) podstawionych przy pierścieniu aromatycznym połączonym poprzez wiązanie -C=C- z niezmienną dla każdego barwnika grupą akceptorową – TCF. Molekuły te zostały oryginalnie zsyntezowane przez Dra. inż. Kacpra Parafiniuka, a ich opis został przedstawiony w jednej z prac powstałych w ramach realizacji niniejszego doktoratu¹⁵³. Pochodne benzyloksowe zostały zainspirowane ciekawymi właściwościami optycznymi opublikowanych wcześniej barwników (w tym 2,4,6-OMe-TCF), takimi jak chociażby emisja w cieple stałym w zakresie podczerwieni¹⁶. Ich



Rysunek 17. Fotografia przedstawia różnice w rozpuszczalności między 5 mg/ml roztworem 2,4,6-OBn-TCF oraz 2,4,6-OMe-TCF.

synteza miała na celu uzyskanie podobnych właściwości fotofizycznych przy jednoczesnym zwiększeniu ich rozpuszczalności w stosunku do opisanych wcześniej analogów z podstawnikami metoksoowymi. Na **Rys. 17** przedstawiono porównanie rozpuszczalności dla związku 2,4,6-OMe-TCF i jego odpowiednika, 2,4,6-OBn-TCF dla stężenia ~ 5 mg/ml w THF. Zaprezentowana fotografia

potwierdza, że zastosowanie grup benzyloksowych wpływa na ogólną poprawę rozpuszczalności barwników. W **Tabeli 2** przedstawiono akronimy dla badanych związków wraz z ich oficjalnymi nazwami IUPAC, zaś wzory strukturalne znajdują się na **Rys. 18**.



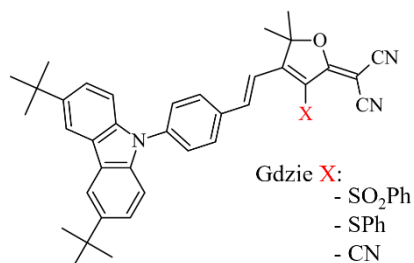
Rysunek 18. Małocząsteczkowe związki organiczne zaliczające się do benzyloksowych pochodnych TCF.

Tabela 2. Nazewnictwo benzyloksowych pochodnych TCF.

Akronim	Nazewnictwo według nomenklatury IUPAC
4-OBn-TCF	2-[4-[(1E)-2-(4-fenylometoksyfenyl)etenyl]-3-cyano-5,5-dimetyl-2(5H)-furanylidenu]propanodinitryl
3,4-OBn-TCF	2-[4-[(1E)-2-(3,4-difenylometoksyfenyl)etenyl]-3-cyano-5,5-dimetyl-2(5H)-furanylidenu]propanodinitryl
2,3,4-OBn-TCF	2-[4-[(1E)-2-(2,3,4-trifenylometoksyfenyl)etenyl]-3-cyano-5,5-dimetyl-2(5H)-furanylidenu]propanodinitryl
2,4,6-OBn-TCF	2-[4-[(1E)-2-(2,4,6-trifenylometoksyfenyl)etenyl]-3-cyano-5,5-dimetyl-2(5H)-furanylidenu]propanodinitryl
3,4,5-OBn-TCF	2-[4-[(1E)-2-(3,4,5-trifenylometoksyfenyl)etenyl]-3-cyano-5,5-dimetyl-2(5H)-furanylidenu]propanodinitryl

c) Karbazolowe pochodne furanów

Wspólną cechą trzech opisanych poniżej związków jest występowanie pochodnej karbazolu, która służyła jako część donorowa molekuly. W tym przypadku akceptor ulegał zmianie, w następujący sposób: jedna z grup cyjanonitrylowych znajdująca się oryginalnie w TCF została zastąpiona przez podstawniki SO₂ oraz SPh jak zostało to schematycznie przedstawione na **Rys. 19**. Związki posiadające w swojej strukturze pochodne karbazolu charakteryzują się wieloma interesującymi właściwościami, takimi jak dobra stabilność termiczna, wysoka energia trypletów oraz efektywny transport dziur, co stanowi pożądane cechy w zastosowaniach optoelektrycznych¹⁵⁴. Dane dotyczące struktur chemicznych karbazolowych pochodnych furanów opisano w pracy M. Rémonda¹⁵. W **Tabeli 3** przedstawiono akronimy związków z tej kategorii wraz z ich pełnymi nazwami określonymi według nomenklatury IUPAC.



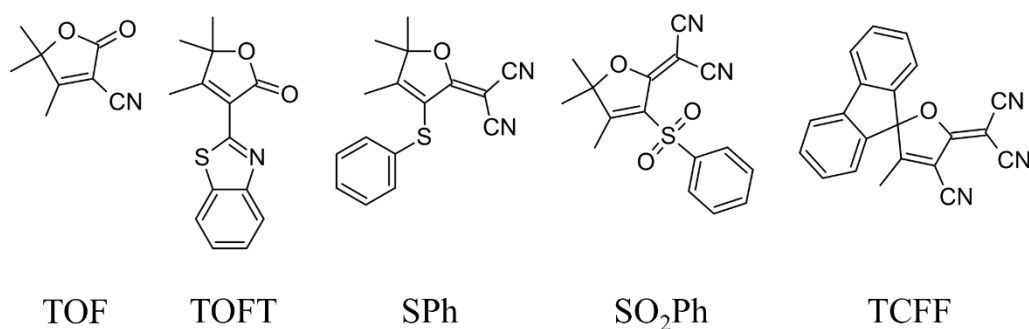
Rysunek 19. Rysunek przedstawiający różnice w budowie karbazolowych pochodnych furanów.

Tabela 3. Nazewnictwo karbazolowych pochodnych furanów.

Akronim	Nazewnictwo według nomenklatury IUPAC
tBuCBzTCF	(E)-2-[4-[(1E)-2-[4-(3,6-di-tert-butylo-9H-karbazol-9-ylo)fenylo]etenyl]-3-cyano-5,5-dimetyl-2(5H)-furanilidenu]propanodinitryl
tBuCBzSO ₂ Ph	(E)-2-[4-[(1E)-2-[4-(3,6-di-tert-butylo-9H-karbazol-9-ylo)fenylo]etenyl]-3-fenyl-sulfonylo-5,5-dimetyl-2(5H)-furanilidenu]propanodinitryl
tBuCBzSPh	(E)-2-[4-[(1E)-2-[4-(3,6-di-tert-butylo-9H-karbazol-9-ylo)fenylo]etenyl]-3-fenyltio-5,5-dimetyl-2(5H)-furanilidenu]propanodinitryl

d) Benzyłoksove pochodne furanów

Ostatnią badaną grupę związków stanowią barwniki zawierające stałą grupę donorową 4-OBn lub 2,4,6-OBn, sprzężoną z akceptorem o różnej sile wyciągania elektronów. Na **Rys. 20** przedstawiono wybrane ugrupowania elektronoakceptorowe.



Rysunek 20. Grupy akceptorowe wykorzystane do syntezy benzyloksowych pochodnych furanów.

Wspomniane grupy akceptorowe dobrano tak, aby możliwe było określenie ich wpływu na wybrane właściwości fotofizyczne zsyntezowanych związków, gdyż zachowanie niezmienionej formy donora w całej serii pomiarowej pozwalało na bezpośrednie porównanie między sobą uzyskanych wyników. Grupę 4-OBn wybrano ze względu na najsłabsze właściwości elektronodonorowe spośród dostępnych układów w kategorii związków benzyloksowych (mono-podstawionych), natomiast 2,4,6-OBn ze względu na ich najwyższą siłę donorową spośród „tri-podstawionych” ugrupowań. **Tabela 4** przedstawia nazewnictwo wszystkich z badanych związków według zasad IUPAC wraz z ich akronimami.

Tabela 4. Nazewnictwo benzyloksowych pochodnych furanów.

Akronim	Nazewnictwo według nomenklatury IUPAC
4-OBn-TOF	(E)-4-(4-(benzyloksy)fenylo)etenilo-5,5-dimetyl-2-oxo-2,5-dihydrofuran-3-karbonitryl
2,4,6-OBn-TOF	(E)-5,5-dimetyl-2-oxo-4-(2,4,6-tris(benzyloksy)fenylo)etenilo-2,5-dihydrofuran-3-karbonitryl
4-OBn-TOFT	(E)-3-(benzo[d]tiazol-2-ylo)-4-(4-(benzyloksy)fenylo)etenilo-5,5-dimetyl-furan-2(5H)-on
2,4,6-OBn-TOFT	(E)-3-(benzo[d]tiazol-2-ylo)-5,5-dimetyl-4-(2,4,6-tris(benzyloksy)fenylo)etenilo-furan-2(5H)-on
4-OBn-SPh	(E)-2-(4-(4-(benzyloksy)fenylo)etenilo-5,5-dimetyl-3-fenylo-tio-2(5H)-furanylidenu)malononitryl
2,4,6-OBn-SPh	(E)-2-(5,5-dimetyl-3-(fenylo-tio)-4-(2,4,6-tris(benzyloksy)styryl)furan-2(5H)-ylidene)malononitryl
4-OBn-SO ₂ Ph	(E)-2-(4-(4-(benzyloksy)fenylo)etenilo-5,5-dimetyl-3-fenylo-sulfonylo-2(5H)-furanylidenu)malononitryl
2,4,6-OBn-SO ₂ Ph	(E)-2-(5,5-dimetyl-3-fenylo-sulfonylo-4-(2,4,6-tris(benzyloksy)styryl)furan-2(5H)-yliden)malononitryl
4-OBn-TCFF	(E)-2-(3'-(4-(benzyloksy)styryl)-4'-cyjano-5'H-spiro[fluoren-9,2'-furan]-5'-yliden)malononitryl
2,4,6-OBn-TCFF	(E)-2-(4'-cyjano-3'-(2,4,6-tris(benzyloksy)styryl)-5'H-spiro[fluoren-9,2'-furan]-5'-yliden)malononitryl

5.1.1. Synteza barwników typu D- π -A

Ze względu na interdyscyplinarny charakter niniejszej rozprawy doktorskiej, część z barwników organicznych, a dokładnie wszystkie barwniki opisane jako benzyloksowe pochodne furanów (podpunkt d) podrozdział 5.1), zostały przeze mnie zsyntezowana na półrocznym stażu zagranicznym na École Normale Supérieure de Lyon (ENS de Lyon) pod opieką Prof. Chantal Andraud oraz Dra. Yanna Bretonnière. W przypadku wszystkich otrzymanych związków użyto ogólnodostępnych, handlowych odczynników, które nie wymagały dodatkowego oczyszczenia. Chromatografię cienkowarstwową (*j.ang.* Thin Layer Chromatography, TLC) przeprowadzono na płytkach Merck 60 F254

z naniesionym żelom krzemionkowym o grubości 0,2 mm. Wizualizację wstępnych wyników przeprowadzono przy użyciu lampy UV. Chromatografię kolumnową wykonywano z użyciem żelu krzemionkowego Merck 60 (35-70 μm). Synteza została przeprowadzona za pomocą kondensacji Knoevenagela, tj. odpowiednio dobrany donor elektronów zawierający ugrupowanie aldehydowe został przyłączony do grupy akceptorowej w bezwodnym środowisku etanolem z dodatkiem jednej kropli piperydyny. Piperydyna w tym układzie służyła jako katalizator reakcji. Następnie tak przygotowany roztwór został umieszczony w zamkniętej tubie, którą poddano działaniu reaktora mikrofalowego Biotage Initiator 2.5 (tryb jednopasmowy) posiadającego zewnętrzną kontrolę temperatury w podczerwieni. Badania strukturalne polegały na rejestracji widm ^1H NMR w temperaturze pokojowej na spektrometrach Bruker Avance 300 lub 400, pracujących odpowiednio przy 300,1 lub 400,0 MHz. Widma $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR z pełnym odsprzęgnięciem protonowym mierzono w temperaturze pokojowej na spektrometrze Bruker Avance 400 pracującym przy 101,0 MHz. Przesunięcia chemiczne podano w częściach na milion (δ/ppm) i odniesiono do tetrametylosilanu (^1H , ^{13}C) wykorzystując sygnały rozpuszczalnika jako standard wewnętrzny (7,26 i 77,2 ppm dla chloroformu deuterowanego – CDCl_3). Dla protonów dane podano w następujący sposób: przesunięcie chemiczne, multipletowość (s = singlet, d = dublet, t = tryplet, q = kwartet, m = multiplet, b = szeroki sygnał) oraz stałe sprzężenia w Hz. Wysokorozdzielczą spektrometrię mas (*j.ang.* High-Resolution Mass Spectrometry, HRMS) wykonano metodą analizy przelotu (*j.ang.* Time-of-Flight Mass Spectrometry, ESI-TOF) za pomocą Bruker Daltonic Micro TOF-Q II. Sprzęt znajdował się w Centre Commun de Spectrométrie de Masse (UCBL, Villeurbanne, Francja).

Powyżej opisana procedura syntezy ma charakter ogólny i tyczy się wszystkich związków badanych w ramach realizacji niniejszego doktoratu, również tych, które nie zostały bezpośrednio przeze mnie otrzymane. Ze względu na klarowność przedstawionych danych, widma HRMS, ^1H NMR oraz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR dotyczące zsyntezowanych przeze mnie benzyloksowych pochodnych furanów, wraz z ich dokładnymi opisami oraz ewentualnymi odstępstwami od generalnego procesu syntezy zostały przeniesione do Suplementu.

5.2. Przygotowanie cienkich warstw polimerowych

Praktycznie w każdej części rozdziału 7, który poświęcono wynikom własnym przedstawionym w kontekście weryfikacji hipotez badawczych, badane były w mniejszym bądź większym stopniu cienkie warstwy polimerowe. Otrzymywane były one każdorazowo za pomocą metody wylewania z roztworu/kropli (*drop-casting*) na szkiełko mikroskopowe przycięte do rozmiarów 2,5 x 2,5 cm. We wszystkich przypadkach wybraną domieszką polimerową był polimetakrylan metylu (PMMA) o współczynniku załamania światła $n \sim 1,49$ (dla 633 nm) oraz masie cząsteczkowej równej 120 kDa. Objętość oraz stężenie zarówno barwnika, jak i PMMA dobierano indywidualnie do prowadzonych badań. Poprzez wzgląd na to, że do każdego rodzaju badań wyznaczano inne zawartości związku w stosunku do suchej masy polimeru (co miało również wpływ na ich grubość), wartości te ciężko by było sumarycznie stabelaryzować, toteż zostały one podane bezpośrednio w sekcjach, w których warstwy te wykorzystywano.

5.3. Metodologia badań optycznych i spektroskopowych

5.3.1. Pomiary widm absorpcji, fluorescencji oraz AIE

Pomiary widm absorpcji zostały wykonane za pomocą spektrometru Jasco V-670 bądź Jasco V-770. Widma fluorescencji były mierzone za pomocą spektrofluorymetrów Horiba-Jobin Yvon Fluorog-3, FS5 (Edinburg) wyposażonego w podstawkę SC-25 oraz Horiba FluoroMax 4. Pomiary AIE przeprowadzono, używając spektrofotometrów Horiba-Jobin Yvon Fluorog-3 oraz Horiba FluoroMax 4. Widma luminescencji otrzymano za pomocą wzbudzenia próbki w maksimum jej absorpcji. Szerokości spektralne szczelin były dostosowywane do intensywności światła uzyskiwanej fluorescencji w taki sposób, aby uzyskać widmo o jak największej jakości. Ze względu na zmienność tych parametrów, nie zostały one przedstawione w dalszej części tej pracy.

5.3.2. Pomiary wydajności kwantowej fluorescencji

Pomiary wydajności kwantowej fluorescencji (ϕ_f) były przeprowadzone za pomocą dwóch metod, w zależności od tego, czy badana próbka znajdowała się w roztworze, czy w ciele stałym. W przypadku roztworów została zastosowana tzw. metoda referencyjna, która polegała na porównywaniu emisji światła związku

o nieznanej wartości φ_{fl} (φ_{fl}^x), z emisją standardu wzorcowego (φ_{fl}^{ST}), przy założeniu identycznych warunków wzbudzenia i detekcji. W eksperymencie tym rejestruje się widma fluorescencji dla standardu i badanej próbki w szeregu rozcieńczeń, a następnie na tej podstawie wyznaczana jest zależność liniowa całki z intensywności emisji od wartości absorbancji (która nie może przekraczać wartości 0,1). Następnie możliwe staje się wyznaczenie nieznanej wartości φ_{fl}^x próbki zgodnie z poniższą relacją ¹⁵⁵:

$$\varphi_{fl}^x = \varphi_{fl}^{ST} \cdot \left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \cdot \left(\frac{n_x^2}{n_{ST}^2} \right) \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

gdzie: $Grad_x$ oraz $Grad_{ST}$ są nachyleniami prostych otrzymanych z wspomnianych zależności liniowych dla wybranej próbki jak i standardu, a n_x oraz n_{ST} stanowią współczynniki załamania światła badanego roztworu x oraz ST. Otrzymane widma fluorescencji jak i absorpcji, służące do wyznaczenia wartości φ_{fl}^x , zostały wykonane za pomocą przyrządów pomiarowych opisanych w podrozdziale 5.3.1.

Pomiary φ_{fl} bezpośrednio na ciele stałym (proszkach) wymagały użycia modułu sfery integrującej SC-30 zamontowanej do spektrofлуorymetru FS5 firmy Edinburgh (dla rozróżnienia zastosowano oznaczenie φ_{fl}^{ab}). Wyliczenie φ_{fl}^{ab} za pomocą tej metody jest możliwe na podstawie poniższej zależności ¹⁵⁶:

$$\varphi_{fl}^{ab} = \frac{\int I_B^{emi} d\lambda - \int I_A^{emi} d\lambda}{\int I_A^{scatt} d\lambda - \int I_B^{scatt} d\lambda} \cdot 100\%, \quad (5.2)$$

gdzie: $\int I_B^{emi} d\lambda$ jest całką z pola pod powierzchnią emisji badanej próbki, $\int I_A^{emi} d\lambda$ całką z pola pod powierzchnią zmierzonego tła, $\int I_A^{scatt} d\lambda$ całką z pola powierzchni sygnału wzbudzenia bez próbki oraz $\int I_B^{scatt} d\lambda$ całką z pola powierzchni sygnału wzbudzenia mierzonego w obecności badanego barwnika.

5.3.3. Pomiary czasów życia fluorescencji

Czasy życia fluorescencji zostały zmierzone przy użyciu spektrofлуorymetru Horiba QuantaMaster 8075-11 wyposażonego w fotopowielacz PBD850 (o czułości w zakresie 250-2800 nm) oraz w zestaw DeltaTime do pomiarów czasowo-rozdzielczych. W przypadku pomiarów proszków, umieszczonych uprzednio pomiędzy dwa szkiełka mikroskopowe, i wzbudzano je impulsami

femtosekundowymi generowanymi przez optyczny wzmacniacz parametryczny (*j.ang.* Optical Parametric Amplifier, OPA) Orpheus z firmy Light Conversion, pompowany przez femtosekundowy laser światłem o długości fali 1030 nm (Carbide, Light Conversion). Częstotliwość powtarzania impulsów została ustawiona na 2MHz. Moc wiązki wzbudzającej utrzymywano na poziomie zapewniającym liniową odpowiedź detektora wraz z brakiem jego nasycenia. Funkcję odpowiedzi aparatu (*j.ang.* Instrument Response Function, IRF) zmierzono poprzez rozpraszanie wiązki wzbudzającej w wodnej zawieszinie TiO₂. Pomiary czasów życia fluorescencji zostały wykonane podczas realizacji staży krajowych na Uniwersytecie Warszawskim dzięki uprzejmości Dra hab. Piotra Fity.

5.4. Badanie akcji laserowej

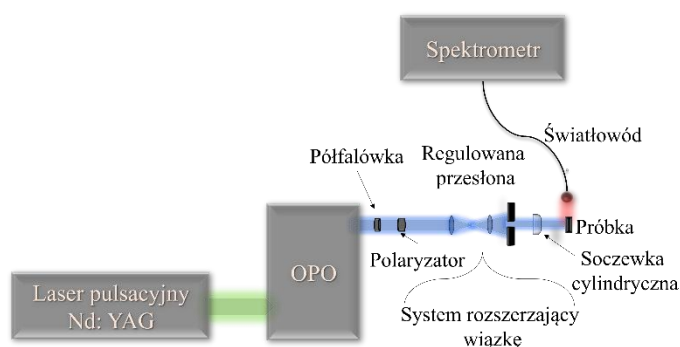
Badania akcji laserowej wzbudzonej jednofotonowo zostały przeprowadzone na Politechnice Wrocławskiej, zaś te wzbudzone dwufotonowo realizowane były podczas krótkoterminowych na Uniwersytecie Warszawskim, również dzięki uprzejmości Dra. hab. Piotra Fity. W dalszej części rozprawy doktorskiej jednym z głównych parametrów, który był wyznaczany w kontekście charakterystyki emisji laserowej był jej próg generacji. Jednostki progów mogą się od siebie różnić, tj. niektóre z nich zostały wyznaczone jako moc gęstości pompy bądź jako energia pompowania wymagana do zainicjonowania akcji laserowej. W niniejszym doktoracie można znaleźć prezentacje wyników progu zarówno wyznaczonych jako moc, ale również jako energię impulsu, co było zabiegiem celowym. Główną przyczyną takiego stanu rzeczy był mianowicie fakt w niektórych przypadkach określenie obszaru rzeczywistego wzbudzenia było utrudnione (np. poprzez dodatkowe rozpraszanie na ściankach kuwety bądź absorpcję światła wzbudzającego na próbce), uniemożliwiając przeliczenie energii impulsu na moc, gdyż jest ona każdorazowo określana na jednostkę powierzchni. Niemniej jednak obydwa sposoby stanowią równorzędną metodę zapisu progu generacji emisji laserowej i prowadzą do jednakowych wniosków.

5.4.1. Wzbudzanie jednofotonowe

Do badań nad generacją światła laserowego wzbudzanego jednofotonowo wykorzystano układ pomiarowy zawierający optyczny oscylator parametryczny Horizon (*j.ang.* Optical Parametric Oscillator, OPO) pompowany przez trzecią

harmoniczną ($\lambda = 355$ nm) lasera Nd:YAG Surelite II firmy Continuum. Laser ten generował impulsy nanosekundowe o czasie trwania $\tau = 5$ ns oraz częstotliwości powtarzania $f = 10$ Hz. OPO zostało użyte, aby móc odpowiednio dostosowywać długość fali wzbudzenia do badanej próbki, tak by było ono równe bądź zbliżone do maksimum jej absorpcji.

Wiązka laserowa wychodząca z oscylatora była kierowana przez płytkę półfalową oraz polaryzator, które miały za zadanie utrzymanie pionowej oraz liniowej polaryzacji wiązki światła pompującego. Dodatkowo, obrót azymutu na płycie półfalowej umożliwiał kontrolę intensywności światła pompującego. Następnie wspomniana wiązka wzbudzająca była prowadzona przez system pozwalający na jej rozszerzenie (tzw. lunetę Keplera, tj. układ dwóch soczewek cylindrycznych o powiększeniu $3\times$) i kierujący strumień światła laserowego na soczewkę cylindryczną w celu utworzenia obszaru wzbudzenia w formie „paska”. Umieszczenie za lunetą Keplera regulowanej szczeliny umożliwiała dostosowanie długości obszaru wzbudzenia. Próbki (w postaci cienkich warstw bądź roztworu) umieszczano za ogniskiem soczewki cylindrycznej. W przypadku pomiarów wpływu agregacji na akcję laserową, kuweta z badanym związkem była umieszczana bezpośrednio na mieszkadle magnetycznym, aby zapewnić dynamiczny przepływ agregatów oraz uniknąć ich sedimentacji. Emisja laserowa z próbek była rejestrowana za pomocą światłowodu połączonego ze spektrometrem Andor Shamrock SR-500i wyposażonym w kamerę CCD Andor iDus. Schematyczny rysunek układu został przedstawiony na **Rys. 21**.

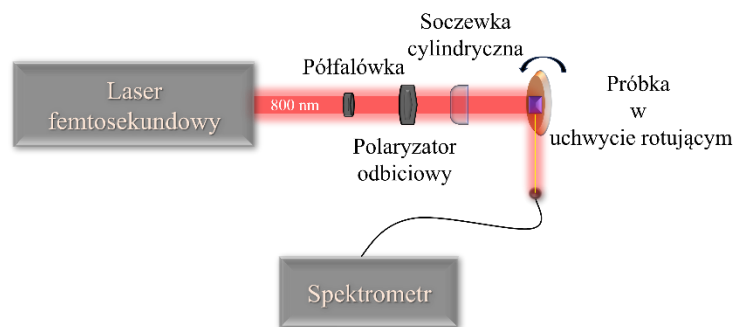


Rysunek 21. Schematyczny rysunek układu do badań nad jednofotonowo wzbudzaną akcją laserową.

5.4.2. Wzbudzanie dwufotonowe

Układ eksperymentalny służący do pomiarów dwufotonowo wzbudzonej akcji laserowej (*J. ang.* Two-photon Excited Lasing, 2PEL) składał się z lasera femtosekundowego Coherent Legend Elite Duo pracującego z częstotliwością powtarzania 5 kHz, generującego impulsy femtosekundowe o czasie trwania 55 fs i długości fali środkowej 800 nm. Wiązka wyjściowa była ogniskowana na próbce za pomocą soczewki cylindrycznej o ogniskowej $f = 75$ mm. Energia impulsów była kontrolowana przy użyciu płytki półfalowej umieszczonej przed odbiciowym polaryzatorem z siatką drucikową (Meadowlark Versalight VRL-100-NIR) o pionowo zorientowanej osi transmisji. Średnia moc wiązki była mierzona za pomocą miernika mocy Thorlabs PM100D wyposażonego w głowicę S405C.

Próbki w postaci cienkich warstw polimerowych były zamontowane na obrotowym uchwycie z osią obrotu prostopadłą do płaszczyzny warstwy w celu ograniczenia procesu fotodegradacji próbki. Emitowane światło było rejestrowane wzdłuż kierunku liniowego ogniska soczewki cylindrycznej, a następnie ogniskowane na szczelinie spektrometru Ocean Optics USB 4000 za pomocą pojedynczej soczewki. Na **Rys. 22** została przedstawiona schematyczna ilustracja tego układu pomiarowego.



Rysunek 22 Schematyczny rysunek układu do badań nad jedno-fotonowo wzbudzoną akcją laserową.

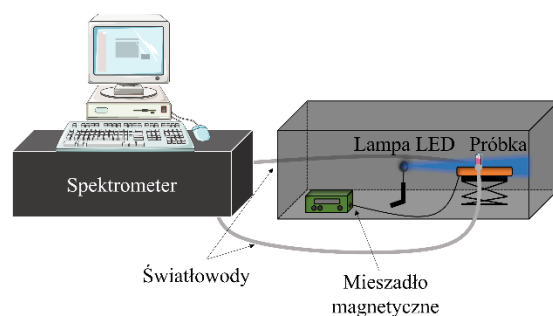
5.5. Badanie zjawiska fotoizomeryzacji

5.5.1. Pomiary absorpcji w czasie rzeczywistym

Pomiary widm absorpcji w funkcji czasu naświetlania próbek były wykonane przy użyciu spektrofotometru MCS 601 UV-NIR firmy Zeiss. Badania te zostały wykonane podczas mojego wspomnianego już stażu na ENS de Lyon.

Kuwetę z roztworem badanego związku zamontowano na mieszadle magnetycznym, a cały układ umieszczono w zamkniętym module, całkowicie odciętym od zewnętrznego źródła światła (**Rys. 23**). Na początku rejestrowano widmo UV-Vis (Vis – zakres światła widzialnego) odpowiadające stanowi ciemnemu próbki (przed naświetlaniem, zaraz po wykonaniu roztworu). Następnie roztwór był naświetlany diodą elektroluminescencyjną (*j.ang.* Light-Emitting Diode, LED) emitującą światło o długości fali jak najbardziej zbliżonej do maksimum absorpcji próbki, w którym spodziewano się obecności izomerów *E*. Gdy zmiany w intensywności absorpcji nie były już obserwowane, uznano, że osiągnięto stan fotostacjonarny. Na tym etapie naświetlanie wyłączano, a uprzednią diodę LED zastępowano diodą emitującą światło o długości fali wzbudzenia zbliżonej do absorpcji izomerów *Z*. Następnie przeprowadzone dalsze pomiary absorpcji, aż do momentu, w którym widmo powróciło do wartości intensywności stanu ciemnego (bądź do momentu braku obserwowanych zmian przez dłuższy okres czasu).

Wszystkie rozpuszczalniki użyte w tej części eksperymentu zostały świeżo otwarte oraz przechowywane w chłodnym, ciemnym miejscu, aby uniknąć wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń mogących wpłynąć na pomiar.



Rysunek 23. Schematyczny rysunek układu do badań nad fotoizomeryzacją. Gotowe rysunki (komputera oraz kuwety spektrofotometrycznej) zostały zaczerpnięte za pozwoleniem z ¹⁵⁷.

5.5.2. Określenie zmian strukturalnych metodą ¹H NMR

Zmiany strukturalne wynikające z przekształceń konformacyjnych badanych związków zostały zarejestrowane za pomocą widm ¹H NMR mierzonych w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru Bruker Avance opisanego dokładnie w rozdziale 5.1.1 dotyczącym syntezy organicznej. Pomiary były wykonywane odpowiednio od razu po rozpuszczeniu danego związku w CDCl₃,

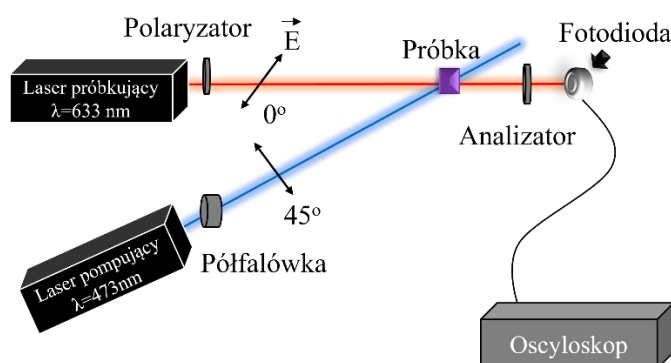
następnie po naświetlaniu próbki diodą o długości fali emitowanego światła odpowiadającej maksimum absorbancji formy E , oraz dwukrotnie po 36h oraz po 72h od naświetlenia (w tym czasie próbka była trzymana w temperaturze pokojowej, bez dostępu do światła dziennego).

5.6. Fotoindukowana dwójłomność optyczna

Pomiary związane z fotoindukowaną dwójłomnością optyczną były wykonywane w układzie laserowym typu pompa-sonda, który zawierał dwa liniowo spolaryzowane źródła laserowe. Laser He-Ne emitujący światło o długości fali $\lambda_{\text{probe}} = 632,8 \text{ nm}$ pełniące funkcję wiązki odczytującej (sondującej), oraz z lasera półprzewodnikowego pompowanego diodowo (*ang.* Diode-Pumped Solid-State Laser, DPSS) o długości fali emisji $\lambda_{\text{pump}} = 473 \text{ nm}$, którą wykorzystywano jako wiązkę wzbudzającą (pompującą). Wiązka próbkująca została ustawiona w taki sposób, aby polaryzacja lasera pompującego znajdowała się względem niej pod kątem 45° . Obie wiązki laserowe przecinały się w obszarze próbki umieszczonej w układzie skrzyżowanych polaryzatorów, co umożliwiało określenie dwójłomności optycznej (**Rys. 24**). Wartość zmiany współczynnika załamania światła w czasie ($\Delta n(I_{\text{pump}}, t)$), tj. fotoindukowaną dwójłomność optyczną, może określić na podstawie uzyskanych wyników za pomocą poniższej relacji ⁹³:

$$\Delta n(I_{\text{pump}}, t) = \frac{\lambda_{\text{probe}}}{\pi d} \arcsin \left(\sqrt{\Delta T(I_{\text{pump}}, t)} \right), \quad (2.3)$$

gdzie: I_{pump} jest natężeniem wiązki pompującej, $\Delta T(I_{\text{pump}}, t)$ transmisją próbki zmierzoną dla danego I_{pump} oraz czasu t , zaś d określa grubość próbki.



Rysunek 24. Schematyczny rysunek do badań nad fotoindukowaną dwójłomnością optyczną.

6. Podstawowe właściwości spektroskopowe badanych związków

Początkowo, aby móc przeprowadzić bardziej skomplikowane badania z zakresu fotoniki, należało scharakteryzować pod względem fotofizycznym wszystkie z zaprezentowanych w sekcji 5.1 małowcząsteczkowych związków organicznych. W tym celu wykonano podstawowe badania spektroskopowe, a ich wyniki zaprezentowano w tym rozdziale. Oprócz tego, charakterystyka zdolności do fotoluminescencji badanych związków obejmowała oszacowanie ich wydajności kwantowych emisji oraz wyznaczanie czasów zaniku fluorescencji.

6.1. Właściwości spektroskopowe metoksowej pochodnej TCF

Pomiary absorpcji i emisji barwnika 2,4,6-OMe-TCF zostały przeprowadzone w roztworze tetrahydrofuranu (THF) o stężeniu $C \sim 10^{-5}$ M. Główne pasmo absorpcji było zlokalizowane pomiędzy 400 a 550 nm, z maksimum znajdującym się przy 477 nm. Widmo fluorescencji zostało zarejestrowane za pomocą wzbudzenia w maksimum absorpcji i znajdowało się w zakresie 500-700 nm z maksimum w okolicach 548 nm. Szerokość połówkowa (FWHM) emisji wynosiła ok. 75 nm, podczas gdy przesunięcie Stokesa oszacowano na 71 nm (2716 cm^{-1}) (Tab. 5).

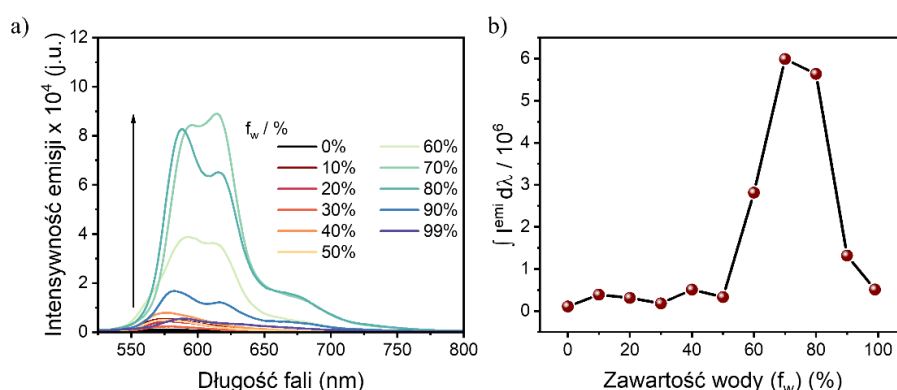
Tabela 5. Właściwości spektroskopowe 2,4,6-OMe-TCF.

Związek	Roztwór				Proszek	
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{emi}}^{\text{a}}$	$\Delta\lambda$	$\varphi_{\text{fl}}^{\text{b}}$	$\lambda_{\text{emi}}^{\text{b}}$	$\varphi_{\text{fl}}^{\text{b}}$
2,4,6-OMe-TCF	(nm)	(nm)	(nm/ cm^{-1})	(%)	(nm)	(%)
	477	548	71 / 2716	2	644/679	22

^a zmierzone dla roztworu THF ($C \sim 10^{-5}$) ^b Wyniki zaczerpnięte z ¹⁶

Pomiary zdolności do AIE zostały wykonane w roztworze THF o stężeniu $C \sim 10^{-4}$ M za pomocą eksperymentu wymuszenia agregacji. Metoda ta polega na dodawaniu do rozpuszczalnika (THF) roztworu, w którym badana substancja się nie rozpuszcza, z zastrzeżeniem, miesza się ze ona wspomnianym rozpuszczalnikiem (tj. THF). W przypadku barwnika 2,4,6-OMe-TCF do tego celu została wytypowana woda. Zmiana kształtu widma fotoluminescencji była zauważalna po przekroczeniu 60% objętościowej zawartości wody w roztworze THF zawierającym 2,4,6-OMe-TCF. Towarzyszył temu również widoczny wzrost

intensywności emisji. Wspominana zmiana kształtu charakteryzowała się pojawieniem dwóch maksimów emisji położonych przy 592 i 612 nm oraz niewielką wypukłością widma w okolicy 560–570 nm, którą można przypisać pozostałej emisji pochodzącej z niezagregowanej formy barwnika. Dalszy dodatek wody powodował całkowity zanik pierwotnego pasma emisji przesuniętego w kierunku UV. Dodatkowym potwierdzeniem obecności efektu AIE jest wzrost wydajności kwantowej fluorescencji z 2% zmierzonych dla roztworu związku w THF, aż do wartości 22% otrzymanej bezpośrednio dla proszku. Widmo emisji dla różnego dodatku wody było mierzone w zakresie 600–780 nm (**Rys. 25**).



Rysunek 25. Wpływ agregacji na intensywność i kształt emisji związku 2,4,6-OMe-TCF a) zmiana wartości całki intensywności z widma emisji ($\int I^{emi} d\lambda$) w funkcji dodatku wody (f_w) b). Pomiary wykonane dla stężenia barwnika w THF $\sim 10^{-4}$ M.

6.2. Właściwości spektroskopowe benzyloksowych pochodnych TCF

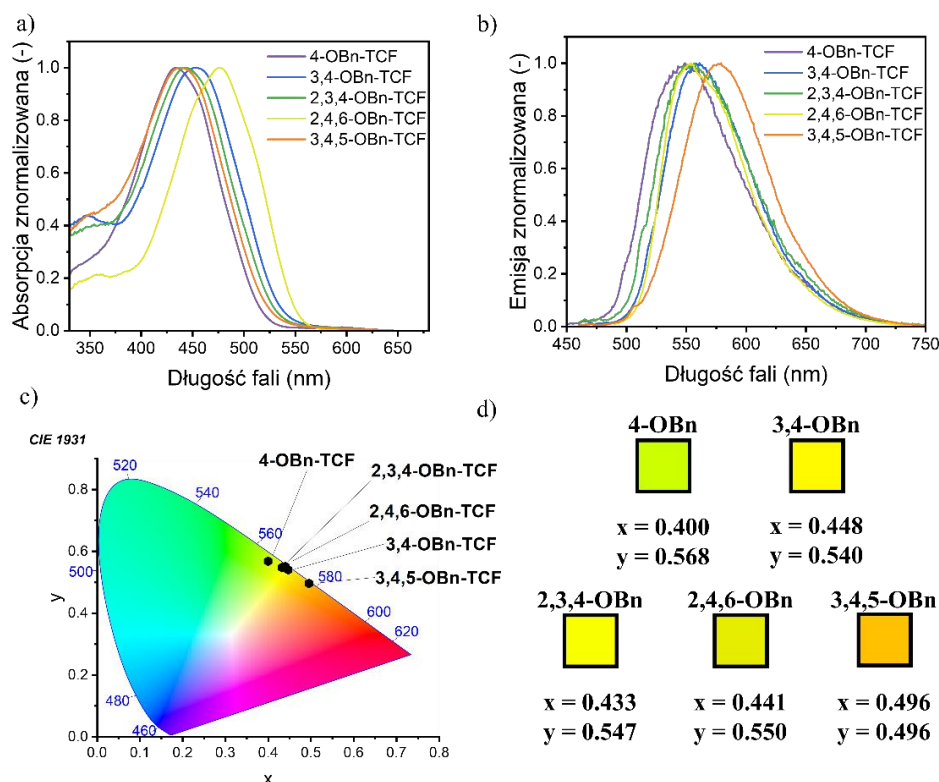
Widma absorpcji i emisji benzyloksowych pochodnych TCF zostały zmierzone dla roztworu THF o stężeniu $\sim 10^{-5}$ M. Wszystkie z prezentowanych związków posiadały szerokie pasma absorpcji które zlokalizowano w zakresie 320 – 550 nm. Zgodnie z przewidywaniami, związanymi z zdolnościami wyselekcjonowanych grup donorowych do dostarczania elektronów, związek podstawiony pojedynczą grupą -OBn (4-OBn-TCF) wykazywał najbardziej przesunięte w kierunku fali niebieskich pasmo absorpcji⁵. Kolejno, związek podstawiony dwiema grupami (3,4-OBn-TCF) posiada absorpcję przesuniętą w kierunku podczerwieni względem związku 4-OBn-TCF. Omawiając pozostałe związki reprezentujące molekuly podstawione trzema ugrupowaniami -OBn, barwnik 2,4,6-OBn-TCF posiadał najbardziej przesunięte maksimum w kierunku

fal o wyższej częstotliwości, w stosunku do 2,3,4-OBn-TCF i 3,4,5-OBn-TCF (Rys. 26).

Tabela 6. Właściwości spektroskopowe pochodnych benzyloksowych.

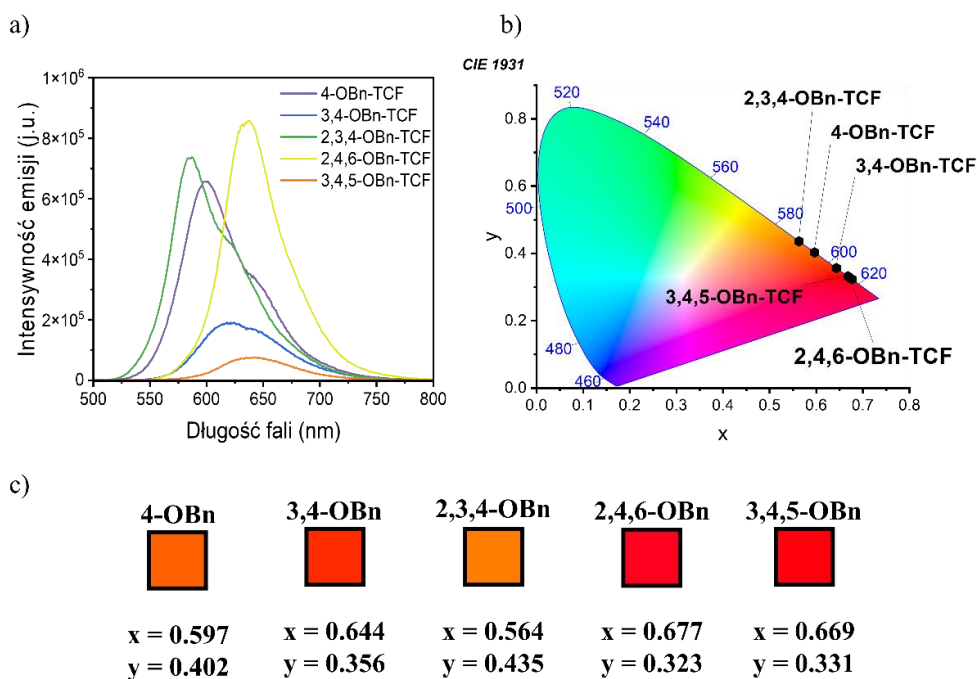
Związek	Roztwór				Proszek		
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emi}}^{\text{a}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm/cm ⁻¹)	$\varphi_{\text{fl}}^{\text{x ab}}$ (%)	λ_{emi} (nm)	$\varphi_{\text{fl}}^{\text{ab c}}$ (%)	τ^{d} (ns)
4-OBn-TCF	434	548	114 / 4794	4,8	599	8,3	$\tau_1 = 0.40$ (50 %) $\tau_2 = 1.20$ (50 %)
3,4-OBn-TCF	453	560	107 / 4218	< 1	621	22	$\tau_1 = 2.10$ (25 %) $\tau_2 = 4.90$ (75 %)
2,3,4-OBn-TCF	443	556	113 / 4587	< 1	587	8,8	$\tau_1 = 0.42$ (86 %) $\tau_2 = 0.89$ (14 %)
2,4,6-OBn-TCF	477	554	77 / 2913	< 1	637	14	$\tau_1 = 0.87$ (46 %) $\tau_2 = 1.80$ (54 %)
3,4,5-OBn-TCF	439	578	139 / 5478	< 1	641	n.d.	n.d.

^a zmierzone dla roztworu THF. ^b używając 10⁻¹ M roztworu fluoresceiny w NaOH jako referencja ($\varphi_{\text{fl}} = 79\%$)¹⁵⁸. ^c Całkowita wydajność kwantowa fluorescencji mierzona za pomocą skalibrowanej sfery całkującej przy bezpośrednim wzbudzeniu. ^d Wartości podane w nawiasach są względnymi amplitudami zaniku fotoluminescencji dopasowanymi za pomocą modelu dwueksponencjalnego.



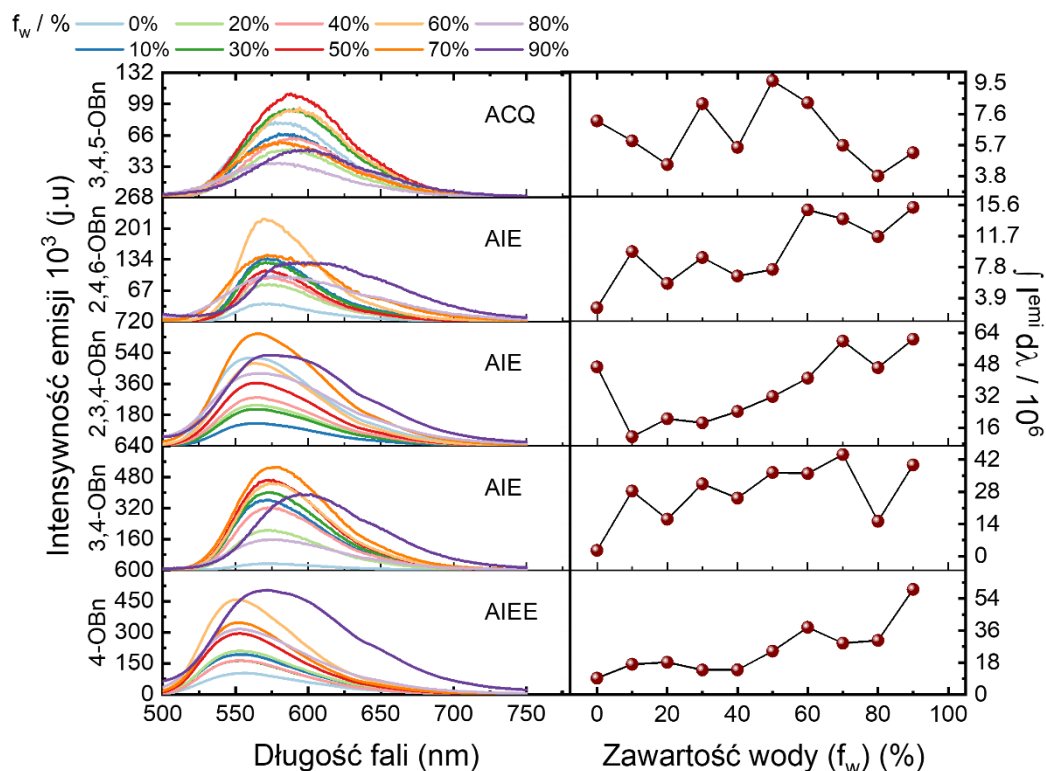
Rysunek 26. Widma absorpcji a) i emisji b) dla pochodnych benzyloksowych zmierzone w roztworze THF o $C \sim 10^{-5}$ M. Diagram CIE 1931 obliczony na podstawie widm emisji c) wraz ze współrzędnymi x i y umieszczonymi pod kwadratami wypełnionymi odpowiadającymi im kolorami d). Emisja została zmierzona poprzez wzbudzenie w maksimum absorpcji dla danego związku.

W celu zarejestrowania widm fotoluminescencji roztwory benzyloksowych pochodnych TCF wzbudzano w maksimum ich absorpcji (zobacz **Tab. 6** oraz **Rys. 26**). Wszystkie barwniki charakteryzowały się stosunkowo dużym przesunięciem stokesowskim, wahającym się od 2913 cm^{-1} dla 2,4,6-OBn-TCF do 5478 cm^{-1} dla 3,4,5-OBn-TCF. Warto zauważyć, że zmierzona emisja dla roztworów znajduje się głównie w zakresie widma odpowiadającemu kolorowi żółtemu (dla 3,4,5-OBn-TCF żółto-pomarańczowemu), podczas gdy widma fotoluminescencji dla proszków były przesunięte w kierunku podczerwieni (**Tab. 6** oraz **Rys. 27**). Maksima luminescencji dla proszków oscylowały między 587 nm (2,3,4-OBn-TCF) aż do 641 nm (3,4,5-OBn-TCF).



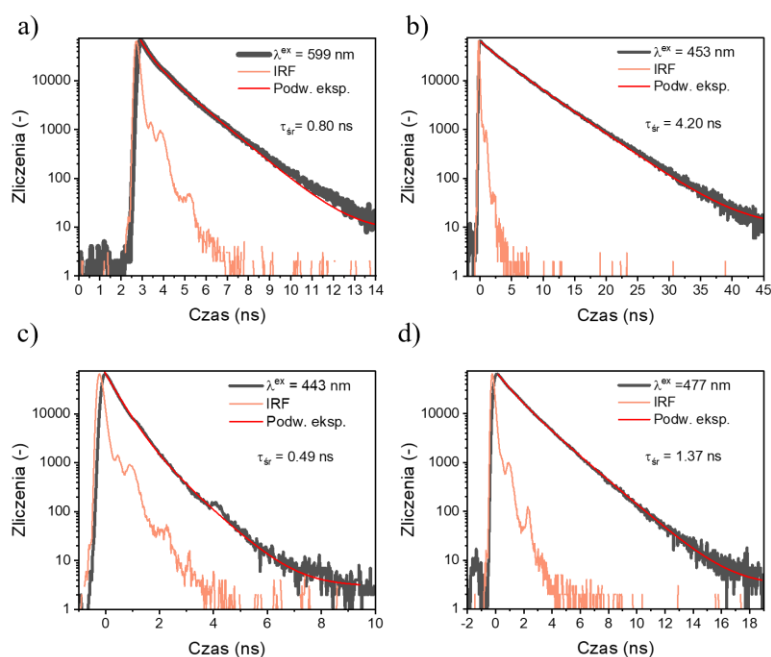
Rysunek 27. Widma emisji związków bazujących na pochodnej benzyloksowej zarejestrowanych dla proszków a), diagram CIE 1931 obliczony na podstawie widm emisji b) z koordynatami x i y umieszczonymi pod kwadratami wypełnionymi odpowiadającymi im kolorami c). Widma emisji zostały zarejestrowane dla maksimum długości absorpcji pokazanej w Tabeli 6.

Zarówno dla roztworów, jak i proszków obliczono wartości φ_{fl} , które dla większości badanych związków pozwalało na wstępne potwierdzenie obecności zjawiska AIE (związki AIE cechują się słabą wydajnością luminescencji w roztworze przy jednoczesnym wzroście wartości φ_{fl} mierzonym dla proszków). Wyjątkami były związki: 4-OBn-TCF, dla którego wartość φ_{fl} w roztworze wynosiła 4,8 %, podczas gdy φ_{fl} mierzone dla proszku wynosiło 8,3 % oraz 3,4,5-OBn-TCF, który wykazywał bardzo słabą emisję w obydwu formach. Związek 4-OBn-TCF stanowi idealny przykład obecności zjawiska AIEE, czyli zdolności do emisji zarówno w roztworze, jak i w stanie zagregowanym. Z drugiej strony, brak możliwości wyznaczenia φ_{fl} dla 3,4,5-OBn-TCF sugerował typowe występowanie zjawiska ACQ. Aby potwierdzić powyższe przypuszczenia, przeprowadzono identyczny eksperyment jak ten opisany w podrozdziale 6.1, tj. do roztworu THF danego barwnika dodawano wody w celu wymuszenia agregacji. Wyniki potwierdziły powyższe sugestie (Rys. 28).



Rysunek 28. Wpływ zjawiska AIE na położenie spektralne widma emisji (na lewo) oraz całki z intensywności emisji (na prawo) dla benzyloksowych pochodnych TCF ($C \sim 10^{-4} M$ w THF) w funkcji $f_w/\%$.

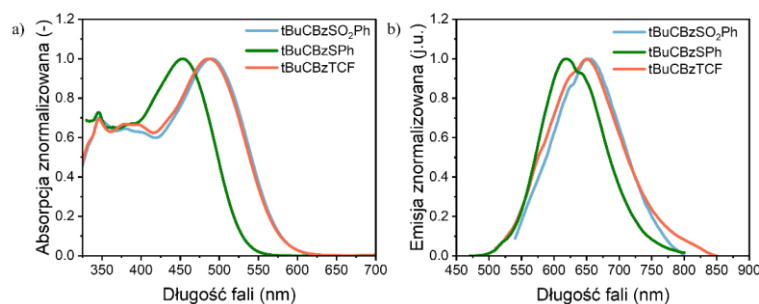
Ostatecznie, ze względu na to, że większość benzyloksowych pochodnych TCF wykazywała wydajną emisję jedynie w ciele stałym, pomiary czasów życia fluorescencji (τ) zostały wykonane w głównej mierze dla proszków (oprócz 3,4,5-OBn-TCF, dla którego τ nie zostało wyznaczone ze względu na małą wydajność luminescencji w ciele stałym). Otrzymane krzywe zaniku fotoluminescencji zostały dopasowane z dobrą dokładnością funkcją dwu-eksponencjalną (**Tab. 6**). Również w **Tabeli 6** przedstawiono amplitudy występowania danej składowej zaniku jako procentowy udział danej stałej w całym procesie. Najdłuższy czas zaniku zaobserwowano dla związku 3,4-OBn-TCF, dla którego wyznaczono $\tau_1 = 4,9$ ns (75%) oraz $\tau_2 = 2,1$ ns (25%). Pozostałe czasy życia fotoluminescencji mieściły się w zakresie ok. 1-2 ns. Wyniki dopasowań, wraz z czasami zaniku fluorescencji wyznaczonymi jako średnie ważone po amplitudach zostały przedstawione na **Rys. 29**.



Rysunek 29. Czasy życia fotoluminescencji zmierzone dla 4-OBn-TCF a); 3,4-OBn-TCF b); 2,3,4-OBn-TCF c) oraz 2,4,6-OBn-TCF wraz z krzywymi dopasowania oraz funkcją IRF.

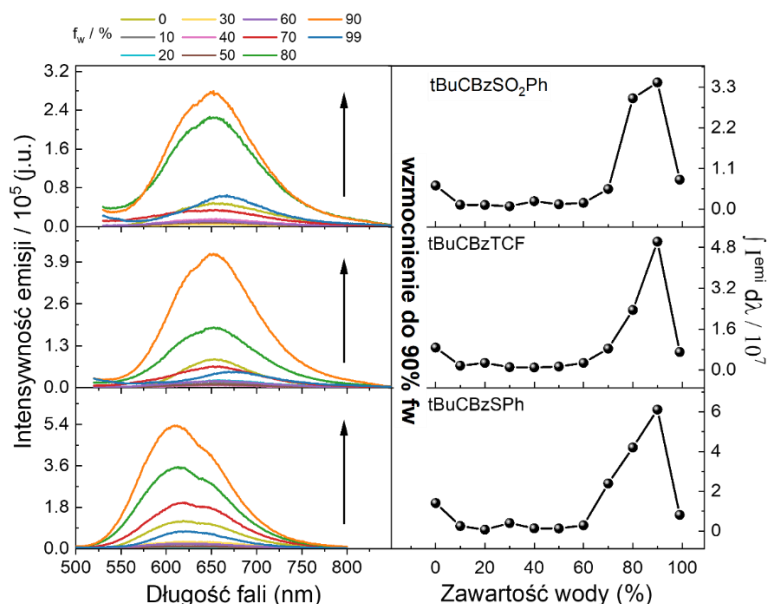
6.3. Właściwości spektroskopowe karbazolowych pochodnych furanowych

Widma absorpcji i emisji zostały zmierzone dla roztworów THF o stężeniu $\sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ M. Widma absorpcji dla wszystkich związków z tej kategorii posiadały podobny kształt z wyraźnie zaznaczonymi pasmami zarówno w części UV, jak i w części widzialnej. Należy tu zwrócić uwagę, że widma związków tBuCBzSO₂Ph oraz tBuCBzTCF wykazują niemal identyczną absorpcję (pod względem położenia spektralnego) z maksimami odpowiednio 489 nm oraz 487 nm, natomiast dla tBuCBzSPh była ona przesunięta ku kolorowi niebieskiemu ($\lambda^{\text{abs}} = 453$ nm). Odpowiadające im widma emisji posiadały duże przesunięcie stokesowskie przekraczające 160 nm dla każdego ze związków (5136 cm⁻¹ dla tBuCBzSO₂Ph, 5894 cm⁻¹ dla tBuCBzSPh oraz 5125 cm⁻¹ dla tBuCBzTCF), oraz odwzorowywały tendencję widoczną dla widm absorpcji, tj. widma związku tBuCBzSO₂Ph oraz tBuCBzTCF nakładały się na siebie z maksimami leżącymi odpowiednio przy 653 nm oraz 649 nm, zaś widmo tBuCBzSPh charakteryzowało się emisją przy 618 nm (**Rys. 30**).



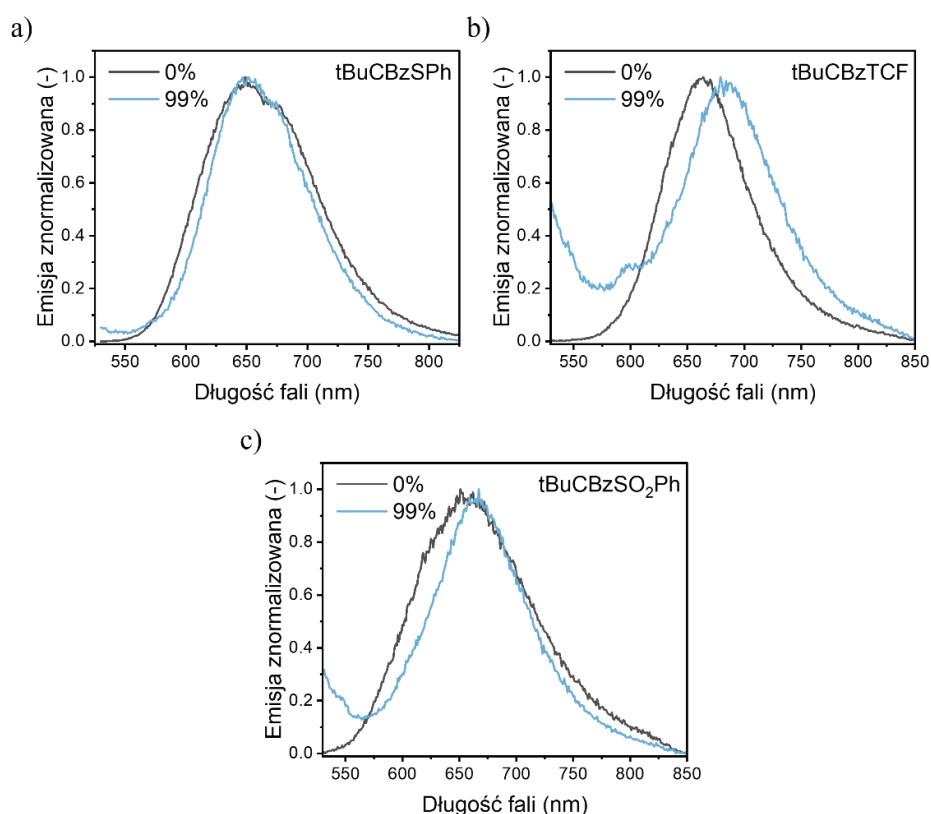
Rysunek 30. Pomiar absorpcji a) oraz emisji b) dla roztworów THF pochodnych karbazolowych. Widma emisji zostały zarejestrowane dla maksimum absorpcji zmierzonej dla danego związku.

Ze względu na możliwość emisji tych związków w ciele stałym¹⁵, w celu eksperymentalnej weryfikacji zdolności do występowania zjawiska AIE został przeprowadzony eksperyment wykorzystujący mieszaninę rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik. Do pomiarów zostały wybrane roztwory THF ($C \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ M), a następnie zmieszano je z wodą przy różnym jej udziale procentowym ($f_w/\%$). Na **Rys. 31** przedstawiono zmiany intensywności widm emisji oraz odpowiadające im zmiany pola powierzchni pod krzywą ($\int I^{emi} d\lambda$), obydwa parametry wykreślono w funkcji dodatku wody. Fotoluminescencja dla każdego barwnika karbazolowego znajdowała się w okolicy ~ 650 nm. Podstawowe właściwości spektroskopowe zostały stabelaryzowane w **Tab. 7**.



Rysunek 31. Wpływ dodatku wody na widma emisji (lewy panel) oraz zależność zintegrowanej intensywności emisji od udziału wody (prawy panel) dla pochodnych karbazolowych. Widma emisji zostały zarejestrowane dla wzbudzenia równego maksimum absorpcji zmierzonego dla badanych związków.

W każdym przypadku, dla $f_w = 10\%$ obserwowano niewielkie zmniejszenie się $\int I^{emi} d\lambda$, które można wytłumaczyć zwiększeniem się polarności mieszaniny rozpuszczalników i/lub rozcieńczeniem powstającego roztworu barwnik/roztwarzalnik/nierozpuszczalnik. Znaczący wzrost emisji następował zaś przy 60-70% zawartości wody, który można określić jako wartość progową zachodzącej agregacji. Maksymalna wartość emisji zostawała osiągnięta każdorazowo przy $f_w = 90\%$, a końcowe wzmożenie intensywności emisji wynosiło 5,4 dla tBuCBzSO₂Ph, 4,3 dla tBuCBzSPh oraz 5,7 dla tBuCBzTCF. Przy wartości $f_w = 99\%$ intensywność emisji gwałtownie spadała, co można tłumaczyć procesami sedymentacji. Dodatkowo dla związków tBuCBzSO₂Ph oraz tBuCBzTCF obserwowano delikatne przesunięcie się maksimum emisji w kierunku fal podczerwonych przy najwyższym dodatku wody (99%) względem roztworów o $f_w = 0\%$ (**Rys. 32**).



Rysunek 32. Wpływ dodatku wody na kształt oraz położenie widma fluorescencji dla tBuCBzSPh a); tBuCBzTCF b) oraz tBuCBzSO₂Ph.

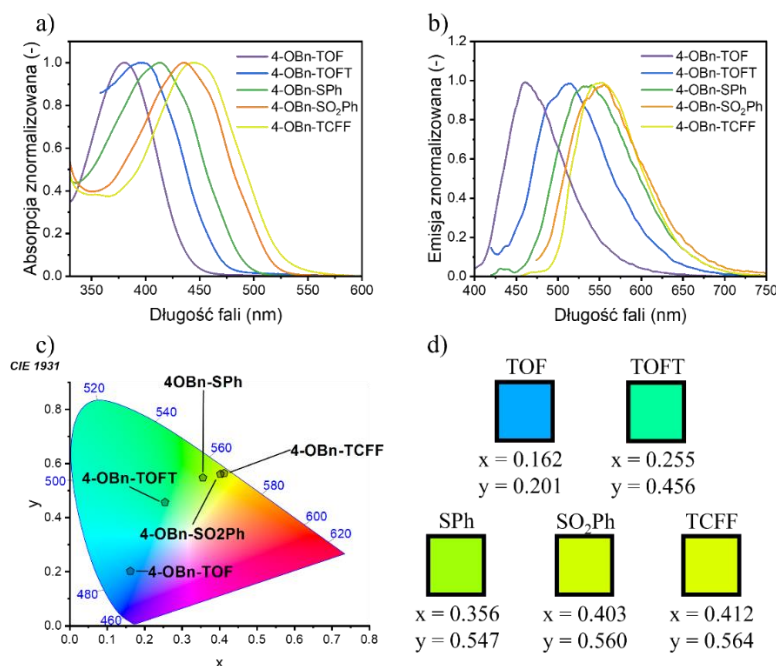
Tabela 7. Właściwości spektroskopowe związków bazujących na pochodnych karbazolowych.

Związek	Roztwór			Proszek		
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emi}}^{\text{a}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm/cm ⁻¹)	$\varphi_{\text{fl}}^{\text{b}}$ (%)	$\lambda_{\text{emi}}^{\text{b}}$ (nm)	$\varphi_{\text{fl}}^{\text{b}}$ (%)
tBuCBzSO ₂ Ph	489	653	164 / 5136	< 1	710	8
tBuCBzSPh	453	618	165 / 5894	10	658	19
tBuCBzTCF	487	649	162 / 5125	3	688	3

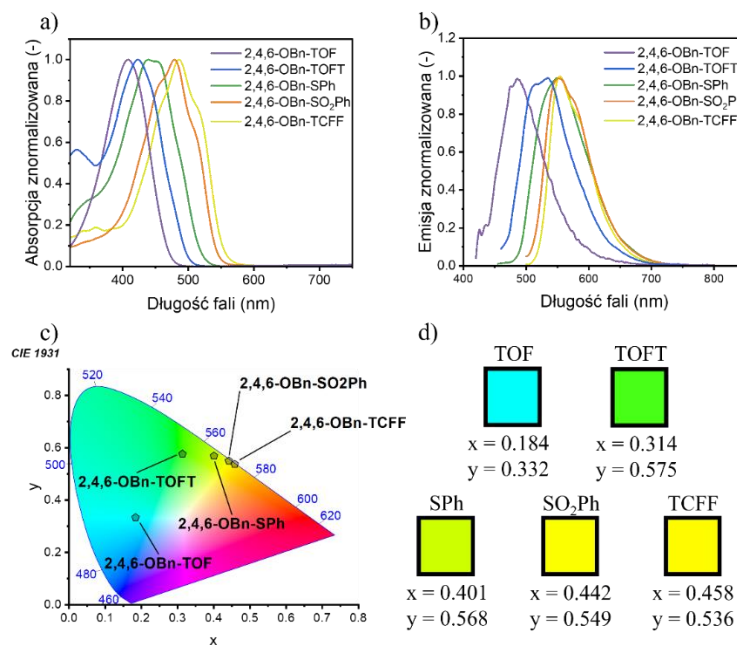
^a zmierzone dla roztworu THF (C~10⁻⁵) ^b Wyniki zaczerpnięte z ¹⁵

6.4. Właściwości spektroskopowe benzyloksowych pochodnych furanowych

Pomiary absorpcji oraz emisji zostały wykonane w roztworze THF o stężeniu ~10⁻⁵ M. W zależności od typu przyłączonego donora elektronów (4-OBn bądź 2,4,6-OBn) zmierzona absorpcja mieściła się w przedziale, odpowiednio, 380 – 447 nm oraz 409 – 486 nm (**Rys. 33 a**) oraz **Rys. 34 a**). Pomiary emisji były wykonywane poprzez wzbudzenie roztworu danego związku światłem o długości fali znajdującej się w maksimum jego absorpcji (**Tab. 8**). Położenie widm fotoluminescencji zlokalizowano w przedziale spektroskopowym od 463 do 557 nm dla związków z podstawnikiem „4-OBn” oraz od 485 do 555 nm dla „2,4,6-OBn” (**Rys. 33 b**) oraz **Rys. 34 b**). Największym przesunięciem stokesowskim charakteryzował się związek 2,4,6-OBn-SPh z wartością 138 nm (6065 cm⁻¹), zaś najmniejszym 2,4,6-OBn-TCFF – 68 nm (2526 cm⁻¹). Wszystkie związki prezentowały niską wydajność kwantową fluorescencji w roztworach, poniżej 1%, z wyjątkiem dla związku 4-OBn-TOFT dla którego była ona zbyt niska, aby w ogóle móc ją wyznaczyć.



Rysunek 33. Widma absorpcji a) oraz emisji b) zmierzonych dla roztworów związków w THF ($C \sim 10^{-5} M$). Wykres CIE 1931 c) wraz z koordynatami x i y umieszczonymi pod kwadratami wypełnionymi odpowiadającym im kolorem d). Fluorescencja została zmierzona dla długości fali wzbudzenia ustawionej na maksimum i absorpcji. Wszystkie powyższe pomiary zostały wykonane dla pozostałych związków furanowych podstawionych ugrupowaniem 4-OBn służącym jako donor elektronów.



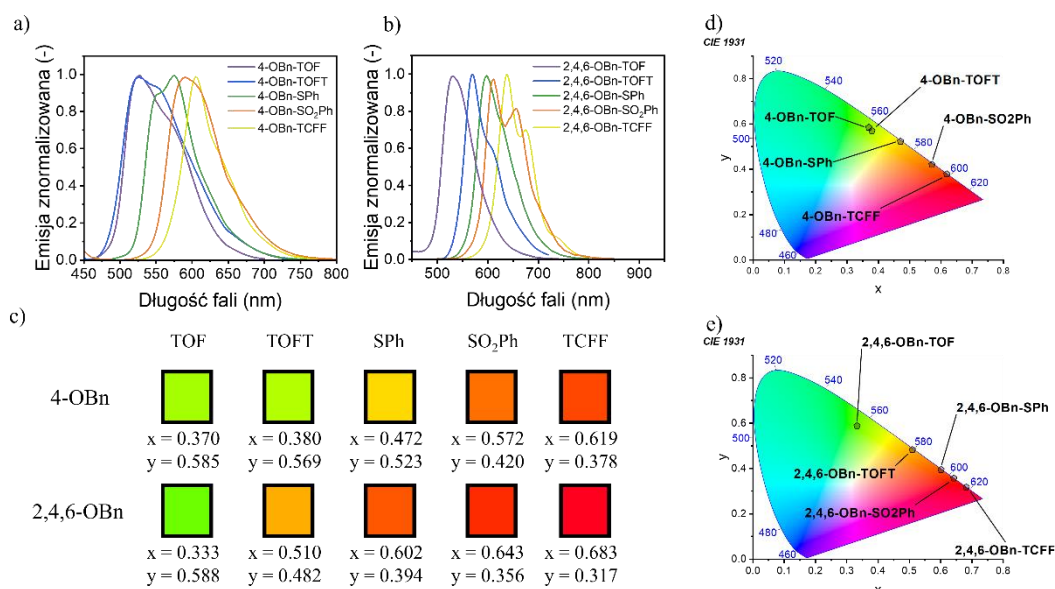
Rysunek 34. Widma absorpcji a) oraz emisji b) zmierzonych dla roztworów związków w THF ($C \sim 10^{-5} M$). Wykres CIE 1931 c) wraz z koordynatami x i y umieszczonymi pod kwadratami wypełnionymi odpowiadającym im kolorem d). Fluorescencja została zmierzona dla wzbudzenia równego maksimum długości absorpcji. Wszystkie powyższe pomiary zostały wykonane dla związków z ugrupowaniem 2,4,6-OBn służącym jako donor elektronów.

Tabela 8. Właściwości spektroskopowe dla pozostałych pochodnych furanowych. Stężenie roztworu w THF $\sim 10^{-5} M$. Widma fluorescencji były otrzymywane poprzez wzbudzenie (zarówno roztworu jak i proszku) w maksimum absorpcji.

Związek	Roztwór			Proszek		
	λ_{abs}^a (nm)	λ_{emi}^a (nm)	$\Delta\lambda$ (nm/cm ⁻¹)	ϕ_{fl}^x (%)	λ_{emi} (nm)	ϕ_{fl}^{ab} (%)
4-OBn-TOF	380	460	80 / 4576	< 1	527	< 1
2,4,6-OBn-TOF	409	485	76 / 3831	< 1	531	5
4-OBn-TOFT	400	515	115 / 5583	n.d.	526	< 1
2,4,6-OBn-TOFT	423	534	111 / 4914	< 1	569	5
4-OBn-SPh	414	539	125 / 5602	< 1	575	66
2,4,6-OBn-SPh	413	551	138 / 6065	< 1	598	34
4-OBn-SO ₂ Ph	438	551	113 / 4683	< 1	590	27
2,4,6-OBn-SO ₂ Ph	479	553	74 / 2793	< 1	611/656	16
4-OBn-TCFF	447	557	110 / 4418	< 1	605	6
2,4,6-OBn-TCFF	486	554	68 / 2526	< 1	638	77

Benzyloksowe pochodne furanów zostały również przebadane pod kątem występowania luminescencji w ciele stałym (proszku), z pozytywnym skutkiem (**Tab. 8**). Wszystkie z prezentowanych barwników cechowały się emisją z proszku zlokalizowaną w zakresie spektroskopowym odpowiadającym kolorom od zielonego aż po czerwony (**Rys. 35**). Tylko dla związku 2,4,6-OBn-SO₂Ph obecne były dwa pasma emisyjne posiadające maksima położone przy 611 nm oraz 656 nm (**Rys. 35 b**). Należy tu podkreślić, że w porównaniu do pomiarów wydajności kwantowej fluorescencji mierzonej dla roztworów badanych związków, te uzyskane w ciele stałym prezentowały wyższe wartości, z wyróżnieniem barwników 4-OBn-TOF oraz 4-OBn-TOFT, dla których $\phi_{fl}^{ab} < 1\%$. Dodatkowo,

wśród badanych związków dwa cechowały się wyjątkowo wysokimi wartościami φ_{fl}^{ab} , mianowicie 4-OBn-SPh (66%) oraz 2,4,6-OBn-TCFF (77%). Brak właściwości emisyjnych w roztworze oraz uzyskanie mierzalnych wartości φ_{fl}^{ab} w proszkach potwierdza, że dla zsyntezowanych związków występuje zjawisko AIE. Zauważalne jest również, że wraz ze zwiększeniem się siły akceptora następowało przesunięcie zarówno absorpcji, jak i emisji w kierunku fal podczerwonych. Dodatkowo dla odpowiadających sobie molekuł o takich samych akceptorach (przykładowo 4-OBn-TOF i 2,4,6-OBn-TOF) te podstawione ugrupowaniem z trzema pochodnymi benzyloksowymi miały przesuniętą fluorescencję względem pojedynczo podstawionych o nawet 25 nm w kierunku fal dłuższych (dla akceptora TOF), co potwierdza łatwość w uzyskaniu przestrajalnych pochodnych furanowych w zależności od siły ICT.



Rysunek 35. Widma emisji proszków dla związków z grupą donorową 4-OBn a) 2,4,6-OBn b). Koordynaty x i y odpowiadające odpowiednim kolorom z diagramu CIE 1931 dla badanych związków c). Wykres CIE 1931 dla proszków z grupą donorową 4-OBn d) oraz grupą donorową 2,4,6-OBn e). Fluorescencja została zmierzona dla wzbudzenia równego maksimum długości absorpcji prezentowanego w Tabeli 8. Wszystkie powyższe pomiary zostały wykonane dla pozostałych pochodnych furanowych.

6.5. Podsumowanie badań spektroskopowych

Podsumowując pokrótce powyższy rozdział należy przede wszystkim zwrócić uwagę, że praktycznie wszystkie z zaprezentowanych związków chemicznych są zdolne do AIE. Jedynym wyjątkiem jest związek 3,4,5-OBn-TCF, wchodzący w skład benzyloksowych pochodnych TCF, który został skwalifikowany jako

barwnik typu ACQ. Nie jest to jednak całkowicie jednoznaczny wniosek, gdyż bazując na rysunku 28, a tak dokładniej na części przedstawiającej zależność $\int I^{emi} d\lambda$ w funkcji dodatku wody, można zauważyć, że wzmocnienie jest osiągalne dla tego związku do 50% dodatku wody, po czym przekraczając tę wartość intensywność emisji gwałtownie spada. Rozpatrując spektroskopowe właściwości 3,4,5-OBn-TCF, możliwe było zarejestrowanie widma emisji bezpośrednio z proszku (**Tabela 8**), aczkolwiek jej intensywność była niewystarczająca do wyznaczenia wydajności kwantowej fluorescencji. Niemniej jednak związek ten nie jest typowym związkiem ACQ jaki można spotkać w literaturze i dla tej molekuly należałoby rozszerzyć badania AIE, przykładowo o pomiary wydajności kwantowych fluorescencji dla roztworów z dodatkiem wody.

Ponadto, w literaturze zjawisko AIEE uznawane jest za podkategorię zjawiska AIE. W związku z tym w dalszej części rozprawy doktorskiej wprowadzono ujednolicone nazewnictwo, w którym konsekwentnie stosowana jest jedynie forma AIE, nawet dla molekuł zakwalifikowanych jako AIEE.

Ostatecznie należy zwrócić uwagę na jeszcze jedną istotną charakterystykę wszystkich z podanych powyżej związków. W przypadku zastosowania akceptora o relatywnie dużej sile wyciągania elektronów, zauważalne jest, że emisja fluorescencji jest przesunięta w kierunku fali podczerwonych. Obserwacja ta może być traktowana jako wstępne potwierdzenie hipotezy dotyczącej wpływie wyboru grupy elektronoakceptorowej na położenie spektralne emisji, aczkolwiek bardziej szczegółowe badania na ten temat znajdują się w rozdziale siódmym.

7. Weryfikacja hipotez badawczych

W tej części doktoratu zostały opisane badania własne dotyczące generacji akcji laserowej (wzbudzanej jedno- i dwufotonowo) oraz fotoizomeryzacji z wykorzystaniem barwników typu D- π -A. Rozdział ten ma na celu weryfikację poszczególnych hipotez badawczych postawionych na początku niniejszej rozprawy doktorskiej. Występujące w tej sekcji podrozdziały zostały podzielone na pomniejsze sekcje każdorazowo zawierające krótki wstęp wprowadzający do tematyki badawczej, wyniki oraz ich dyskusję. Na koniec zaproponowano potencjalne zastosowania badanych związków wraz z ogólnymi perspektywami do dalszych badań.

7.1. Jednofotonowo wzbudzana emisja laserowa

Analiza wszystkich założeń badawczych pozwala zauważyć, że główny nurt badań był poświęcony w mniejszym bądź większym stopniu generacji światła laserowego w chromoforach organicznych. W konsekwencji, pierwszy z podrozdziałów niniejszej sekcji poświęcono opisowi emisji laserowej wzbudzanej jednofotonowo uzyskanej za pomocą barwników typu D- π -A. W tym celu przeprowadzono pomiary dla wszystkich związków furanowych wykorzystywanych w tej rozprawie (rozdział 5.1) przy użyciu układu eksperymentalnego omówionego w dziale 5.4.1. Tym samym poniższe badania odnoszą się bezpośrednio do dwóch głównych hipotez badawczych, które zostały poniżej przypomniane wraz z uzasadnieniem doboru konkretnego/ych barwnika/ów do analizowanego zagadnienia:

i) Proces agregacji barwników AIE/AIEE może być wykorzystany do projektowania materiałów laserowych o zadanych właściwościach spektroskopowych/optycznych;

Do weryfikacji pierwszej hipotezy należało wybrać odpowiedni związek organiczny, który powinien spełniać kilka wymogów. Mianowicie, konieczne jest, aby wykazywał on znaczące wzmocnienie intensywności emisji w stanie zagregowanym oraz żeby charakteryzował się relatywnie wysokim molowym współczynnikiem absorpcji (jest to istotny parametr, gdyż mówi o zdolności molekuly do pochłaniania światła). Ponadto, sama wydajność kwantowa emisji w

proszku winna mieć stosunkowo dużą wartość. Z tego względu do poniższych badań wybrano metoksową pochodną TCF, tj. 2,4,6-OMn-TCF, gdyż wszystkie wspomniane w sekcji 6.1 właściwości optyczne zgadzały się z powyżej wymienionymi warunkami. Związek ten nie jest komercyjnie dostępny, a informacje dotyczące jego syntezy oraz właściwości zostały opisane w podrozdziale 5.1. Wyniki dotyczące tej części badań zostały zaprezentowane w sekcjach 7.1.1 oraz 7.1.2.1.

ii) Podstawienie molekuł odpowiednio silnym akceptorem pozwala na uzyskanie akcji laserowej w okolicach bliskich podczerwieni (w zakresie okna biologicznego).

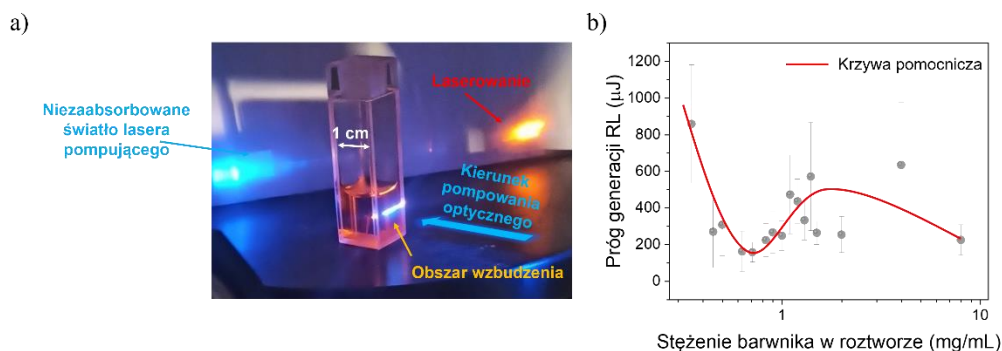
W trakcie realizacji badań nad generacją akcji laserowej dla związków opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej trudno byłoby pominąć ich potencjalnego zastosowania w dziedzinach biologii oraz medycyny. Barwniki te bowiem są zdolne do emisji światła w zakresie podczerwonym, w pobliżu pierwszego okna biologicznego (650–900 nm ¹²⁴), co opisano w rozdziale 6 dotyczącym podstawowych badań spektroskopowych. Bazując na otrzymanych rezultatach można spodziewać się, że emisja laserowa również będzie silnie przesunięta w stronę podczerwieni stąd też podjęto się weryfikacji poniższej hipotezy badawczej: Do powyższego celu wytypowano: benzyloksowe pochodne TCF ze względu na wyjątkowo silną grupę akceptorową jaką jest TCF; Karbazolowe pochodne furanów które różniły się między sobą rodzajem akceptora, (aczkolwiek należy tu podkreślić, że każdy z trzech akceptorów w tej grupie barwników jest uważany za stosunkowo silny); Oraz benzyloksowe pochodne furanów. Ostatnie z nich, podobnie do karbazolowych pochodnych furanów, zawierały niezmienną grupę donorową, a różniły się od siebie ugrupowaniem akceptorowym. Odmienność między tymi dwiema kategoriami barwników polegała na tym, że w przypadku benzyloksowych pochodnych furanów, rozpatrywane były również grupy akceptorowe z relatywnie słabą zdolnością do wyciągania elektronów (jak przykładowo TOF). Taki zabieg pozwolił na kompleksowe badania dotyczące nie tylko możliwości generacji światła laserowego w zakresie podczerwonym, ale samej zdolności do jej przesunięcia. Wyniki dotyczące tej części badań zostały zaprezentowane w sekcjach 7.1.2.2-7.2.2.4.

Cały rozdział zamyka dyskusja wszystkich wyników oraz perspektywy do dalszych badań.

7.1.1. Jednofotonowo wzbudzana emisja laserowa w roztworze

Początkowo, sporządzono roztwory 2,4,6-OMe-TCF poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości barwnika w THF, a następnie tak przygotowaną mieszaninę umieszczono na 60 min w łaźni ultradźwiękowej Emmi-20HC w temperaturze 70 °C. Uzyskane stężenia były następujące: 0,10; 0,20; 0,35; 0,45; 0,50; 0,63; 0,71; 0,83; 0,90; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,5; 2,0; 4,0 oraz 8,0 mg/ml. Wybrane zakresy stężeń zostały dobrane w taki sposób, aby móc sprawdzić wpływ agregacji/kryształizacji na wzmocnienie światła poprzez proces emisji wymuszonej. Sam THF został wytypowany do tych badań na takiej samej zasadzie co w przypadku podstawowej charakterystyki spektroskopowej, tj. poprzez wzgląd na swoją umiarkowaną polarność i możliwość mieszania się z wodą, stanowiącą nierozpuszczalnik dla badanego barwnika.

Początkowo, aby uzyskać emisję laserową, dobrano odpowiednią długość fali wzbudzenia generowanej przez laser pompujący, zgodną z maksimum absorpcji barwnika (~ 477 nm). Następnie należało wytypować optymalną domieszkę związku do dalszych badań (czyli taką dla której próg generacji akcji laserowej jest stosunkowo niski), co zostało uczynione poprzez zmierzenie możliwości do generacji światła laserowego dla wszystkich z podanych roztworów (**Rys. 36 a**). Emisja ta mogła być osiągana dla próbek posiadających stężenie barwnika równe lub wyższe niż 0,35 mg/ml i została zlokalizowana przy ~ 595 nm (FWHM = 20 nm). W celu zachowania przejrzystości niniejszego doktoratu na **Rys. 36 b**) zaprezentowane zostały tylko wartości progów generacji akcji laserowej w funkcji stężenia dla wspomnianych roztworów. Ze względu na wysokie prawdopodobieństwo występowania agregatów w wybranych stężeniach, które mogą być odpowiedzialne za tworzenie się losowego sprzężenia zwrotnego^{159,160}, wygenerowane widmo emisji laserowej przypisano koherentnemu typowi laserowania randomicznego^{45,50}.

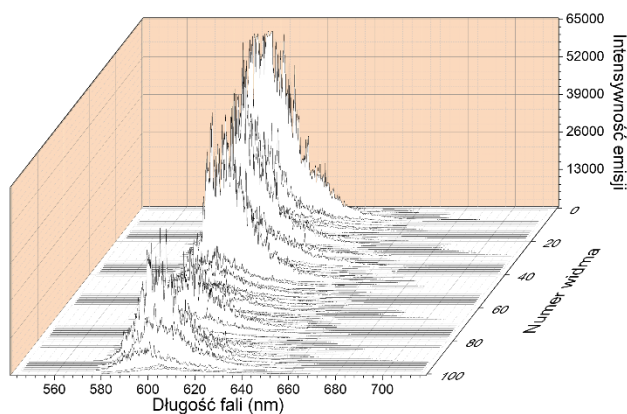


Rysunek 36. Fotografia przedstawiająca laserowanie uzyskane dla roztworu związku 2,4,6-OMe-TCF/THF a) oraz zależność progu generacji RL od stężenia barwnika w roztworze b).

Ze względu na sposób powstawania emisji laserowej, otrzymane widma posiadały dość chaotyczną charakterystykę (**Rys. 37**). Tym samym, do dalszej analizy przyjęto wartości uśrednione po 15 impulsach dla danej energii pompowania i wyznaczono wartości progowe RL metodą Li-Lo. Z powodu wspomnianego chaotycznego zachowania emisji wymuszonej wyznaczone progi posiadały stosunkowo duże wartości odchyłeń standardowych (**Rys 36 b**)). Porównanie warunków progowych dla zbadanych roztworów z zakresu stężeń 0,35 mg/ml – 8 mg/ml pozwoliło na oszacowanie najniższej wartości progu mieszczącego się pomiędzy 0,5 mg/ml a 1 mg/ml. Z tego względu granica przesycalności dla tego układu została wstępnie ustalona na ok 1 – 1,1 mg/ml. Dodatkowo, zauważono, że dla roztworów o stężeniu większym niż 1,5 mg/ml obecność agregatów w roztworze widoczna była gołym okiem. Ponadto, dla silnie

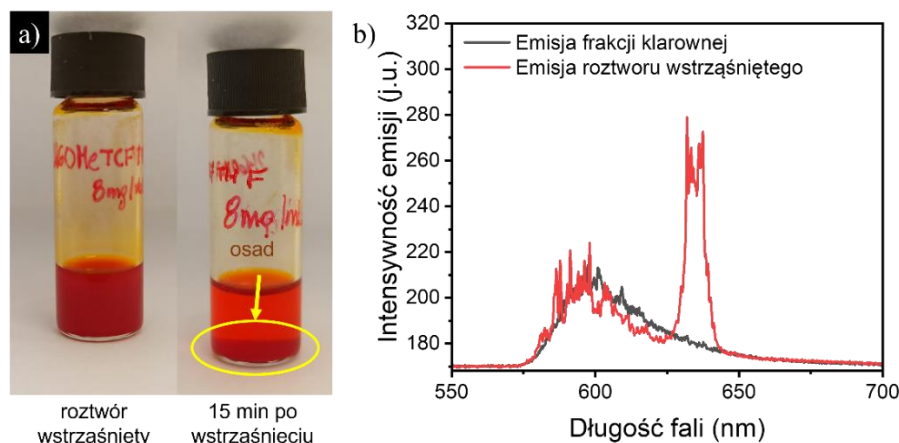
przesyconego roztworu o stężeniu 8 mg/ml wykonano dwa niezależne pomiary generacji światła laserowego – jedno dla kuwety z agregatami i/lub wytrąceniami, które zdążyły ulec sedymentacji, oraz dla kuwety

z roztworem wstrząśniętym. Co interesujące, dla roztworu



Rysunek 37. Wykres kaskadowy obrazujący różnice w intensywności uzyskanego RL dla 100 różnych widm laserowych. Pomiar wykonany dla roztworu 0.9 mg/ml 2,4,6-OMe-TCF/THF.

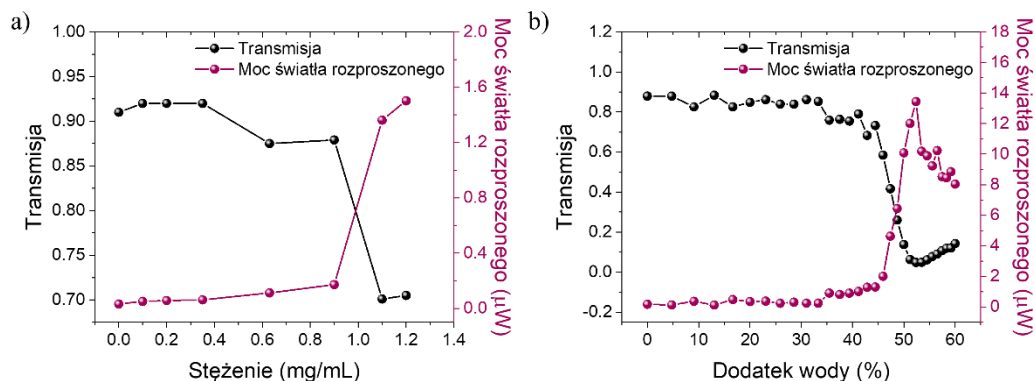
po wstrząśnięciu widmo emisji laserowej posiadało dwa pasma emisyjne zlokalizowane przy ~ 595 nm oraz 635 nm, podczas gdy dla roztworu po sedymentacji, wzbudzanego powyżej osadu, tylko jedno (~ 595 nm) (**Rys. 38**).



Rysunek 38. Różnica w klarowności a) oraz profilu wzmocnienia b) dla wstrząśniętego oraz przesyconego roztworu 2,4,6-OMe-TCF/THF o stężeniu 8 mg/ml z wyraźnie widocznym osadem.

Aby potwierdzić wyniki dotyczące wspomnianej granicy przesycalności 2,4,6-OMe-TCF/THF, zmierzono transmisję światła w badanych próbkach. Pomiar wykonano przy użyciu lasera He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm), jednocześnie rejestrując intensywność światła rozproszonego pod kątem prostym względem kierunku propagacji wiązki przechodzącej przez roztwór. Wybrana długość fali światła lasera znajduje się poza granicą absorpcji związku 2,4,6-OMe-TCF, co pozwoliło uniknąć strat w energii światła próbkującego w wyniku absorpcji promieniowania. Wyniki tego eksperymentu pozwoliły na dokładniejszy wgląd w proces wytrącania agregatów. Na **Rys. 39**, przedstawiającym wyniki powyższych badań, widać, że transmisja dla stężeń do 0,35 mg/ml jest prawie stała i wynosi około 92% (spadek poniżej 100% jest spowodowany refleksami od ścianek kuwety). Po przekroczeniu stężenia 0,35 mg/ml transmisja spadała do 86% (jest to stężenie progowe, przy którym można było osiągnąć laserowanie dla roztworów tego związku). Kolejny znaczny spadek transmisji następuje po przekroczeniu stężenia 0,9 mg/ml (76% dla stężenia 1,1 mg/ml oraz 1,2 mg/ml). Analiza rozpraszania pokazuje, że moc światła rozproszonego rośnie quasi-linowo aż do stężenia 0,9 mg/ml, z bardzo płytkim przegięciem przy 0,35 mg/ml. Po przekroczeniu stężenia 0,9 mg/ml obserwuje się nagły wzrost światła

rozproszonego (z 300 nW do 1,5 μ W), co jest związane z postępującą w roztworze agregacją. Wyniki te potwierdzają, a dokładnie uszczegóławiają, że stężenie, przy którym następuje przesylenie roztworu, znajduje się pomiędzy 0,9 a 1,1 mg/ml.

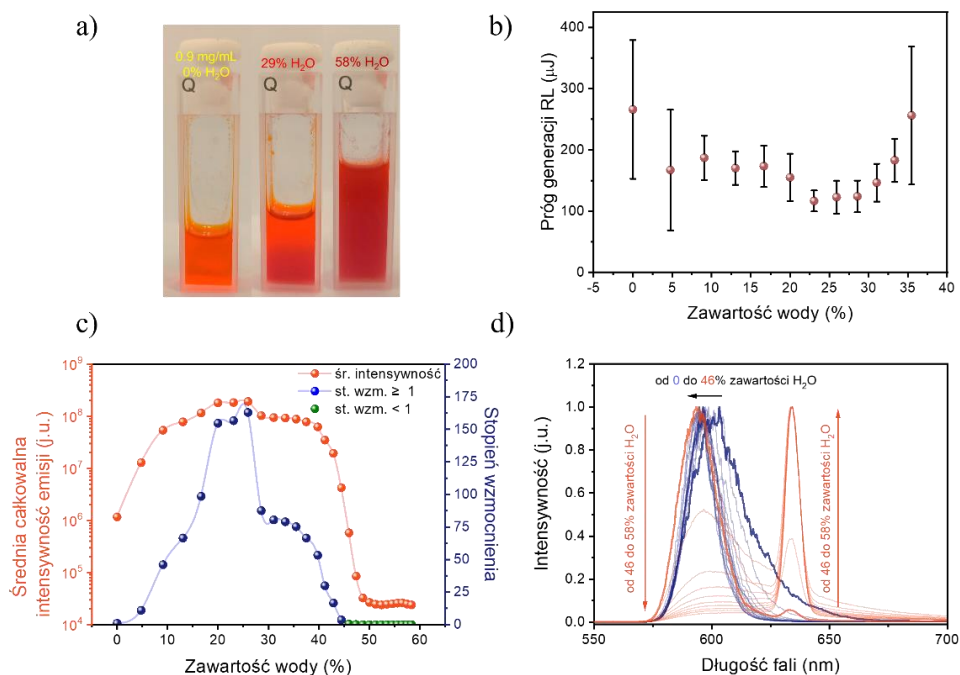


Rysunek 39. Transmisja światła oraz moc światła rozproszonego mierzona w funkcji stężenia 2,4,6-OMe-TCF a) oraz dla różnej zawartości wody dla roztworu 0,9 mg/ml.

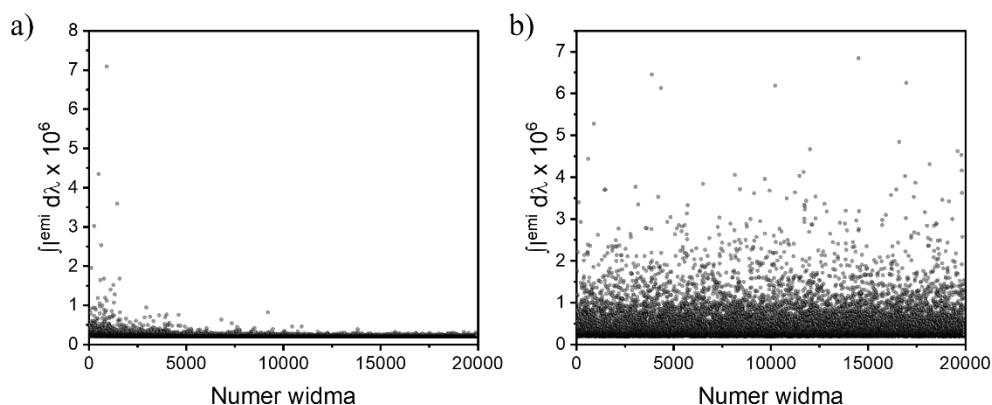
Kontynuując, do badań nad wpływem zjawiska AIE na emisję światła laserowego wytypowano stężenie barwnika na poziomie 0,9 mg/ml z tego względu, że znajdowało się ono blisko granicy przesylenia jak również próg generacji akcji laserowej był stosunkowo niski ($\sim 270 \mu\text{J}/\sim 52 \text{ kW}$). Następnie do kuwety spektrofлуorymetrycznej wprowadzono 1 ml roztworu o wspomnianym stężeniu, kolejno dodając do niego po 50 μl wody oraz każdorazowo mierząc próg generacji akcji laserowej aż do uzyskania całkowitego dodatku wody (f_w) w roztworze na poziomie 58%. Pomiary akcji laserowej dla większego dodatku wody nie były możliwe przez zbyt dużą mętność roztworu, która uniemożliwiała odpowiednią propagację światła w kuwecie. Wszystkie roztwory zbadane były w identycznych warunkach środowiskowych, przy tempie mieszania na poziomie 1000 obrotów na minutę oraz obszarze wzbudzenia w formie paska o szerokości ok. 6,5 mm. Początkowy roztwór ($f_w = 0\%$) był koloru pomarańczowego, zaś wymuszenie agregacji poprzez dodatek wody spowodowało jego zmętnienie i zmianę na kolor czerwony (**Rys. 40 a**). Należy też zwrócić uwagę, że zwiększające się stężenie wody w badanym roztworze skutkowało obniżeniem progów generacji akcji laserowej, który wynosił najmniej dla $f_w = 23,1 \%$ i był równy 116 μJ . Po przekroczeniu tej wartości, parametr ten ulegał zwiększeniu aż do wartości 256 μJ dla $f_w = 35,5 \%$ (**Rys. 40 b**).

Dalsza część badań polegała na wyznaczeniu tzw. stopnia wzmocnienia, który zdefiniowano jako iloraz całki intensywności mierzonej dla uśrednionego widma emisji przy konkretnym dodatku wody do uśrednionej emisji laserowej otrzymanej z próbki bez dodatku wody (**Rys. 40 c**). Niemniej jednak, ze względu na to, że w warunkach dodatku wody chaotyczne zachowanie się RL dla roztworu stawało się jeszcze bardziej widoczne, zdecydowano, że seria pomiarowa w tym przypadku będzie się składała z uśrednienia 600 widm (dla stałej wartości energii pompowania równej $\sim 285 \mu\text{J}$). Pozwoliło to na dokładniejsze zmierzenie zależności czasowych powstawania emisji laserowej w funkcji f_w oraz wykreślenie zależności średniej całki z intensywności emisji dla każdego roztworu z przedziału f_w od 0% do 58%. Wyznaczony uśredniony stopień wzmocnienia posiadał maksymalną wartość równą około 170 dla dodatku wody na poziomie 25,9%, jednakże bez uśrednienia wartość ta mogła wahać się od 17 aż do 544 w zależności od tego, który impuls w całej statystyce był rozważany. Interesującym wydaje się również fakt, że w momencie przekroczenia 44,4% objętościowego dodatku wody, stopień wzmocnienia spadał do wartości poniżej 1. Było to spowodowane pojawieniem się drugiego pasma emisji lasera obecnego przy długości fali $\sim 634 \text{ nm}$. Co ciekawe, do osiągnięcia $f_w = 46\%$ obserwowano lekkie przesunięcie maksimum emisji laserowej w kierunku fal krótszych, zaś od $f_w > 46\%$ następował spadek intensywności tego pasma ($\sim 595 \text{ nm}$) względem wzrostu drugiego położonego przy $\sim 634 \text{ nm}$ (**Rys. 40 d**).

Ostatecznie zdecydowano się również na pomiary porównujące fotostabilność 0,9 mg/ml roztworów 2,4,6-OMe-TCF/THF bez dodatku wody (**Rys. 41 a**) oraz z 400 μL wody ($f_w = 28,6\%$) (**Rys. 41 b**). Należy zwrócić uwagę, że w przypadku roztworu z dodatkiem nierozpuszczalnika nie zaobserwowano efektu fotobłaknięcia, nawet po 20 000 zarejestrowanych impulsów.



Rysunek 40. Fotografia przedstawiająca zmiany w kolorze oraz klarowności roztworu 0,9 mg/ml 2,4,6-OMe-TCF/THF dla różnego dodatku wody a); Średnia całkowita intensywność emisji oraz stopień wzmacnienia w funkcji dodatku wody b); Wpływ różnego dodatku wody na położenie spektralne widma RL c); Zależność progu generacji RL w funkcji dodatku wody d).



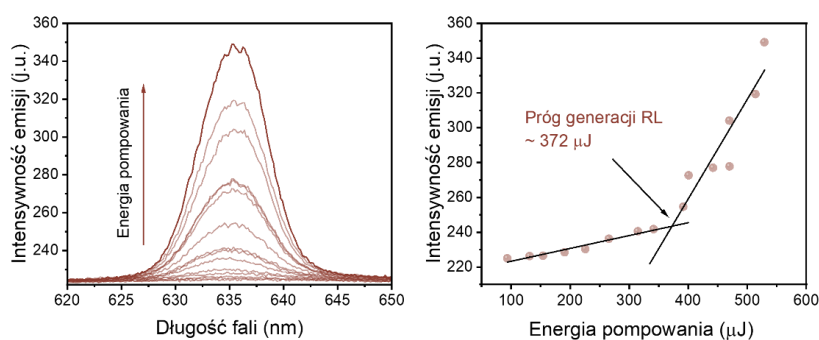
Rysunek 41. Badania fotostabilności roztworu 2,4,6-OMe-TCF/THF bez dodatku wody a) oraz z $f_w = 28,6\%$ b).

7.1.2. Jednofotonowo wzbudzana emisja laserowa w ciele stałym

7.1.2.1. Emisja laserowa dla metoksowej pochodnej TCF

Ze względu na obiecujące wyniki badań dotyczących obecności drugiego pasma laserowego, związanego ze wzrostem stopnia agregacji barwnika 2,4,6-OMe-TCF, postanowiono zbadać możliwość otrzymania RL bezpośrednio

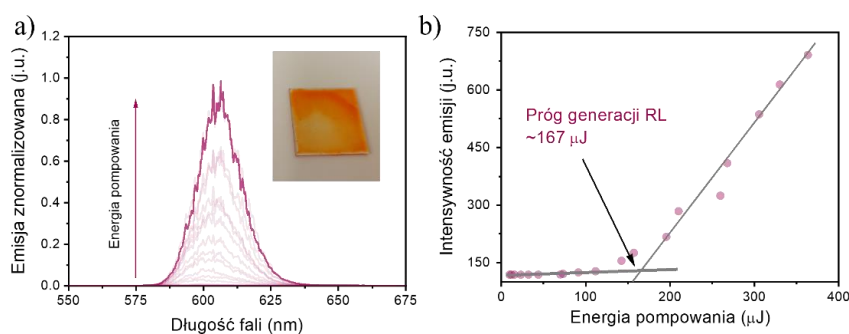
z proszku (**Rys. 42**). Profil wzmocnienia próbki sproszkowanej był znacząco przesunięty ku czerwieni w porównaniu z tym zmierzonym dla próbek ciekłych $\leq 1,5$ mg/ml. Jego maksimum zostało zlokalizowane przy ~ 637 nm a sam próg RL wyniósł $9,4$ mJ/cm² ($1,9 \times 10^3$ kW/cm²).



Rysunek 42. Ewolucja widma emisji laserowej w funkcji zwiększającej się energii pompowania. Wstawka pokazuje fotografię mikroskopową proszku a); Próg generacji akcji laserowej b).

W celu dalszej weryfikacji użyteczności barwnika 2,4,6-OMe-TCF do wytwarzania materiałów laserowych wykonano również pomiary dla 2% cienkiej warstwy polimerowej utworzonej z PMMA, której generalny opis przygotowania znajduje się w sekcji 5.2. Grubość warstwy została określona jako $5,26$ μ m, za pomocą uśrednienia pięciu niezależnych pomiarów wykonanych za pomocą profilometru DeKTaK3.

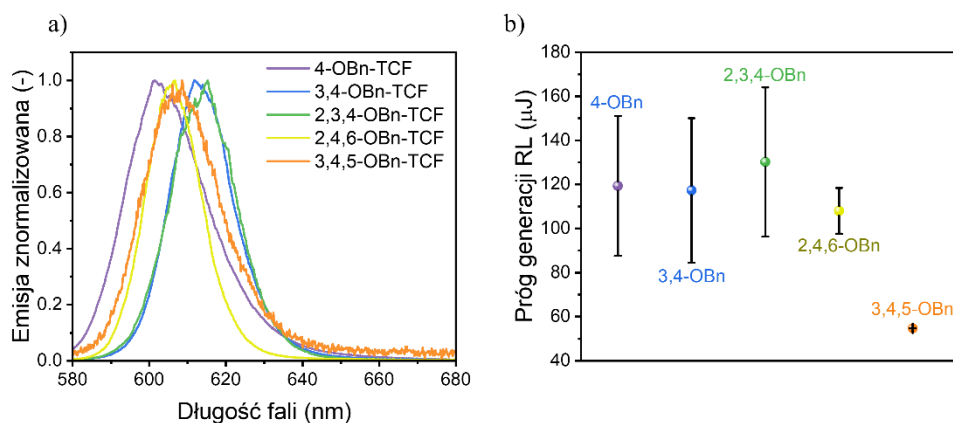
Dla wspomnianego układu udało się wyznaczyć próg generacji akcji laserowej, który był równy $15,9$ mJ/cm² ($3,2 \times 10^3$ kW/cm²). Sama akcja laserowa możliwa była do zaobserwowania na widmie w przedziale od ok. 590 do 620 nm z szerokością połówkową profilu wzmocnienia FWHM ≈ 15 nm (**Rys. 43**).



Rysunek 43. Ewolucja widma emisji laserowej wraz ze zwiększającą się energią pompowania. Wstawka pokazuje fotografię przygotowanej cienkiej warstwy polimerowej a); próg generacji akcji laserowej dla warstwy polimerowej b).

7.1.2.2. Emisja laserowa dla benzyloksowych pochodnych TCF

W przypadku cienkich warstw polimerowych wykonanych dla benzyloksowych pochodnych TCF, z powodzeniem potwierdzono dla wszystkich z nich możliwość generacji światła laserowego wzbudzanego jednofotonowo z maksimami zlokalizowanymi w okolicach 600 nm. Związek 2,3,4-OBn-TCF charakteryzował się najbardziej przesuniętą ku czerwieni emisją, znajdującą się w pobliżu ~ 622 nm, przy wartości progu generacji $130 \pm 34 \mu\text{J}$. Barwnik 3,4-OBn-TCF generował światło przy ok 613 nm (z progiem $117 \pm 33 \mu\text{J}$), co było drugą najbardziej skierowaną w kierunku niższych energii emisją. Pozostałe trzy związki, tj. 4-OBn-TCF; 2,4,6-OBn-TCF oraz 3,4,5-OBn-TCF emitowały w bardzo zbliżonych długościach fali, odpowiednio 602 nm ($119 \pm 32 \mu\text{J}$), 606 nm ($108 \pm 10 \mu\text{J}$) oraz 605 nm ($55 \pm 7,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{J}$). Na **Rys. 44** przedstawiono położenie spektralne widm emisji laserowej wraz z grafiką, na której zostały sumarycznie pokazane wartości wszystkich progów. Choć na wspomnianym rysunku widma emisji laserowej niektórych barwników (np. 4-OBn-TCF czy 3,4-OBn-TCF) nie charakteryzują się obecnością modów laserowych typowych dla koherentnego typu transportu światła, przypisano im mimo wszystko taki rodzaj sprzężenia zwrotnego. Brak modów jest w głównej mierze spowodowany „wygładzeniem”, gdyż **Rys. 44** przedstawia uśrednione wartości RL z 15 impulsów (każdorazowo zarejestrowane dla energii pompowania ok $\sim 200 \mu\text{J}$).



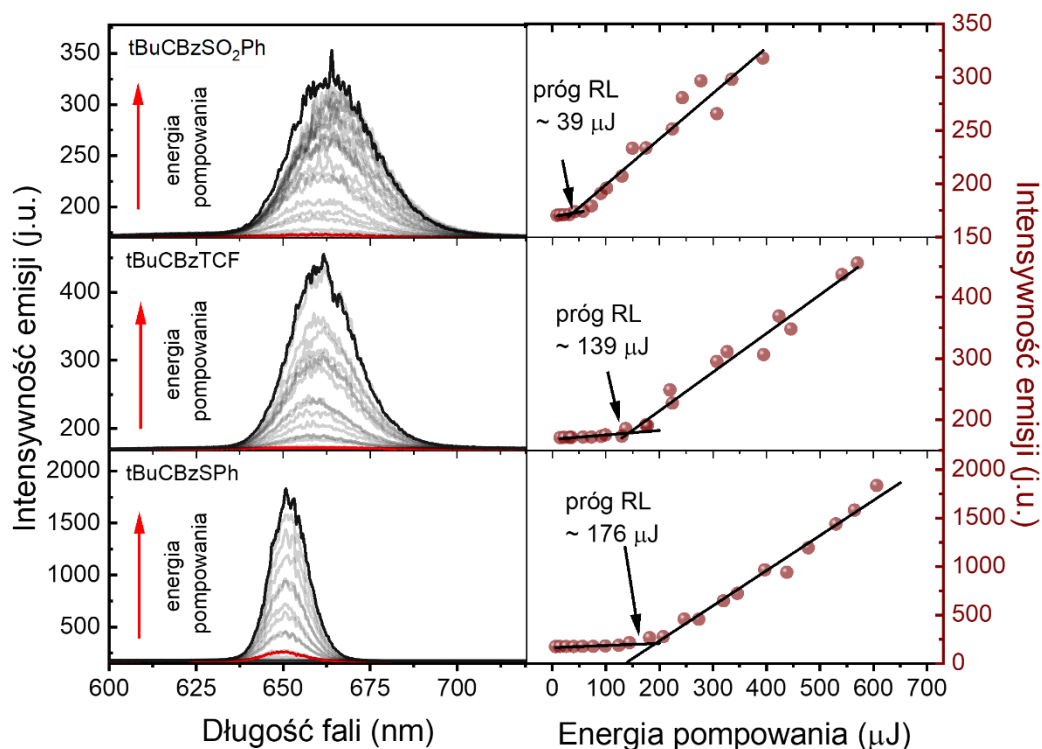
Rysunek 44. Położenie spektralne widma emisji laserowej a) wraz z progami ich generacji b) wyznaczone dla benzyloksowych pochodnych TCF.

7.1.2.3. Emisja laserowa dla karbazolowych pochodnych furanów

Kolejno, w celu uzyskania akcji laserowej bezpośrednio w zakresie podczerwieni wytypowano trzy związki chemiczne będące karbazolowymi pochodnymi furanów. Przypominając, barwniki te posiadały taką samą grupę donorową, zaś część akceptorową stanowiły trzy różne, aczkolwiek relatywnie silne grupy elektronoakceptorowe, a różnice w ich budowie zostały przedstawione na **Rys. 19** w części 5.1. Stałe Hammeta kolejno dla podstawników CN, SO₂Ph i SPh wynoszą: $\sigma_{\text{CN}}=0,66$ ¹⁶¹, $\sigma_{\text{SO}_2\text{Ph}}=0,68$ ¹⁶² oraz $\sigma_{\text{SPh}}=0,19$ ¹⁶³. Co ważne, zauważalne jest znaczące przesunięcie RL związków bazujących na karbazolu w stosunku do barwników benzyloksowych. Z tego względu, warto w tym miejscu wtrącić, że sama grupa karbazolowa posiada płaską strukturę, co może dodatkowo zwiększać stopień sprzężenia pomiędzy donorem a akceptorem, polepszając zdolność do transportu elektronów wewnątrz molekuly^{164,165}. W poniższych badaniach wykorzystywano ~ 2% próbki polimerowe wykonane zgodnie z preparatyką otrzymywania warstw w sekcji 5.2. Grubości tak otrzymanych próbek zostały zmierzone za pomocą profilometru DeKTaK3, uśredniając pięć pomiarów wykonanych w różnych miejscach na próbce. Grubości próbek wyniosły 1,2 μm dla tBuCbzSO₂Ph; 3,7 μm dla tBuCbzSPh oraz 0,9 μm dla tBuCbzZTCF.

Emisja laserowa charakteryzowała się wąskimi oraz wysokimi modami laserowymi, pojawiającymi się losowo po przekroczeniu wartości progów generacji akcji laserowej. Występowanie modów laserowych związane zatem było z koherentnym typem sprzężenia zwrotnego.

Maksimum położenia profilu wzmocnienia zostało zlokalizowane kolejno przy ok. 665 nm (dla związków tBuCbzSO₂Ph oraz tBuCbzTCF) oraz 655 nm dla tBuCbzSPh. Szerokości połówkowe pasm fluorescencyjnych zmniejszyły się odpowiednio dla każdego barwnika, kolejno 126 do 28,5 nm dla tBuCbzSO₂Ph, 136 do 22,0 nm dla tBuCbzTCF oraz 114 do 12,6 nm dla tBuCbzSPh. Najniższe progi emisji laserowej zostały otrzymane dla tBuCbzSO₂Ph i wynosiły 39 μJ, zaś dla barwnika tBuCbzSPh wartość tego parametru wynosiła 179 μJ, z kolei dla tBuCbzTCF uzyskano wartość 139 μJ. Uzyskane widma emisji wymuszonej zostały przedstawione wraz z wartościami progowymi na **Rys. 45**.



Rysunek 45. Emisja laserowa (po lewej) wraz z wyznaczonymi progami generacji (po prawej) dla pochodnych karbazolowych.

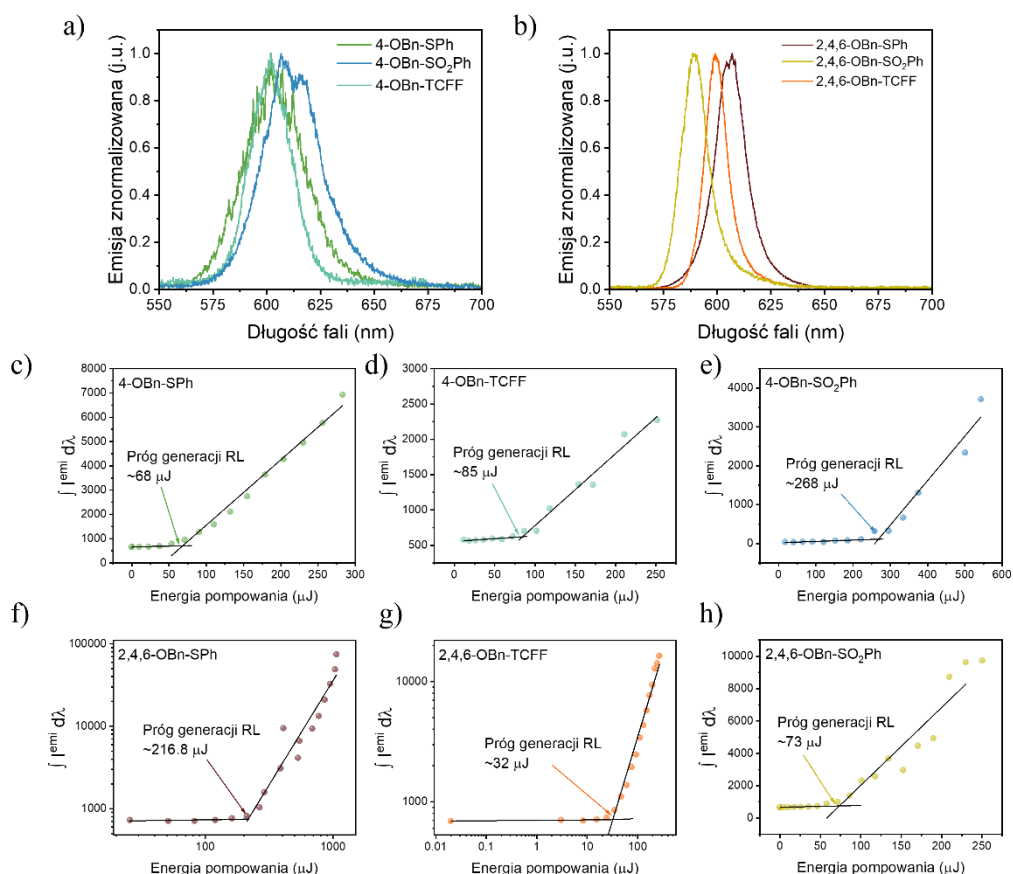
7.1.2.4. Emisja laserowa dla benzyloksowych pochodnych furanów

Ostatecznie, tak jak zostało to opisane we wprowadzeniu do niniejszego rozdziału, do potwierdzenia, iż dobór odpowiedniej grupy elektronoakceptorowej ma znaczenie w kontekście przesunięcia widma emisji laserowej w kierunku fal podczerwonych, wybrano benzyloksowe pochodne furanów (barwniki te zostały kompleksowo omówione w sekcji 5.1). Wytworzone zgodnie z metodologią z sekcji 5.2 próbki polimerowe zawierały ok 2% barwnika względem suchej masy polimeru. Poprzez wzgląd na dużą ilość próbek, grubości warstw polimerowych (wyliczonych jako uśrednienie pięciu pomiarów wykonanych za pomocą profilometru DeK TaK3) zostały wyjątkowo pokazane w **Tabeli 9**.

Tabela 9. Położenie spektralne widma emisji laserowej wraz z jej szerokością połówkową (FWHM), progami generacji i ich odchyleniem standardowym oraz grubościami 2% cienkich warstw polimerowych typu barwnik/PMMA.

Związek	λ^{emi} (nm)	FWHM (nm)	Próg generacji akcji laserowej (μJ)	Grubość warstw polimerowych (μm)
4-OBn-TOF	-----	nd-----		2,3
2,4,6-OBn-TOF	-----	nd-----		33,1
4-OBn-TOFT	-----	nd-----		5,8
2,4,6-OBn-TOFT	-----	nd-----		7,5
4-OBn-SPh	605	34	68 ± 10	24,8
2,4,6-OBn-SPh	603	17	217 ± 159	19,0
4-OBn-SO ₂ Ph	613	35	268 ± 85	14,8
2,4,6-OBn-SO ₂ Ph	590	15	73 ± 25	25,1
4-OBn-TCFF	603	27	85 ± 20	35,9
2,4,6-OBn-TCFF	600	13	32 ± 10	55,7

Przed omówieniem wyników, należy przede wszystkim zwrócić uwagę, że nie udało się uzyskać akcji laserowej w matrycy polimerowej dla molekuł podstawionych stosunkowo słabszymi grupami wyciągającymi elektrony, jakimi były TOF oraz TOFT. W pozostałych przypadkach otrzymana emisja wymuszona była koloru żółto-pomarańczowego z maksimum mieszczącym się przy ok. 590 – 613 nm. Zmierzone związki posiadały charakterystyczne zawężenie się widma z wartością FWHM mieszczącą się w przedziale od 13 nm do 35 nm. Najniższą wartością progu generacji akcji laserowej wykazywał się związek 2,4,6-OBn-TCFF osiągając $32 \pm 10 \mu\text{J}$, podczas gdy dla związku 4-OBn-SO₂Ph wartość progu została oszacowana na $268 \pm 85 \mu\text{J}$. Wartości progów zostały przedstawione na **Rys. 46** oraz w **Tabeli 9**.



Rysunek 46. Położenie spektralne widm emisji laserowej dla pozostałych pochodnych furanowych podstawionych ugrupowaniem 4-OBn a) oraz 2,4,6-OBn b); progi generacji akcji laserowej dla 4-OBn-SPh c); 4-OBn-TCFF d); 4-OBn-SO₂Ph e); 2,4,6-OBn-SPh f); 2,4,6-OBn-TCFF g); 2,4,6-OBn-SO₂Ph.

7.1.3. Dyskusja nad wynikami emisji laserowej wzbudzonej jednofotonowo

Wpływ zjawiska AIE na generację światła laserowego

Prezentowane wyniki dotyczące związku 2,4,6-OMe-TCF potwierdzają, że jest on zdolny do generacji światła laserowego zarówno w ciele stałym (matrycy polimerowej oraz bezpośrednio z proszku), jak i w roztworach o szerokim zakresie stężeń. W przypadku tych ostatnich tworzenie się dimerów, trimerów itd. może zaczynać się co prawda już przy stężeniach znacznie niższych niż ok 1 mg/ml, które stanowiło granicę przesylenia dla badanej molekuly, aczkolwiek odpowiednie wzmocnienie i sprzężenie zwrotne dla tego barwnika jest możliwe dopiero dla roztworów $C \geq 0,35$ mg/ml. Oszacowanie wspomnianej granicy przesylenia zostało dodatkowo potwierdzone również przez pomiary transmisji i rozpraszania.

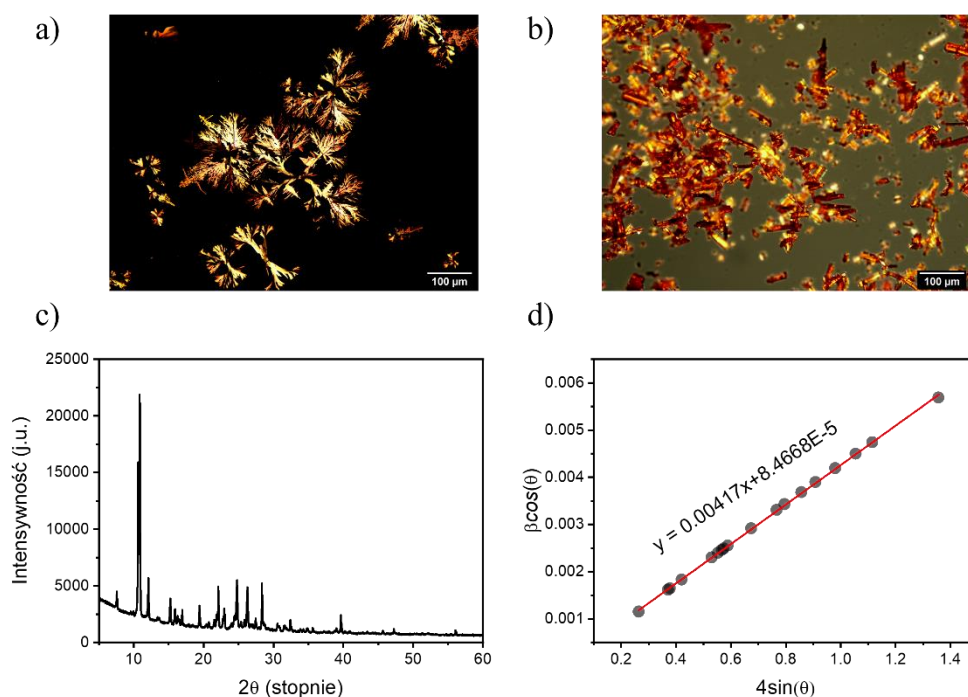
W przypadku pomiarów wpływu agregacji na parametry RL, dodanie wody nie tylko zwiększało intensywność samej emisji laserowej, lecz także powodowało fluktuacje w jej intensywności, prowadząc do lokalnego podniesienia sygnału od 17 do 544 razy, przy 170-krotnym średnim wzmocnieniu (dla $C \sim 0,9$ mg/ml). Gdy roztwór osiągnął charakterystyczny udział wody ($\sim 46\%$) zaczynał się proces krystalizacji, który manifestował się pojawieniem drugiego pasma laserowego przesuniętego w kierunku podczerwieni (~ 635 nm). Jednocześnie narastanie drugiego pasma prowadziło do ogólnego spadku intensywności pierwotnej emisji (~ 595 nm), aż do jej całkowitego wygaszenia przy 58% dodatku. Nie należy tu również zaniechać oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wody i THF, które mogą również mieć wpływ na krystalizację. Oddziaływania te bezpośrednio wynikają z różnic w polarności tych związków (współczynniki polarności P to kolejno $P = 10,2$ dla wody i $P = 4,0$ dla THF ¹⁶⁶) ¹⁶⁷. W literaturze opisano przypadki, w których to oddziaływania woda-THF są preferowane nad oddziaływaniami przykładowo rozpuszczalnik-polimer, co w konsekwencji powoduje obniżenie rozpuszczalności danego związku w takiej mieszaninie ¹⁶⁸.

Wracając do wniosku dotyczącego procesu krystalizacji – przede wszystkim wynikał on ze wstępnego porównania powyższych wyników badań z RL w funkcji dodatku wody wraz z RL uzyskanym dla przesyconego stężenia barwnika 2,4,6-OMe-TCF w roztworze THF (8 mg/ml) oraz emisją laserową z proszku. Rezultaty wskazywały, że emisja wymuszona o maksimum ~ 595 nm może być przypisana do pojedynczej molekuly usztywnionej przez agregację, podczas gdy pasmo ~ 635 nm jest najprawdopodobniej związane z emisją z kryształów. Niemniej jednak, aby ostatecznie potwierdzić powyższą spekulację, zdecydowano się na analizę zdjęć mikroskopowych (Olympus BX60) oraz badania nad dyfrakcją rentgenowską na proszku (*j.ang.* X-Ray Diffraction, XRD). Należy tutaj wtrącić, że cała analiza XRD została wykonana przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii (PORT). Zarówno zdjęcia mikroskopowe jak i pomiary XRD wykazały, że badany proszek (posiadający RL w okolicach ~ 637 nm) posiada strukturę mikrokryształiczną. Wyniki tych badań przedstawiono na **Rys. 47**.

Dzięki wykreśleniu zależności szerokości pików w funkcji kąta 2θ i dopasowaniu wyników za pomocą funkcji Williamsona-Halla (**Rys. 47 d**) możliwe było również wyznaczenie średniego rozmiaru ziaren (D)¹⁶⁹:

$$FWHM \cdot \cos(\theta) = \varepsilon(4 \sin(\theta)) + \frac{k\lambda}{D}, \quad (7.1)$$

gdzie: θ jest kątem, przy którym następowało rozproszenie dla danego pików, k jest współczynnikiem kształtu (0,68-2,08), ε jest miarą odkształcenia, a $\lambda = 1,39225$ nm. Ze względu na polikrystaliczność próbki przyjęte zostały graniczne wartości współczynnika kształtu, co pozwoliło nie tylko na ostateczne oszacowanie rozmiaru kryształów znajdujących się w proszku (11,1 – 34,2 μm) ale również potwierdziło przyjętą teorię.



Rysunek 47. Zdjęcia mikroskopowe obrazujące próbkę polimerową a) oraz proszek b) barwnika 2,4,6-OMe-TCF. Spektrum dyfrakcyjne zmierzone dla proszku c) oraz odpowiadający mu wykres Williamsona-Halla d).

Wpływ ugrupowania akceptorowego w układach typu D- π -A na położenie spektralne widma emisji laserowej

Wpływ siły grupy akceptorowej na położenie spektralne był już zauważalny podczas pomiarów fluorescencji, toteż uzyskane wyniki RL były zgodne z oczekiwaniami. Tak naprawdę wszystkie z badanych związków charakteryzowały się emisją laserową zlokalizowaną przy ok 600 – 650 nm, co stanowiło swoistego

rodzaju wstępne potwierdzenie, iż pochodne furanowe są zdolne do emisji światła w zakresie bliskiej podczerwieni. Natomiast, na wyjątkową uwagę zasługuje fakt, że w przypadku badań nad benzyloksowymi pochodnymi furanów nie udało się uzyskać akcji laserowej dla akceptorów o słabszej sile wyciągania elektronów (TOF, TOFT). Sugeruje to, iż mimo iż pochodne furanów można uznać za wręcz idealnych kandydatów do uzyskania RL w zakresie NIR, nie należy też ignorować faktu samej siły sprzężenia między częścią „D”, a „A”. Zaskoczeniem również nie wydaje się, iż w przypadku wszystkich związków randomiczny charakter emisji jest prawdopodobnie wynikiem wzmocnionego rozpraszania światła związanego z obecnością agregatów bądź nieregularności warstw, typowych dla metody wylewania z kropli, jakim zostały wykonane próbki użyte do badań ⁵⁷.

Sama randomiczna emisja laserowa wydaje się być jednak zjawiskiem o wiele bardziej skomplikowanym i przez to nie dającym się w łatwy sposób przewidzieć. Przykładowo, jeżeli pochylimy się nad benzyloksowymi pochodnymi TCF, przynajmniej w teorii, spodziewanym jest, że zwiększenie ilości grup -OBn w części donorowej molekuly powinno również wpływać na przesunięcie się emisji w kierunku NIR. Częściowo znajduje to potwierdzenie w analizowanych wynikach, gdyż 4-OBn-TCF prezentuje najbardziej skierowaną w stronę niebieskiego światła emisję laserową. Niemniej jednak, na zbliżonym zakresie spektralnym z 2,3,4-OBn-TCF znajduje się barwnik 3,4-OBn-TCF. Tym samym pozostałe molekuly jak 2,4,6-OBn-TCF czy 3,4,5-OBn-TCF mimo większej ilości grup benzyloksowych prezentują RL przesuniętą w kierunku UV w porównaniu do wspomnianego 3,4-OBn-TCF. Trudno jest jednoznacznie stwierdzić skąd powyższy brak zależności wynika, ale nie bez wpływu wydają się specyficzne oddziaływania jakie mogą mieć miejsce pomiędzy barwnikiem a polimerem bądź obecność samych zawaad sterycznych. Niezależnie od tego, podkreślić należy, że jest to teoria, którą należałoby potwierdzić przeprowadzając bardziej usystematyzowane badania.

Rozważając same progi generacji RL, należy przede wszystkim zwrócić uwagę na trzy barwniki, mianowicie 2,4,6-OBn-TCFF, tBuCBzSO₂Ph, oraz 3,4,5-OBn-TCF prezentujące progi generacji RL na poziomie, kolejno, $32 \pm 10 \mu\text{J}$; $39 \pm 20 \mu\text{J}$ i $55 \pm 7,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{J}$, co stanowi rezultaty wyróżniające się na tle innych molekuł. Trzeba w tym miejscu podkreślić, że mimo iż przedstawione powyżej progi

prezentują wręcz ultraniskie wartości, wciąż istnieje możliwość dalszej ich optymalizacji chociażby pod względem użytego stężenia bądź zmiany polimeru w badanych warstwach.

W przypadku benzyloksowych pochodnych furanów zauważalna jest na pierwszy rzut oka różnica w widmach laserowych otrzymanych dla związków podstawionych 2,4,6-OBn oraz 4-OBn. Ze względu na to, że związek 4-OBn posiada tylko jedną grupę -OBn podstawioną przy pierścieniu aromatycznym, zaś 2,4,6-OBn – trzy, ma ona teoretycznie słabszą zdolność donorową, wpływającą tym samym na końcową siłę sprzężenia. Obserwowana jest z tego względu relacja, w której zazwyczaj barwniki (SO₂Ph oraz TCFF) podstawione pojedynczym ugrupowaniem benzyloksowym posiadają wyższy próg generacji niż te podstawione trzema grupami -OBn. Niemniej jednak, jak zostało wspomniane w akapicie powyżej, nie jest zależność trywialna i może wynikać z wielu innych parametrów, co jest widoczne przykładowo dla próbek z akceptorem SPh, w których pochodna 4-OBn posiadała warunek progowy na poziomie ~ 68 μJ, a 2,4,6-OBn ~ 216 μJ. Zauważalny jest za to niewątpliwy wpływ ugrupowania 2,4,6-OBn na szerokość połówkową otrzymywanego pasma laserowego, gdyż wynosi ona praktycznie połowę wartości szerokości połówkowej emisji w stosunku do związku z jednym podstawnikiem -OBn. Jednakże na obecnym etapie badań nie jest możliwe jednoznaczne stwierdzenie czy obserwacja ta wynika z wolniejszej konwersji wewnętrznej w stanie podstawowym, czy też z ograniczonej możliwości propagacji światła związanej z grubością polimeru.

Ostatecznie, dla karbazolowych pochodnych furanów postanowiono rozszerzyć badania nad zdolnością do emisji o możliwość uzyskania elektroluminescencji. Wybór barwników był podyktowany z obecnością grupy karbazolowej znanej z dobrej stabilności termicznej, wysokiej energii stanów trypletowych oraz efektywnego transportu dziur¹⁵⁴. W tym celu nawiązano współpracę z grupą Prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak oraz Prof. dr hab. Sebastiana Maćkowskiego, a wyniki z tych badań zostały opublikowane w ramach badań do niniejszego doktoratu¹⁷⁰. Dzięki ich uprzejmości udało się uzyskać warstwy aktywne złożone ze wspomnianych barwników, które następnie zostały wykorzystane w badaniach nad diodami typu OLED. W przypadku wytworzenia OLEDów dla związków tBuCBzSO₂Ph i tBuCBzSPh domieszkowanie struktury warstwy aktywnej 15%

proceeds to nearly identical action as in the case of dye films in pure form. Additionally for the compounds $\text{tBuCBzSO}_2\text{Ph}$ and tBuCBzTCF it is possible to shift emission in the direction of the first biological window not only through the use of a strong acceptor, which are both of these groups (SO_2Ph and TCF), but also with the help of an increased amount of dye. For tBuCBzSPh it is also possible to obtain electroluminescence $> 650\text{ nm}$, but the decision is more difficult due to the weaker electronic acceptor properties of the $-\text{SPh}$ group. The studies agree with the observation of random laser operation, which took place in the near-infrared range and was characterized by thresholds ranging from 39 to $176\text{ }\mu\text{J}$. As can be seen, control over the spectral position and emission efficiency can depend not only on the choice of electronic acceptor groups, but also on the degree of aggregation.

Summing up the discussion on RL excited by single photons, small-molecule organic compounds being derivatives of furan and characterized by a molecular structure of the $\text{D}-\pi-\text{A}$ type, can not only influence the increase in the intensity of the laser light through the use of the AIE phenomenon, but they can also be suitable for both fluorescence, laser emission and electroluminescence in the near-infrared range.

7.1.4. Wnioski z badań oraz dalsze perspektywy organicznych laserów wzbudzanych jednofotonowo

The above studies show that the parameters of the laser action, as well as the properties of the organic electroluminescent diodes, can be tailored not only by the appropriate choice of acceptor, but also by the amount of the dye. The obtained ranges of wavelengths for both laser emission and electroluminescence are required for the development of, for example, new organic pulse oximeters or for the stimulation of gene expression responsible for slowing down the aging process¹⁷¹. Relatively low generation thresholds, as in the case of $2,4,6\text{-OBn-TCFF}$, $\text{tBuCBzSO}_2\text{Ph}$ or $3,4,5\text{-OBn-TCF}$, may find at least some application in all kinds of micro-lasers¹⁷², not mentioning the possibility of pumping these compounds with low-power, pulsed DPSS (*J. ang.* Diode-Pumped Solid-State

laser). Prawdopodobnie mogłyby być one także wykorzystane jako elementy zintegrowanych urządzeń OLED w postaci elektrycznie pompowanego organicznego lasera półprzewodnikowego ¹⁷¹.

Materiały organiczne, mimo ogromnej ilości zalet wymienianych wielokrotnie w tej tezie doktorskiej, posiadają jedną znaczącą wadę – z reguły nie tworzą stabilnych systemów. Zastosowanie związków AIE może skutecznie znieść te ograniczenia. W przypadku badań nad fotodegradacją w roztworze, możemy rozpatrywać ten układ jako swoistego rodzaju rezerwuar agregatów. Dzięki czemu możliwe jest ciągle wyłanianie się nowych emiterów, bez wpływu na ogólną fotostabilność. Z drugiej strony, odpowiedni dobór siły ICT, w szczególności za pomocą grup akceptorowych oraz donorowych, wydaje się krytyczny w możliwości przestrajania położeniem spektralnym widma emisji. W połączeniu ze zjawiskiem AIE, daje to możliwość otrzymania elektroluminescencji oraz akcji laserowej w zakresie podczerwonym, w tym blisko pierwszego okna biologicznego.

Oprócz fizykochemicznych korzyści barwniki AIE, a w szczególności generowana za ich pomocą akcja laserowa, mogą również znaleźć szereg ciekawych zastosowań. Na przykład w diagnostyce medycznej i bioobrazowaniu, gdzie selektywne znakowanie różnego rodzaju organelli komórkowych może być w szczególności przydatne przy odróżnianiu tkanek zdrowych od zmienionych na skutek procesów chorobotwórczych ⁴⁹. W fotonice z kolei, lasery o niskiej koherencji przestrzennej mogą stanowić znakomite źródła światła dla generacji procesów optyki nieliniowej, gdzie w łatwy sposób, dzięki braku występowania spekli, możliwe jest pozbycie się problemu filamentacji wiązki ¹⁷³. Ta sama cecha może czynić z takich laserów pożądane źródła pompowania optycznego dla innych laserowych ośrodków aktywnych, zapewniając jednorodne przestrzennie wzmocnienie. Ostatecznie wykorzystanie różnych stosunków intensywności pasma związanego z laserowaniem z małych agregatów/usztywnionych molekuł do pasma emisyjnego kryształów może być korzystne z punktu widzenia tworzenia różnego rodzaju szyfrów o kontrolowanej statystyce ³⁸. Podsumowując, tak wyjątkowo szerokie spektrum zastosowań niewątpliwie zasługuje na uwagę, gdyż jest to istotna właściwość przy opracowaniu nowatorskich oraz zaawansowanych materiałów funkcjonalnych.

7.2. Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa w ciele stałym

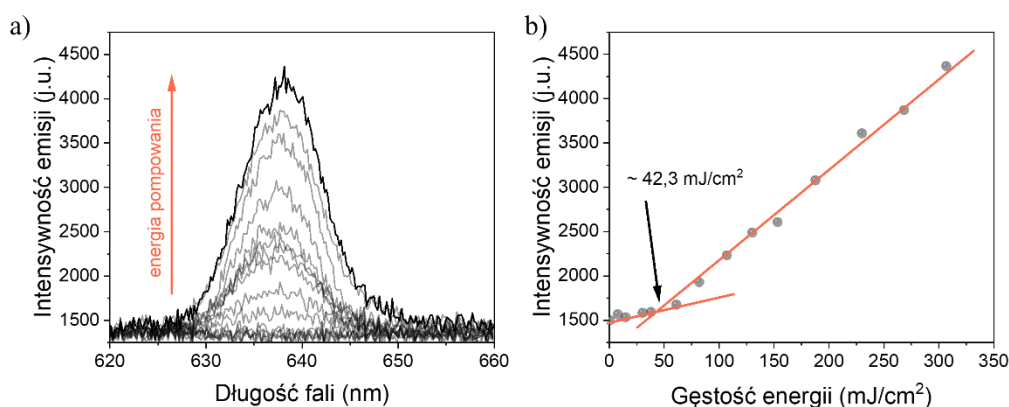
Ze względu na interesujące wyniki dotyczące wpływu AIE na emisję laserową wzbudzaną jednofotonowo, zasadne stało się rozszerzenie analiz o laserowanie inicjowane wzbudzeniem dwufotonowym. Toteż, w następującym rozdziale znajdują pogłębione rozważania dotyczące hipotezy o pozytywnym wpływie agregacji związków AIE na możliwość wytwarzania wydajnych materiałów laserowych, poszerzone o dwa pytania badawcze, mianowicie: *Czy związki typu AIE/AIEE mogą stanowić podstawę materiałów laserowych wzbudzanych dwufotonowo?* oraz *Czy procedura zwiększania stężenia związków AIE/AIEE może stanowić podstawę wytwarzania materiałów laserowych wzbudzanych dwufotonowo?*

Zdolność do laserowania wzbudzanego dwufotonowo w związkach organicznych jest zjawiskiem stosunkowo rzadkim i nie dającym się w łatwy sposób przewidzieć, gdy znany jest tylko ogólny wzór molekuly, którą wybrano do badań. Z tego względu poniżej zostały przedstawione wyniki badań nad związkami, które (na moment pisanie rozprawy doktorskiej) udało się przebadac, tj. dla metoksowej pochodnej TCF, benzyloksowych pochodnych TCF oraz części z benzyloksowych pochodnych furanów. Ponadto, należy dodać, że układ eksperymentalny potrzebny do badań nad 2PEL był przystosowany tylko do pomiarów cienkich warstw polimerowych (**Rys. 22**, sekcja 5.4.2), stąd poniższy rozdział nie zawiera analizy możliwości uzyskanie 2PEL w roztworach.

7.2.1. Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa dla metoksowej pochodnej TCF

Pomiary dla tego związku zostały wykonane dzięki uprzejmości grupy z Uniwersytetu Warszawskiego (kierowanej przez Dra. hab. Piotra Fitę). Zastosowana do generacji 2PEL warstwa polimerowa wykonana za pomocą 2,4,6-OMe-TCF została przygotowana w taki sam sposób jak warstwa opisana w podrozdziale 7.2.1.2. W przypadku wspomnianego barwnika udało się zarejestrować widmo 2PEL przy długości fali ok 638 nm, charakteryzująca się wartością FWHM = 10 nm, co potwierdza, że otrzymana emisja związana była z akcją laserową, a nie emisją spontaniczną. Próg generacji wyniósł 42,3 mJ/cm² (385 GW/cm²), co jest wartością porównywalną do podobnych

małocząsteczkowych związków organicznych. Wyniki pokazujące spektroskopowe położenie 2PEL wraz z progiem zostały przedstawione na **Rys. 48**.

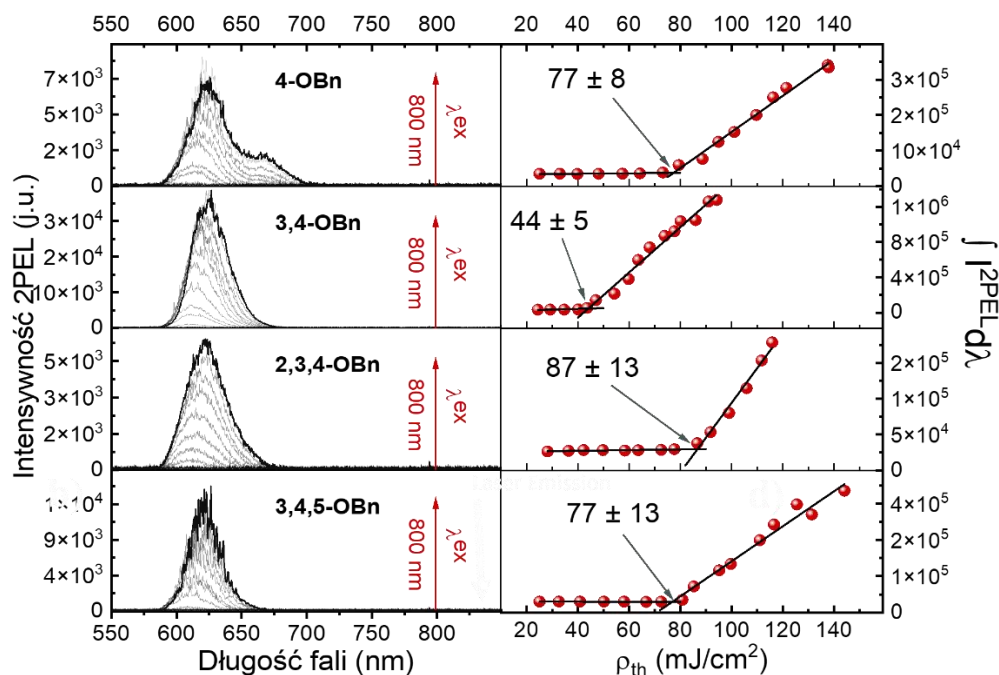


Rysunek 48. Położenie spektralne widma 2PEL a) oraz próg generacji b) dla cienkiej warstwy polimerowej 2,4,6-OMe-TCF.

7.2.2. Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa dla benzyloksowych pochodnych TCF

W przypadku benzyloksowych pochodnych TCF, udało się uzyskać 2PEL dla prawie wszystkich związków w układzie gość-gospodarz zawierającym 10% barwnika / 10% polimeru (wyjątkiem był związek 2,4,6-OBn-TCF). Cienkie warstwy polimerowe zostały wykonane zgodnie z procedurą opisaną w dziale 5.2, a ich grubości, oszacowane jako średnia arytmetyczna z pięciu niezależnych pomiarów wykonanych profilometrem DeKTak3, wynosiły odpowiednio: 4-OBn-TCF: 16,4 μm ; 3,4-OBn-TCF: 17,1 μm ; 2,3,4-OBn-TCF: 11,9 μm oraz 3,4,5-OBn-TCF: 16,7 μm .

Jeśli chodzi o resztę molekuł, ciekawym był fakt, że tylko dla 4-OBn-TCF zarejestrowano 2PEL złożone z dwóch częściowo nakładających się pasm emisyjnych znajdujących się odpowiednio przy ~ 620 nm oraz ~ 675 nm (próg 77 ± 13 mJ/cm²). Dla pozostałych trzech związków obecne było tylko jedno, główne pasmo emisyjne, mieszczące się przy ~ 620 nm. Najniższym progiem charakteryzował się związek 3,4-OBn-TCF prezentujący wartość 44 ± 5 mJ/cm², natomiast dla związków 2,3,4-OBn-TCF oraz 3,4,5-OBn-TCF wynosił odpowiednio około 87 ± 13 mJ/cm² oraz 77 ± 13 mJ/cm². Widma 2PEL wraz z progami generacji 2PEL zostały przedstawione na **Rys. 49**.

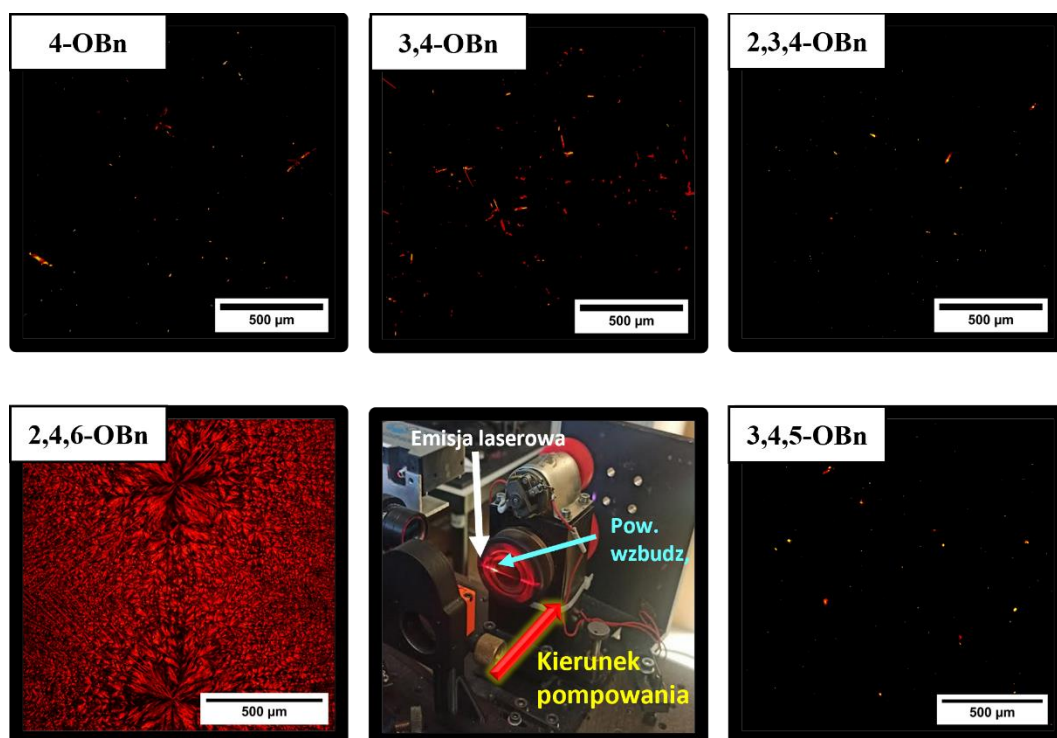


Rysunek 49. Położenie spektralne 2PEL (na lewo) wraz z wartościami progów generacji 2PEL (na prawo) dla związków 4-OBn-TCF, 3,4-OBn-TCF, 2,3,4-OBn-TCF oraz 3,4,5-OBn-TCF dla 7,5% stężenia barwnika w stosunku do suchej masy polimeru. ρ_{th} przedstawia wartość progowej energii na jednostkę powierzchni.

Jak wspomniano, dla jednej molekuly (2,4,6-OBn-TCF) w układzie 10% gość/10% gospodarz nie udało się zaobserwować emisji laserowej wzbudzonej dwufotonowo. Aby dogłębnie zbadać czym mogło to być spowodowane przebadano morfologię próbek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Olympus BX60, dzięki któremu można było zauważyć wyraźną krystalizację próbki barwnika 2,4,6-OBn-TCF. Reszta związków charakteryzowała się zbliżoną morfologią cienkich warstw polimerowych, w których zaobserwowano znaczącą liczbę agregatów bądź i/lub mikro-/nanoagregatów (**Rys. 50**).

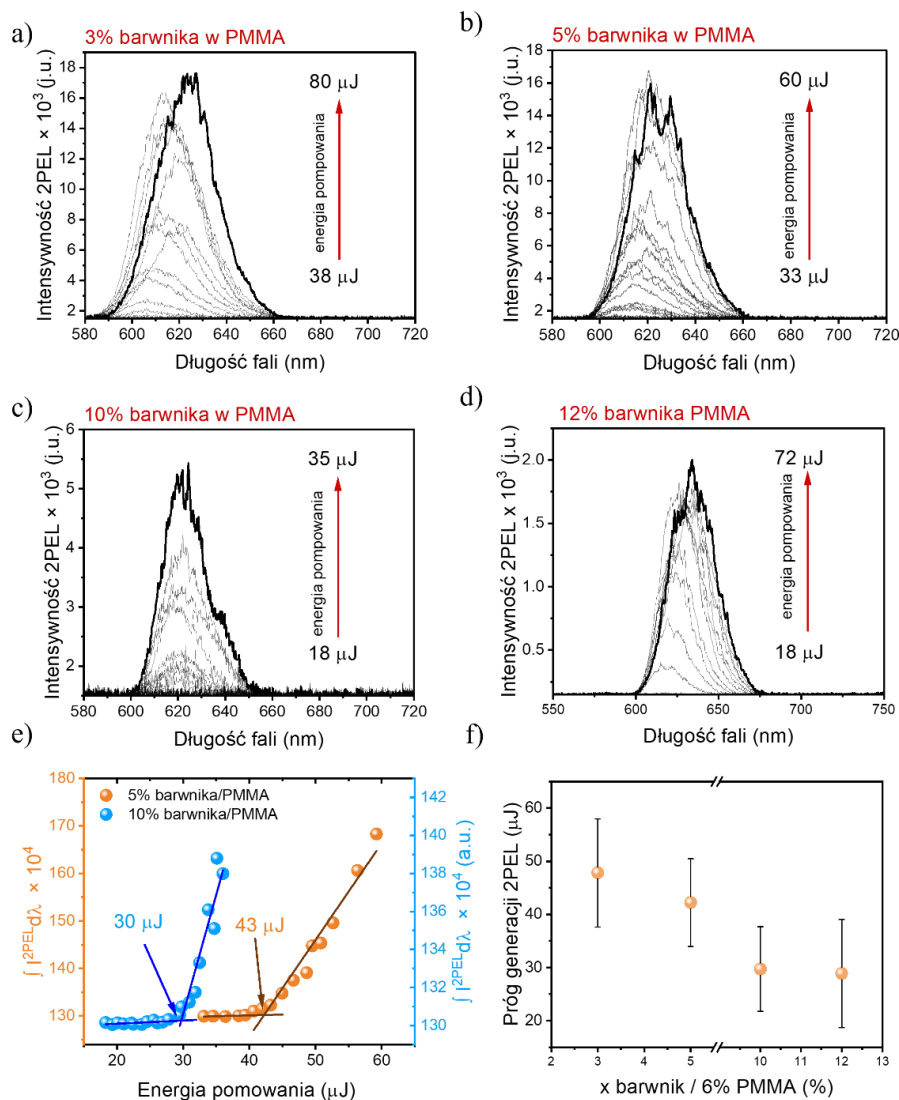
Aby zapobiec wspomnianej krystalizacji 2,4,6-OBn-TCF, zmniejszono stężenie wyjściowe polimeru z jakiego były wykonywane próbki z 10% do 6%, a następnie przygotowano warstwy ze stosunkiem barwnika do suchej masy polimeru na poziomie 1%, 3%, 5%, 10% oraz 12%. Warstwy te również były przygotowane zgodnie z procedurą z sekcji 5.2, aczkolwiek tym razem ich grubość została zmierzona dzięki uprzejmości Dra. hab. Piotra Fity za pomocą cyfrowego mikrometru o rozdzielczości 1 μm jako średnia arytmetyczna z pięciu pomiarów wykonanych w różnych miejscach próbki i przedstawiona. Grubości tych warstw

wyniosły kolejno: 1%: 29,8 μm ; 3%: 14,8 μm ; 5%: 12,4 μm ; 10%: 8,2 μm oraz 12%: 10,2 μm . Z podanych stężeń tylko dla 1% warstwy polimerowej nie otrzymano 2PEL (**Rys. 51**). W pozostałych próbkach można było zauważyć, że nie tylko da się uzyskać 2PEL ale wręcz istnieje zależność pomiędzy wartością progu generacji dwufotonowowzbudzonej akcji laserowej od całościowej ilości związku w warstwie w następujący sposób: wraz ze wzrostem stężenia związku w matrycy obniżała się energia pompowania jaka musiała zostać wygenerowana przez laser, aby otrzymać emisję laserową (**Tab. 10** oraz **Rys. 51 e-f**).

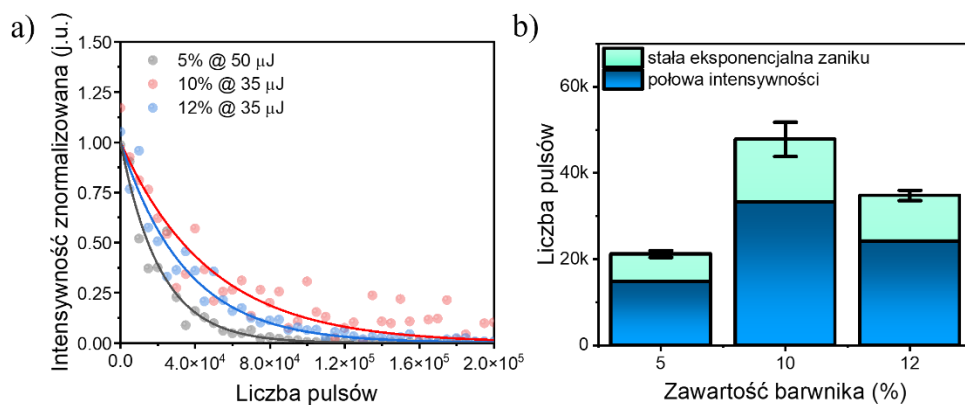


Rysunek 50. Zdjęcia mikroskopowe przedstawiające cienkie warstwy polimerowe wykonane dla wszystkich pochodnych benzyloksowych wraz z fotografią i opisem układu.

Dla części warstw polimerowych 2,4,6-OBn-TCF został też określony wpływ liczby impulsów lasera pompującego na ogólny proces fotodegradacji. Do tego celu wytypowano tylko próbki 5%, 10% oraz 12%, a wyniki zostały całościowo zestawione na **Rys. 52**. Fotostabilność wybranych warstw polimerowych została zarejestrowana dla impulsów o energii nieznacznie wyższych od obliczonych wartości progowych, tj. próbkę o stężeniu 5% zbadano dla energii 50 μJ , zaś 10% oraz 12% dla 35 μJ . Częstota repetycji lasera wzbudzającego wynosiła $f = 5 \text{ kHz}$.



Rysunek 51. Widma 2PEL otrzymane dla 2,4,6-OBn-TCF 3% a) 5% b); 10% c) oraz 12% d) domieszce barwnika w 6% PMMA; Reprezentacyjne wyznaczenie wartości progów generacji 2PEL dla 5% i 10% próbek 2,4,6-OBn-TCF/PMMA e); zależność progu generacji 2PEL od stężenia barwnika w matrycy f).



Rysunek 52 Wykres słupkowy przedstawiający wartość stałej eksponentialnej zaniku oraz wartości połowy zaniku intensywności zależnych od liczby impulsów lasera pompującego i).

Wyniki wskazują, że zwiększone stężenie barwnika prowadzi do większej fotostabilności układu, aczkolwiek należy tu podkreślić, że w tym wypadku zależność ta nie jest jednoznaczna, ponieważ fotostabilność próbki 12% była nieco niższa niż ta uzyskana dla 10%. Dla warstwy o stężeniu 10% spadek intensywności do 1/e następował po około $48\,000 \pm 4\,000$ impulsach, dla 12% po $35\,000 \pm 2\,000$ impulsach, zaś dla 5% tylko po $21\,000 \pm 1\,000$ impulsach (**Tab. 10**). Uzyskane wyniki wskazują na stosunkowo dobrą odporność na fotodegradację dla 2,4,6-OBn-TCF w porównaniu z innymi barwnikami organicznymi umieszczonymi w matrycach polimerowych ¹⁷⁴.

Tabela 10. Wartości progów generacji oraz parametrów dotyczących fotodegradacji dla związku 2,4,6-OBn-TCF, σ_{th} jest wartością progową energii, przy której występuje 2PEL w μJ , a ρ_{th} w mJ/cm^2 . Częstość repetycji lasera pompującego wynosiła 5 kHz.

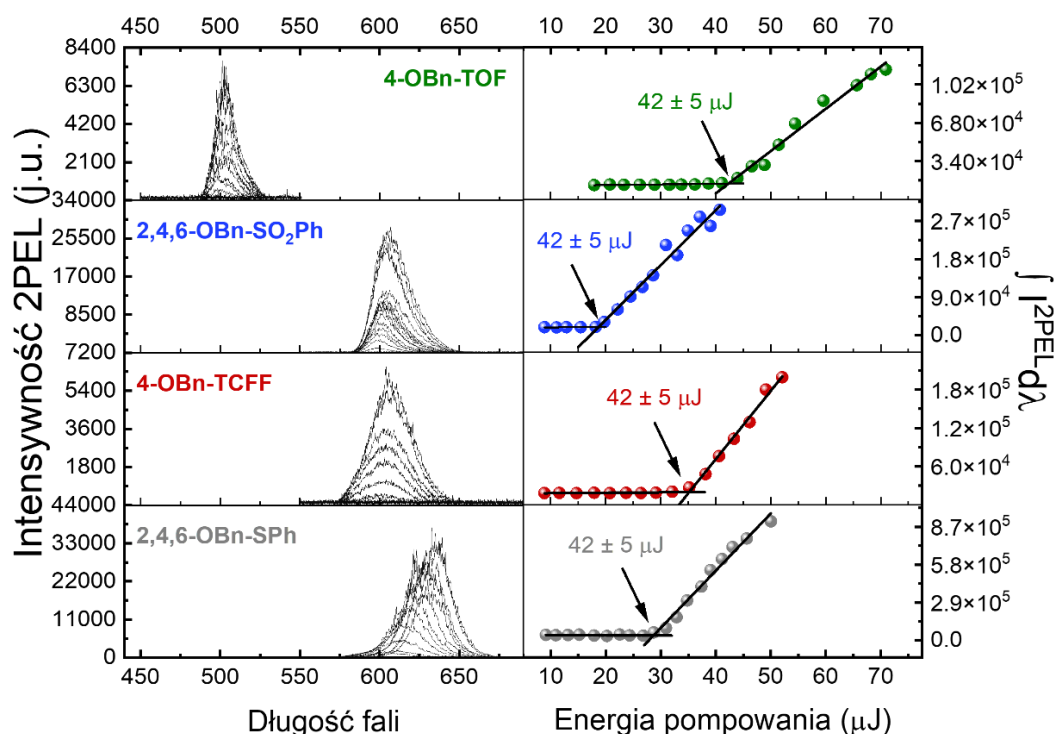
Zawartość barwnika w matrycy	σ_{th} 2PEL (μJ)	ρ_{th} 2PEL (mW)	Próg gęstości energii (mJ/cm^2)*	Próg maksymalnej intensywności (TW/cm^2)**	Fotodegradacja jako spadek typu 1/e (pulsów)***	Fotodegradacja jako 50 procentowy spadek intensywności (pulsów)
1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3	48 ± 10	240 ± 50	128 ± 29	$2,19 \pm 0,46$	n.a.	n.a.
5	43 ± 8	215 ± 40	113 ± 24	$1,96 \pm 0,37$	$21\,200 \pm 810$	14 800
10	30 ± 8	150 ± 40	79 ± 23	$1,37 \pm 0,37$	$47\,800 \pm 4\,000$	33 200
12	29 ± 10	145 ± 50	77 ± 29	$1,32 \pm 0,46$	$34\,800 \pm 1\,200$	24 200

* - Powierzchnia wzbudzenia: $S = 3.75 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$
** - wartość wyznaczona dla impulsu pompującego o gaussowskim rozkładzie $\Delta t = 55 \text{ fs}$ ($0.94 \times (\text{gęstość energii (J)/}\Delta t \text{ (s)})$).
*** Parametr 1/e jest bezpośrednio związany z typem zaniku eksponencjalnego i może zostać wyznaczony bezpośrednio z dopasowania modelu do danych eksperymentalnych.

7.2.3. Dwufotonowo wzbudzana emisja laserowa dla benzyloksowych pochodnych furanów

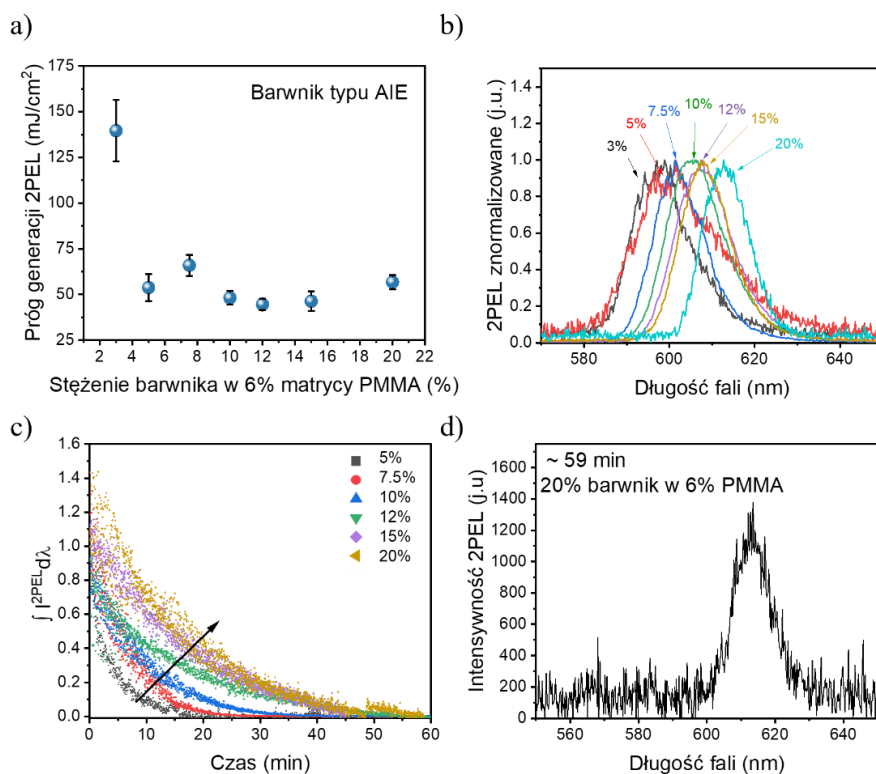
Ostatecznie zdolność do generacji 2PEL została sprawdzona również dla benzyloksowych pochodnych furanowych (**Rys. 53**). W tym celu wytworzono oraz zmierzono cienkie warstwy polimerowe o stężeniu barwnika względem PMMA $\sim 7.5\%$ (preparatyka została ówczśnie omówiona w sekcji 5.2). 2PEL zostało zarejestrowane tylko dla pięciu barwników, tj: 4-OBn-TOF (grubość próbki (d) – $13,6 \mu m$), 2,4,6-OBn-SO₂Ph (d – $4,6 \mu m$), 4-OBn-TCFF (d – $10,9 \mu m$), 2,4,6-OBn-SPh ($11,8 \mu m$) oraz 2,4,6-OBn-TCFF ($16,9 \mu m$). Grubości warstw zostały oszacowane za pomocą średniej arytmetycznej z pięciu pomiarów wykonanych za pomocą profilometru DeKTaK3. Najniższą wartością progu generacji charakteryzowała się próbka domieszkowana związkiem 2,4,6-OBn-SO₂Ph

($19 \pm 3 \mu\text{J}$), zaś największą 4-OBn-TOF ($42 \pm 5 \mu\text{J}$). Interesujący jest fakt uzyskania 2PEL dla związku 4-OBn-TOF. Jest to barwnik, który nie wykazywał zjawiska emisji laserowej wzbudzonej jednofotonowo, potwierdzając tym samym spostrzeżenia P. Prasada, który w swojej pracy wspominał, że generacja laserowania inicjowanego jednofotonowo nie jest gwarancją uzyskania emisji wzbudzonej wielofotonowo ¹⁷⁵.



Rysunek 53. Położenie spektralne widma 2PEL (po lewej) oraz całkowalna intensywność 2PEL ($\int I^{2PEL} d\lambda$) (po prawej) dla czterech związków z grupy pozostałych związków furanowych.

Spośród uzyskanego laserowania 2PEL jeden związek – 2,4,6-OBn-TCFF cechował się wyróżniającą się stabilnością. Z tego względu dla tego barwnika zdecydowano się na rozszerzenie pomiarów o badania nad dodatkowe próbki różniące się między sobą końcową zawartością barwnika względem suchej masy polimeru. Wytworzono warstwy o stężeniu 3% ($d = 7,8 \mu\text{m}$), 5% ($d = 6,1 \mu\text{m}$), 10% ($6,5 \mu\text{m}$), 12% ($5,9 \mu\text{m}$), 15% ($7,0 \mu\text{m}$) oraz 20% ($2,9 \mu\text{m}$), a następnie zmierzono dla nich wartości progowe generacji 2PEL. Tak, jak miało to miejsce w przypadku 2,4,6-OBn-TCF, wartości progów obniżały się sukcesywnie wraz ze zwiększeniem stężenia związku w matrycy polimerowej (**Rys. 54 a**).



Rysunek 54. Zależność $\int I^{2PEL} d\lambda$ w funkcji czasu dla różnego stężenia 2,4,6-OBn-TCFF w matrycy polimerowej a); Wykres przedstawiający wpływ stężenia barwnika w matrycy na wartość progu generacji 2PEL b); widmo 2PEL po ~ 59 min od rozpoczęcia naświetlania próbki ($\rho = 80 \text{ mJ/cm}^2$) c); Wpływ stężenia barwnika na położenie spektralne widma 2PEL.

Podobne zachowanie, ale dla wzbudzenia jednofotonowego, zostało już opisane dla molekuly 2,4,6-OMe-TCF w sekcji 7.1.1 niniejszej rozprawy, co najprawdopodobniej również w tym przypadku mogło być spowodowane wykazywaniem przez 2,4,6-OBn-TCFF zjawiska AIE. Należy tu dodatkowo zwrócić uwagę, że położenie spektralne 2PEL jest przesunięte w kierunku podczerwieni wraz ze zwiększającym się dodatkiem barwnika w matrycy polimerowej (**Rys. 54 b**).

Ze względu na wspomnianą fotostabilność układu, zmierzono również odporność na fotodegradację dla warstw ze stężeniem równym 5% i większym. Wartość ta była graniczna, gdyż, poniżej niej wyznaczenie fotostabilności było niemożliwe z powodu zbyt szybkiej degradacji próbki. Zauważono, że i w tym przypadku zwiększenie zawartości barwnika w próbce powodowało znaczący wzrost odporności na fotodegradację (**Rys. 54 c**). Dla próbki domieszkowanej 20% barwnika obserwowano 2PEL jeszcze po prawie 1 h od rozpoczęcia naświetlania próbki, gdzie moc lasera została ustanowiona na ok. 80 mJ/cm^2 (**Rys. 54 d**) a proces

wzbudzenia odbywał się z częstotliwością repetycji $f = 5$ kHz. Dla tej samej próbki spadek intensywności 2PEL o 50% rejestrowany był po ok. 4 670 000 impulsach laserowych. Dla porównania, dla próbki z domieszką 5% spadek ten był obserwowany po 860 000 impulsów. Co ciekawe, w przypadku badania parametru $1/e$ największą wartość otrzymano dla próbki 12% (6 230 000 impulsów), podczas gdy dla 20% było to tylko ~ 5 880 000 impulsów. Wszystkie parametry zostały podsumowane i przedstawione w **Tab. 11**.

Tabela 11. Wartości progów generacji oraz parametrów dotyczących fotodegradacji dla cienkich warstw polimerowych różniących się między sobą zawartością barwnika w matrycy, σ_{th} jest wartością progową energii, przy której występuje 2PEL w μJ , a ρ_{th} w mJ/cm^2 . Częstota repetycji lasera pompującego wynosiła 5 kHz.

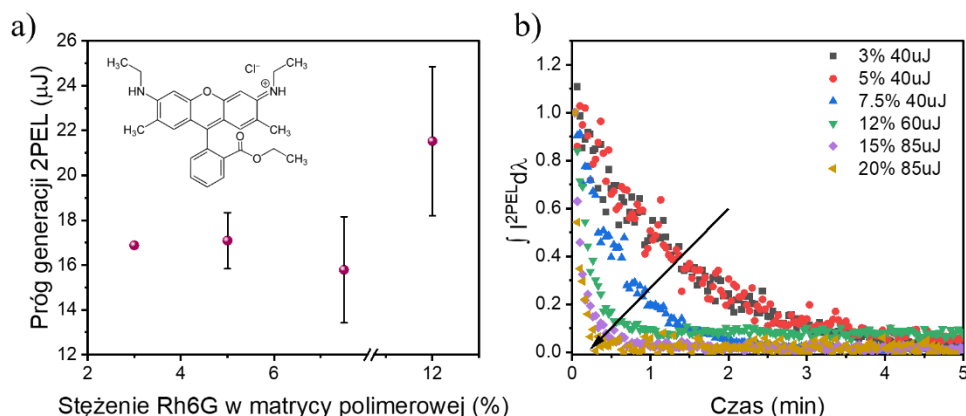
Zawartość barwnika w matrycy	σ_{th} 2PEL (μJ)	ρ_{th} 2PEL (mW)	Próg gęstości energii (mJ/cm^2)*	Próg maksymalnej intensywności (TW/cm^2)**	Fotodegradacja jako spadek typu $1/e$ (milion pulsów)***	Fotodegradacja jako 50% spadek intensywności (milion pulsów)
3	52 ± 6	260 ± 30	139 ± 16	$2,37 \pm 0,27$	n.d.	n.d.
5	20 ± 3	100 ± 15	53 ± 8	$0,91 \pm 0,14$	$1,200 \pm 0,014$	0,860
7,5	25 ± 2	125 ± 10	67 ± 5	$1,14 \pm 0,01$	$1,976 \pm 0,019$	1,362
10	18 ± 1	90 ± 5	48 ± 3	$0,82 \pm 0,01$	$2,997 \pm 0,022$	2,042
12	17 ± 1	85 ± 5	45 ± 3	$0,76 \pm 0,01$	$6,230 \pm 0,108$	2,120
15	17 ± 2	85 ± 10	45 ± 5	$0,76 \pm 0,01$	$6,198 \pm 0,097$	3,796
20	21 ± 2	105 ± 10	56 ± 5	$0,98 \pm 0,01$	$5,889 \pm 0,088$	4,670

* - Powierzchnia wzbudzenia: $S = 3.75 \pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$

** - wartość wyznaczona dla impulsu pompującego o gaussowskim rozkładzie $\Delta t = 55$ fs ($0.94 \times (\text{gęstość energii } (J)/\Delta t (s))$).

*** Parametr $1/e$ jest bezpośrednio związany z typem zaniku eksponencjalnego i może zostać wyznaczony bezpośrednio z dopasowania modelu do danych eksperymentalnych.

Otrzymane wyniki dla 2,4,6-OBn-TCFF zostały porównane z jednym z najbardziej znanych i przebadanych barwników laserowych zdolnych do 2PEL, czyli do Rodaminy 6G (Rh6G). Barwnik ten przede wszystkim jest związkiem typu ACQ, stąd wyznaczenie warunków progowych było możliwe tylko dla stężeń 3%, 5%, 7,5% i 12%. Przy stężeniach 15% i 20% próbka ulegała praktycznie natychmiastowej fotodegradacji. Progi generacji 2PEL były niższe niż odpowiadające cienkim warstwom polimerowym zawierającym 2,4,6-OBn-TCFF i mieściły się w zakresie od $18 \pm 2 \mu J$ (7,5%) do $22 \pm 3 \mu J$ (12%). Jak się spodziewano dla Rh6G wartości progów rosły wraz ze stężeniem barwnika w matrycy, co jest typowe dla tego typu związków (**Rys. 55 a**)).



Rysunek 55. σ_{th} wraz ze wzorem strukturalnym rodaminy a) oraz fotostabilność dla warstwy polimerowej ze zmienną zawartością barwnika Rh6G b).

Wykonano również pomiary fotostabilności dla wymienionych stężeń barwnika Rh6G w 6% PMMA. Jak widać z porównania **Rys. 54 c) i 55 b)**, różnica pomiędzy Rh6G a 2,4,6-OBn-TCFF w fotostabilności jest widoczna wręcz gołym okiem. Rh6G ulega bardzo szybkiej degradacji już po ok. 340 tysięcy oraz 300 tysięcy impulsów dla dwóch najbardziej stabilnych próbek z domieszkami odpowiednio 3% i 5%. Dla wyższych stężeń odporność na degradację jest nawet mniejsza i wynosi ok. 31 tysięcy dla 15% i niecałe 25 tysięcy dla 20% (wyznaczone dla spadku wartości intensywności 2PEL o 50%). Wszystkie pomiary fotostabilności dla Rh6G były wykonywane dla mocy lasera pompującego lekko powyżej progu generacji, co zostało oznaczone w legendzie na **Rys. 55 a)**.

7.2.4. Dyskusja nad wynikami dwufotonowo wzbudzonej emisji laserowej

Większość ze zbadanych i przedstawionych w niniejszym doktoracie barwników organicznych wykazuje zdolność do 2PEL zlokalizowaną przy ok 600 – 650 nm, z wyjątkiem molekuly 4-OBn-TOF, która charakteryzuje się maksimum emisji laserowej przy około 510 nm. Otrzymane warunki progowe dla każdego ze zbadanych barwników są wyższe niż te wyznaczone dla wzbudzenia jednofotonowego, aczkolwiek jest to zależność spodziewana ^{176,177}.

Rozpatrując badania nad 2PEL dla cienkiej warstwy polimerowej utworzonej z 2,4,6-OMe-TCF/PMMA (~638 nm), położenie spektralne emisji odpowiadało lokalizacji RL otrzymanej bezpośrednio na proszku. Wynika z tego, że wzbudzenie dwufotonowe zostało uzyskane na mikrokryształach, których obecność w warstwie polimerowej została potwierdzona za pomocą mikroskopu optycznego (**Rys. 50**,

sekcja 7.2.2). Tym samym należy wywnioskować, że w przypadku barwnika 2,4,6-OMe-TCF zjawisko agregacji jest wręcz konieczne do otrzymania 2PEL. Uzyskany próg 2PEL jest co prawda stosunkowo wysoki, jednakże w pełni porównywalny z danymi dostępnymi w literaturze ¹⁷⁷. W tym miejscu należy, jednakże podkreślić, że badana warstwa polimerowa nie została zoptymalizowana pod kątem otrzymania najniższych możliwych progów dla 2PEL, a miała jedynie na celu demonstrację efektu.

Należy przypomnieć w tym miejscu, że wszystkie używane związki zostały zsyntezowane w taki sposób, aby wykazywały zjawisko AIE. Dla takich molekuł, zwiększenie się wydajności kwantowej emisji następuje poprzez RIM, za co nie tylko może być odpowiedzialna agregacja, ale przykładowo zastosowanie odpowiednio lepkiego ośrodka ¹⁶. Konsekwentnie, odpowiedni dobór polimeru okazuje się być znaczący do badań nad 2PEL, gdyż następuje „zamknięcie” molekuł barwnika w matrycy, co wpływa bezpośrednio na RIR i RIV. Porównując związek ACQ jakim jest Rh6G do klasycznego związku AIE – 2,4,6-OBn-TCF, ten drugi prezentuje nie tylko szerszy zakres stężenia dla którego może być uzyskane 2PEL, ale również posiada zwiększoną odporność na fotodegradację. Dla 2,4,6-OBn-TCFF osiągalne było utrzymanie 2PEL nawet prawie po 1h ciągłego naświetlania próbki laserem femtosekundowym o $f = 5$ kHz, Odpowiadało to wytrzymałość materiału rzędu prawie 5 000 000 milionów impulsów laserowych dla 20% warstwy polimerowej. Tym samym, badane związki wydają się potwierdzać hipotezę o korzystnym wpływie AIE dla wzbudzenia wielofotonowego.

Ponadto, sama możliwość zwiększenia udziału barwnika w matrycy wiąże się ze wzrostem prawdopodobieństwa uzyskania inwersji obsadzeń, co jak zostało już poruszone w tej rozprawie, jest warunkiem koniecznym do wystąpienia akcji laserowej (również wzbudzanej dwufotonowo). Może to być spowodowane kilkoma jednocześnie działającymi mechanizmami jak chociażby większą wartością wydajności kwantowej emisji w ciele stałym lub większym prawdopodobieństwem samej absorpcji dwufotonowej. Ostatni efekt wydaje się szczególnie czuły na agregację, ponieważ wartości przekroju czynnego na dwufotonową absorpcję dla agregatów i nanocząstek mogą być nawet kilkuset większe niż zmierzone dla odpowiadającej im molekuly ¹⁷⁸.

Niemniej jednak, wykorzystanie zjawiska AIE nie powinno stanowić jedyne go wyznacznika do uzyskania wydajnej 2PEL. Przykładowo, należy tu również przytoczyć badania teoretyczne nad fotoizomeryzacją (wykonane przez Dra. hab. inż. Roberta Górę, prof. PWr), które zostały szczegółowo opisane w następującej po tym rozdziale sekcji, tj. 7.3. Potwierdzały one, że dla molekuly 4-OBn-TCF w momencie obrotu cząsteczki o kąt 90° na wiązaniu stilbenowym, stan wzbudzony znajduje się bardzo blisko stanu podstawowego, przez co istnieje zwiększone prawdopodobieństwo przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ ¹⁵³. Przejście to działa wyjątkowo niekorzystnie z punktu widzenia wystąpienia akcji laserowej ze względu na utrudnione uzyskanie inwersji obsadzeń poprzez wydajną dezaktywację bezpromienistą. Tym samym, rozwiązaniem problemu otrzymania 2PEL w związkach organicznych może być też dobór akceptora bądź donora elektronów w taki sposób, aby zawady steryczne utrudniały dodatkowo zachodzenie przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ w trakcie obrotu molekuly. Budowa molekularna 2,4,6-OBn-TCFF mimo elastycznych grup -OBn w części donorowej związku posiada przy akceptorze sztywną konstrukcję zawierającą dwa pierścienie aromatyczne i cyklopentan (rysunek akceptora TCFF znajduje się w sekcji 5.1). Tak duża grupa akceptorowa może utrudniać skręcalność molekuly, tym samym zapobiegać wspomnianemu przejściu $S_1 \rightarrow S_0$. Należy tu również przytoczyć fakt, że związek ten posiadał stosunkowo niskie progi RL opisane w sekcji 7.1.2.4, co dodatkowo może potwierdzać, że przytoczony mechanizm zwiększenia wydajności emisji laserowej może być wiarygodny. Na moment pisania niniejszej rozprawy badania nad wytłumaczeniem ultrastabilnej dwufotonowowzbudzonej emisji laserowej dla 2,4,5-OBn-TCFF są w dalszym ciągu prowadzone, dlatego należy podkreślić, że są to jedynie propozycje wyjaśnienia obserwowanych zjawisk i będą wymagały dalszej weryfikacji.

Jak widać, zarówno manipulacja systemami barwnik/matryca jak i odpowiedni dobór grup D oraz A znacząco wpływa na parametry emisji laserowej. Daje to dodatkowy do wykorzystania stopień swobody w projektowaniu materiałów luminescencyjnych i laserowych co jest dużą zaletą z punktu widzenia szeroko pojętej inżynierii materiałowej.

7.2.1. Wnioski z badań oraz dalsze perspektywy organicznych laserów wzbudzanych dwufotonowo

Wyznaczenie optymalnej struktury molekularnej wykorzystywanej do dwufotonowo wzbudzonej akcji laserowej pozostaje kwestią nierozwiązaną od wielu lat ¹⁷⁵. Jak do tej pory 2PEL było i jest opisywane jako zjawisko wyjątkowo rzadko występujące w związkach organicznych, toteż nie da się jednoznacznie wskazać jakimi konkretnie cechami powinien charakteryzować się barwnik, aby móc wydajnie generować światło laserowe przy wielofotonowym wzbudzeniu. Na przykład wydaje się, że zdolność do wytworzenia inwersji obsadzeń oraz wysoka sprawność laserowania, jest znacznie ważniejsza dla materiału aniżeli stosunkowo duże wartości przekroju czynnego na dwufotonową absorpcję. Dlatego też problem ten jest o wiele bardziej złożony, co przekłada się na liczbę publikowanych prac, w których obserwacje absorpcji dwufotonowej można zauważyć w znacznie większej liczbie chromoforów niż w ilości molekuł zdolnych do 2PEL ¹⁷⁵.

Próba połączenia struktury molekularnej wraz z praktyczną pewnością co do otrzymania 2PEL została chociażby podjęta w 2008 roku w publikacji związanej z materiałami zdolnymi do wielofotonowej absorpcji ¹⁷⁵. W publikacji tej, Autorzy próbowali odtworzyć generalną budowę związku organicznego, który miałby być zdolny do wielofotonowego wzbudzenia, w tym do 2PEL. Molekuła ta znajdowała się w grupie soli i charakteryzowała się asymetrycznym układem, posiadającym po jednej stronie donor, a po drugiej akceptor elektronów. Jako donor elektronów była wskazywana grupa dialkiloaminowa, grypy alkoksylowe lub alkilotiowe, bądź heterocykle posiadające nadmiar elektronów π . Jednocześnie akceptorem był kation pirydynowy bądź silne grupy elektronoakceptorowe, w tym grupy alkilosulfonyfenolowe. Co interesujące, w generalnej budowie można było odnaleźć wiązanie stilbenowe znajdujące się pomiędzy wspomnianym donorem, a akceptorem elektronów. Tym samym opis generalnej struktury związku zdolnego do 2PEL po części pokrywa się z budową molekularną związków badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej, co pozwala myśleć, że choć część z przedstawionych założeń w podrozdziale 7.2.4 może być zgodna z prawdą, bądź nie być od niej zbyt oddalona.

Przedstawiony powyżej rozdział rozprawy doktorskiej ma za zadanie przybliżyć problem oraz potencjalne rozwiązania mające na celu odpowiedź na pytanie dotyczące fotofizyki układów zdolnych do 2PEL. Samo laserowanie wielofotonowe jest pożądane, przykładowo, do zastosowań przy bioobrazowaniu i mikroskopii wielofotonowej ¹⁷⁶. Dodatkowo, 2PEL może mieć szczególnie znaczenie w biologii, przykładowo do charakterystyki różnych tkanek, diagnostyki nowotworów czy detekcji dopaminy i immunoglobulin ^{179,180}. Z tego względu wyjątkowo istotne wydaje się poznanie i powiązanie właściwości fotofizycznych ze strukturami małocząsteczkowych związków organicznych, gdyż może umożliwić to w przyszłości wytworzenie odpowiedniej strategii syntezy barwników ukierunkowanych na uzyskanie 2PEL.

7.3. Fotoizomeryzacja układów posiadających wiązanie stilbenowe

Ze względu na obecność wiązania stilbenowego, będącego cechą charakterystyczną badanych w niniejszej rozprawie barwników organicznych, poniższa sekcja została poświęcona wynikom dotyczącym badań nad zdolnością do ich fotoizomeryzacji. Tym samym rozdział ten służy weryfikacji następującej hipotezy: *„Zastosowanie wiązania stilbenowego w małocząsteczkowych pochodnych furanowych może prowadzić do otrzymania wydajnych fotoprzelączników w zakresie światła widzialnego wraz z utrzymaniem zdolności do fotoluminescencji.”*

Do realizacji tego celu wybrano benzyloksowe pochodne TCF, głównie ze względu na wyjątkowo silną zdolność przyłączonej grupy elektroakceptorowej do wyciągania elektronów. Barwniki podstawione tą pochodną furanową zdolne były do przesunięcia widma absorpcji i emisji w kierunku fal podczerwonych (co zostało ogólnie omówione w rozdziale 6). W konsekwencji, sugerowało to możliwość ograniczenia (w jakimś stopniu) generalnej wady układów stilbenowych jaką jest absorpcja w zakresie UV. Kolejną użyteczną cechą, która była brana pod uwagę podczas wyboru związków, była ich oczekiwana relatywnie dobra rozpuszczalność, zapewniająca szerszą możliwość ich potencjalnego zastosowania.

W poniższym rozdziale, oprócz badań eksperymentalnych, zaprezentowanie zostały również obliczenia kwantowo-mechaniczne, wykonane dzięki uprzejmości Dr hab. inż. Roberta Góry, prof. PWr.

7.3.1. Fotoizomeryzacja benzyloksowych pochodnych TCF w roztworze

Pierwszym etapem związanym z analizą zdolności wybranych barwników do fotoizomeryzacji był eksperyment mający na celu monitorowanie w czasie rzeczywistym zmian w kształcie oraz intensywności widma absorpcji. Zmiany te rejestrowane były podczas nieprzerwanego oświetlania próbki światłem o długościach fal dostosowanych do pasm odpowiadających izomerom *E* oraz *Z*. Pomiaru te zostały wykonane za pomocą układu opisanego w sekcji 5.5.1. W celu przygotowania roztworów potrzebnych do pomiarów zmian w absorpcji rozpuszczono odpowiednią ilość benzyloksowych pochodnych TCF w dichlorometanie (DCM) aż do uzyskania końcowego stężenia $\sim 10^{-5}$ M. DCM został wybrany w tych badaniach jako rozpuszczalnik ze względu na brak absorpcji światła w zakresie UV, w którym oczekiwana jest obecność pasma związanego z izomerami *Z*.

Po analizie spektrograficznej stanu ciemnego wszystkich związków wybrano lampy LED o długości fali 455 nm (zbliżonej do maksimum absorpcji pasma izomeru *E*) oraz 365 nm (która odpowiadała wzbudzeniu izomerów *Z*). Poprzez wspomnianą zmianę długości fali promieniowania użytego przy naświetlaniu roztworów benzyloksowych pochodnych TCF, możliwe było względne kontrolowanie stężeń *E* i *Z*, uzyskując zachowanie typowe dla fotoprzełączników. Absorpcję izomerów *E* zlokalizowano w zakresie rozciągającym się od 430 do 470 nm, natomiast pasma izomerów *Z* miały swoje maksima zlokalizowane w pobliżu ~ 370 nm. Przejście $E \rightarrow Z$ można było zaabsorbować w widmach absorpcji dla każdego z badanych związków jako zmniejszanie się intensywności pasma *E*, wraz z jednoczesnym wzrostem pasma *Z*. W momencie osiągnięcia stanu fotostacjonarnego następowała zmiana używanej długości promieniowania LED na 365 nm, aby uzyskać proces odwrotny, tj. przejście $Z \rightarrow E$. We wszystkich przypadkach zaobserwowano dobrze zdefiniowane punkty izobestyczne, co wskazuje, że proces izomeryzacji zachodzi wyłącznie pomiędzy dwoma wspomnianymi izomerami barwnika.

Dodatkowo, dzięki rejestracji zmian w sposób ciągły, możliwe było wyznaczenie w sposób liczbowy parametrów związanych z procesem fotoizomeryzacji, mianowicie jej kinetyki oraz stopnia reakcji $E \rightarrow Z$. W przypadku

kinetyki reakcji oraz wykorzystując wzór (3.5) możliwe było oznaczenie stałej kinetycznej (k) przejścia $E \rightarrow Z$. Korzystając z prostej zależności, w której stałą czasową t procesu wyznacza się jako odwrotność k , można zauważyć, że najwolniejsze przejście $E \rightarrow Z$ obserwowane jest dla związku 4-OBn-TCF (44 ± 1 s), podczas gdy najszybszymi przejściami $E \rightarrow Z$ charakteryzowały się związki 2,3,4-OBn-TCF oraz 3,4,5-OBn-TCF (kolejno 29 ± 2 s oraz 30 ± 1 s).

Ponadto dla wszystkich barwników, z wyjątkiem 2,4,6-OBn-TCF, określono również stopnie fotoizomeryzacji S , które w zależności od związku wahały się w zakresie od 31% do 50%. Brak wyznaczenia wspomnianego parametru dla 2,4,6-OBn-TCF związane był z obecnością izomerów Z w roztworze przed naświetlaniem oraz z wynikającym z tego brakiem spełnienia warunków stosowalności równania (3.6) (**Tab. 13**). Obserwacja ta była możliwa dzięki pomiarom strukturalnym, opisanym w dalszej części tego podrozdziału.

Z powodu chęci poprawienia czytelności pracy, poniżej zaprezentowano, w sposób graficzny, jedynie wyniki dla przykładowego związku 4-OBn-TCF (**Rys. 56**). Aczkolwiek dla pozostałych molekuł, wyznaczone wartości stałych kinetycznych oraz stopni fotoizomeryzacji zostały zaprezentowane w **Tabeli 12**.

Tabela 12. Stałe kinetyczne procesu fotoizomeryzacji $E \rightarrow Z$ dla pochodnych benzyloksowych wraz ze współczynnikiem determinacji (R^2) krzywych dopasowania oraz stopniem fotoizomeryzacji.

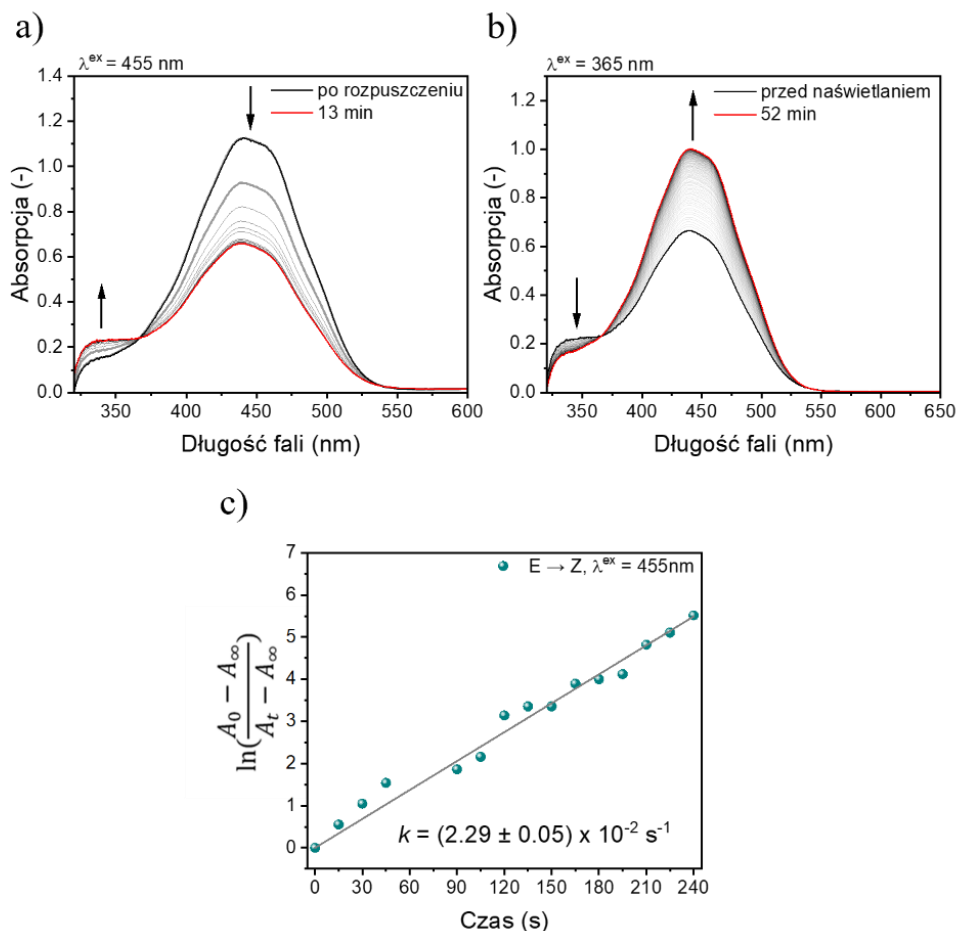
Barwnik	$E \rightarrow Z$			
	$k \text{ (s}^{-1}) \cdot 10^{-2}$	$t = 1/k \text{ (s)}$	R^2	$S \text{ (%)}$
4-OBn-TCF	$2,29 \pm 0,05$	44 ± 1	0,9947	42
3,4-OBn-TCF	$3,04 \pm 0,07$	33 ± 1	0,9954	50
2,3,4-OBn-TCF	$3,43 \pm 0,14$	29 ± 2	0,9861	31
2,4,6-OBn-TCF	$3,13 \pm 0,05$	32 ± 1	0,9963	nd.
3,4,5-OBn-TCF	$3,34 \pm 0,11$	30 ± 1	0,9898	41

Zmiany strukturalne wynikające z przejść konformacyjnych dla wszystkich związków zostały również potwierdzone za pomocą analizy $^1\text{H NMR}$, jak zostało to szczegółowo opisane w podrozdziale 5.2.2) Dla badanych próbek naświetlanie światłem 455 nm powodowało zmniejszenie intensywności dubletu charakterystycznego dla protonów CH w wiązaniu podwójnym znajdującym się w konfiguracji E (dublet ok. 6,85 ppm, $J \approx 16,4$ Hz, zaznaczony w każdym

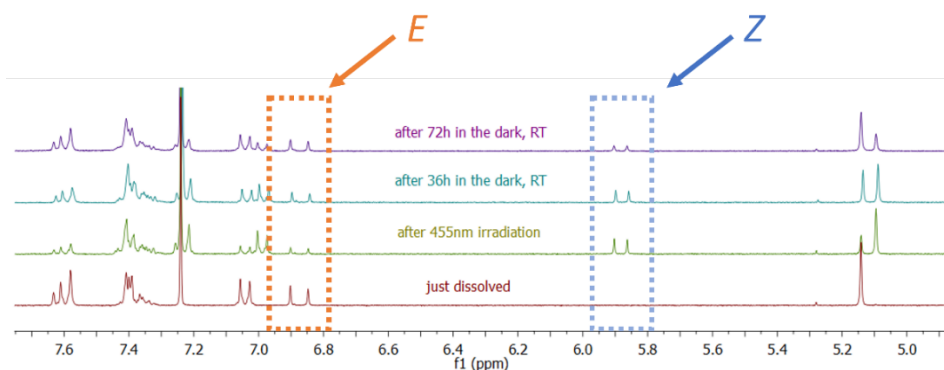
przypadku czerwonym prostokątem) oraz pojawieniem się nowego dubletu charakterystycznego dla protonów CH w wiązaniu podwójnym w konfiguracji *Z* (dublet w zakresie 5,8-5,9 ppm, $J \approx 12,1$ Hz, prostokąt niebieski). Tak samo jak w przypadku widm absorpcji i wyznaczania kinetyki przejścia $E \rightarrow Z$, na **Rys. 57** zaprezentowano jedynie zmiany w widmie ^1H NMR dla związku 4-OBn-TCF. Tym samym, dokładne pozycje dubletów zarówno izomerów *E*, jak i izomerów *Z* zarejestrowane w trakcie pomiarów zostały przedstawione sumarycznie w **Tabeli 13**.

Tabela 13. Położenie dubletów odpowiedzialnych zarówno za izomery *E* jak i *Z* na widmie ^1H NMR, wraz z wartościami względnymi całki dla każdego dubletu.

Barwnik	Izomer	Sygnał ^1H NMR	Wartość względna całki pod powierzchnią dubletów przypisanych do izomerów <i>E</i> oraz <i>Z</i>			
			Od razu po rozpuszczeniu	Po naświetleniu 455 nm	Po 36h w ciemności	Po 72h w ciemności
4-OBn-TCF	<i>E</i>	6.87 ppm, d, $J = 16.4$ Hz	100	37	45	66
	<i>Z</i>	5.88 ppm, d, $J = 12.1$ Hz	0	63	55	34
3,4-OBn-TCF	<i>E</i>	6.75 ppm, d, $J = 16.2$ Hz	100	27	28	38
	<i>Z</i>	5.80 ppm, d, $J = 12.1$ Hz	0	73	72	62
2,3,4-OBn-TCF	<i>E</i>	7.63 ppm, d, $J = 16.5$ Hz	100	47	56	59
	<i>Z</i>	5.86 ppm, d, $J = 12.0$ Hz	0	53	44	41
2,4,6-OBn-TCF	<i>E</i>	8.29 ppm, d, $J = 16.2$ Hz	76	47	100	100
	<i>Z</i>	5.82 ppm, d, $J = 12.2$ Hz	24	57	0	0
3,4,5-OBn-TCF	<i>E</i>	6.75 ppm, d, $J = 16.3$ Hz	100	47	100	100
	<i>Z</i>	5.81 ppm, d, $J = 12.1$ Hz	0	53	0	0

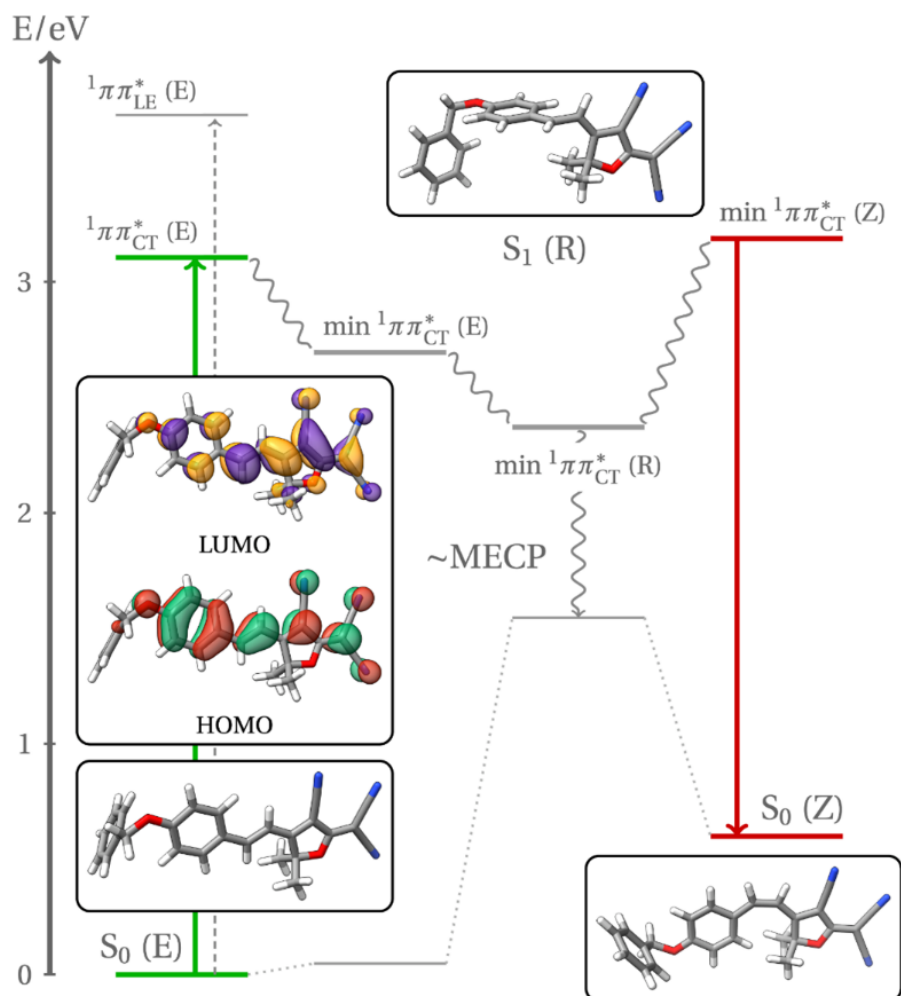


Rysunek 56. Zmiany w widmie absorpcji dla związku 4-OBn-TCF podczas naświetlania 455 nm a) oraz 365 nm b), zależność $\ln\left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}\right)$ w funkcji czasu c).



Rysunek 57. Zmiany strukturalne w widmie ^1H NMR dla 4-OBn-TCF. Na widmie ^1H NMR pomarańczowym przerywanym prostokątem zaznaczono dublet odpowiadający izomerowi E, zaś niebieskim – izomerowi Z. W przypadku zmian strukturalnych, widma ^1H NMR zaznaczone kolorem czerwonym (pierwsze od dołu) oznaczają widma zmierzone dla związku od razu po rozpuszczeniu, zielonym – po naświetlaniu $\lambda^{ex} = 455 \text{ nm}$, niebieskim – po 36 h bez dostępu światła, a fioletowym po 72 h bez dostępu światła. Wszystkie pomiary ^1H NMR były wykonywane w temperaturze pokojowej.

Ostatecznie, w celu wytypowania potencjalnej ścieżki fotoizomeryzacji, zostały przeprowadzone obliczenia kwantowo-mechaniczne przez Dra. hab. inż. Roberta Górę, prof. PWr. Z konieczności ograniczenia ich złożoności, do analizy wybrano związek o najmniejszej masie molowej, mianowicie 4-OBn-TCF. Do opisu wyników obliczeń zastosowano następujące oznaczenia: $^1\pi\pi^*\text{LE}$ – przejście typu $\pi \rightarrow \pi^*$ o charakterze lokalnym (zlokalizowane na izomerze E lub Z), $^1\pi\pi^*\text{CT}$ odpowiada stanowi o charakterze przeniesienia ładunku, R oznacza stan przejściowy o energii minimalnej $^1\pi\pi^*\text{CT}(R)$, a MECP jest punktem przecięcia stożkowego o minimalnej energii (tj. obszarem w przestrzeni geometrycznej cząsteczki, w którym energia potencjalna stanu wzbudzonego i podstawowego jest niemal identyczna). Względne energie XMS-CASPT2(6,6)/cc-pVDZ obliczono dla geometrii uzyskanych za pomocą metody PBE0-D3BJ/def2-SVP/PCM(THF). Jeden z konformerów izomerów E po wzbudzeniu do stanu S_1 $^1\pi\pi$ wykazuje istotny charakter przeniesienia ładunku (*ang.* Charge Transfer, CT), z pierścienia fenyłowego na fragment TCF. Następnie molekula ulega relaksacji strukturalnej, głównie poprzez zmianę długości wiązań, do stanu S_1 . Jej dalsza relaksacja prowadzi do struktury pośredniej, w której podwójne wiązanie stilbenowe jest obrócone o 90° , co odpowiada geometrii struktury bliskiej punktowi przecięcia stożkowego ze stanem podstawowym (różnica energii wynosi 0,2 eV na poziomie PBE0-D3BJ/def2-SVP/PCM(THF)). Charakter stanu S_1 odpowiednia zasadniczo przejściu HOMO-LUMO i pozostaje praktycznie niezmienny w trakcie całego procesu fotoizomeryzacji E - Z . Schematyczna reprezentacja ścieżki fotoizomeryzacji oraz obliczenia, wykonane przez Dra. inż. Roberta Górę, prof. PWr dla związku 4-OBn-TCF została przedstawiona na **Rys. 58**.



Rysunek 58. Potencjalny szlak fotoizomeryzacji dla związku 4-OBn-TCF (rysunek wykonany przez Dra. hab. inż. Roberta Górę, opublikowany w ¹⁵³)

7.3.2. Fotoindukowana dwójłomność optyczna w ciele stałym

Ze względu na zaobserwowaną zdolność do fotoizomeryzacji wszystkich badanych związków, przeprowadzono dodatkowo pomiary nad możliwością generacji anizotropii optycznej w 2% warstwach polimerowych, których preparatyka została opisana w sekcji 5.2. Grubości otrzymanych powłok zostały uzyskane poprzez pięciu niezależnych pomiarów wykonanych za pomocą profilometru DeKtaK3 wynosiły kolejno: 4-OBn-TCF – 1,78 μm ; 3,4-OBn-TCF – 2,49 μm , 2,3,4-OBn-TCF – 4,01 μm , 2,4,6-OBn-TCF – 1,92 μm .

Analizując wyniki z fotoindukowanej dwójłomności optycznej, przeprowadzonej za pomocą układu eksperymentalnego opisanego w części 5.6, można zauważyć, że wszystkie badane benzyloksowe pochodne TCF wykazywały

charakterystyczny, wykładniczy wzrost sygnału transmisji światła pochodzącego od lasera próbkującego. Taki wzrost sygnału jest związany z powstającą w ośrodku optyczną dwójłomnością, wynikającą z wielokrotnych zmian konformacyjnych cząsteczek fotochromowych pod wpływem absorpcji światła wywodzącego się z lasera pompującego. W momencie wyłączenia wiązki lasera pompującego sygnał z lasera próbkującego również ulega zanikowi na skutek zmniejszającego się pod wpływem termicznym stopnia uporządkowania molekuł barwnika. Co interesujące, w przypadku wszystkich badanych układów zauważono, iż nie powracały one jednak do stanu całkowitej izotropizacji (zaznaczone to zostało na **Rys. 59** jako Δn_0), co jest zgodne z widoczną w badaniach ^1H NMR długoczasową relaksacją termiczną badanych związków, dodatkowo utrudnioną tutaj przez znaczną sztywność matrycy polimerowej w formie ciała stałego.

Ze względu na złożoną dynamikę procesu, krzywe wzrostu oraz zaniku mogły zostać dopasowane z odpowiednią dokładnością jedynie za pomocą funkcji potrójnie wykładniczych:

$$\Delta n^{gr} = \Delta n_1^{gr} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau^{gr}_1}\right)\right) + \Delta n_2^{gr} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau^{gr}_2}\right)\right) + \Delta n_3^{gr} \quad (7.2)$$

$$\cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau^{gr}_3}\right)\right) \quad (7.3)$$

$$\Delta n^{dec} = \Delta n_0 + \Delta n_1^{dec} \cdot \left(\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau^{dec}_1}\right)\right) + \Delta n_2^{dec} \cdot \left(\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau^{dec}_2}\right)\right) + \Delta n_3^{dec} \cdot \left(\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau^{dec}_3}\right)\right)$$

gdzie Δn_{1-3}^{gr} oraz Δn_{1-3}^{dec} są odpowiednio amplitudami krzywych wzrostu i zaniku, zaś τ^{gr}_{1-3} i τ^{dec}_{1-3} to odpowiadające im stałe czasowe. t_0 jest momentem wyłączenia bądź włączenia światła laserowego, a Δn_{dec} jest stałą dwójłomnością wybudowaną po zaniku sygnału pompującego. Ze względu na ograniczenia graficzne (głównie dotyczące się czytelności tabel znajdujących się w dalszej części tego podrozdziału), podane wartości stałych czasowych zostały ujednolicone jako τ_{1-3} , przy czym do ich rozróżnienia każdorazowo wskazywano czy parametr ten dotyczy się procesu wzrostu czy zaniku sygnału.

Wartości stałych czasowych wyznaczone dla krzywych zaniku otrzymanych dla intensywności światła pompującego $\sim 60,5 \pm 6,9 \text{ mW/cm}^2$ zostały przedstawione w **Tabeli 14** i na **Rysunku 59**.

Analiza krzywych zaniku Δn obrazuje stosunkowo równomierny rozkład wartości stałych czasowych ($\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$), z wyjątkami dla związków 3,4-OBn-TCF oraz 2,4,6-OBn-TCF, które wykazują zauważalnie większy udział τ_2 oraz τ_3 (Tabela 14 oraz wykres słupkowy znajdujący się na Rys. 60 a)). W przypadku krzywej wzrostu, najkrótsza stała czasowa τ_1 posiada najwyższą amplitudę udziału w powstawaniu fotoindukowanej dwójłomności optycznej. W przypadku τ_2 wartości wahały się pomiędzy 4 a 18 sekund, zaś τ_3 mieściły się w zakresie 77 – 194 s.

Ze względu na stosunkowo szybkie nasycenie próbek następujące już przy niskiej mocy wiązki pompującej otrzymane dane zostały dopasowane za pomocą równania, którego dokładne wyprowadzenie znajduje się w ¹⁵³:

$$\Delta n(I) = \frac{\Delta n}{1 + \frac{I_0}{I}}, \quad (7.4)$$

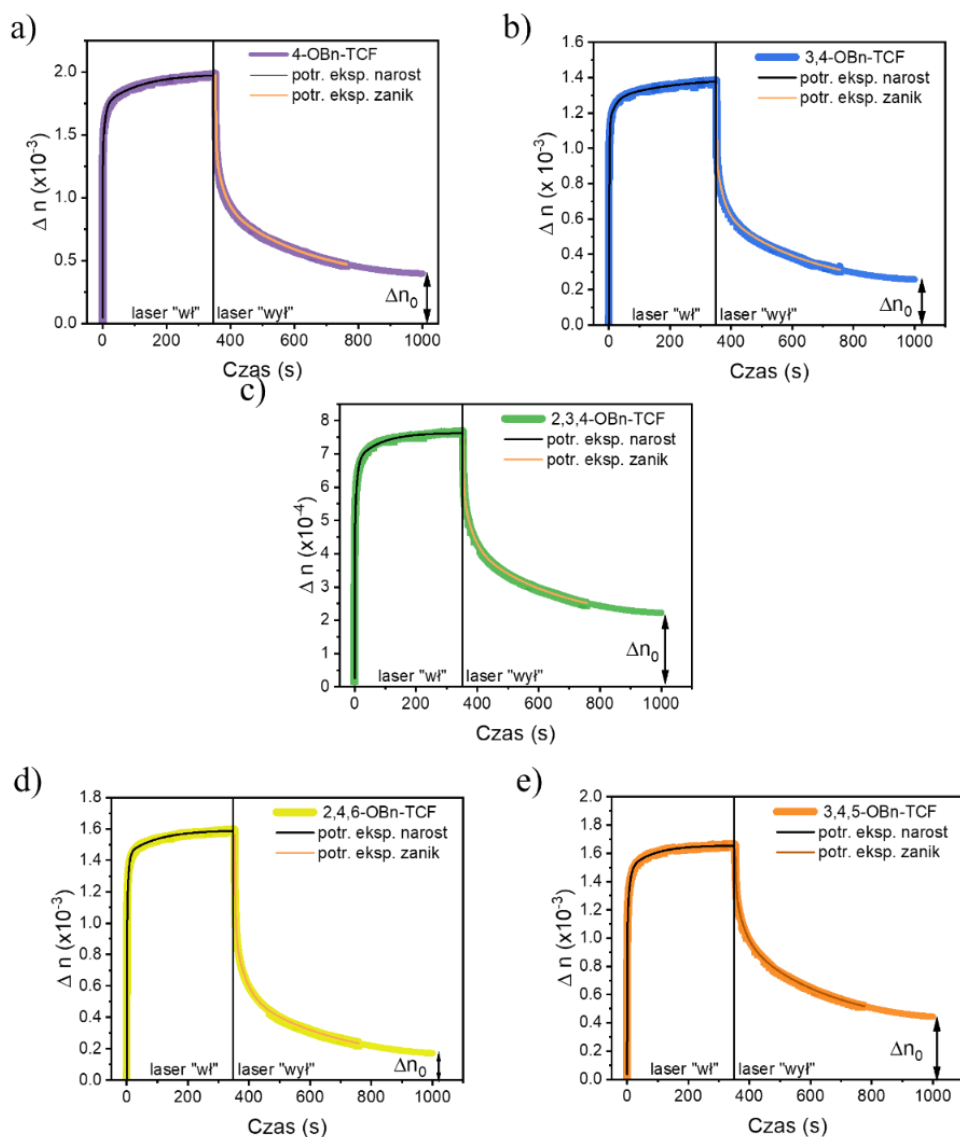
gdzie: $\Delta n(I)$ to wartość maksymalna otrzymanej dwójłomności przy natężeniu wiązki pompującej I , Δn to wartość maksymalna dwójłomności w granicy $I \rightarrow \infty$, a I_0 to tzw. natężenie nasycenia próbki. Dopasowane krzywe zaprezentowano na Rys. 60 b).

Wszystkie wartości I_0 wyznaczone za pomocą (4.2) są wyjątkowo niskie, przykładowo dla związku 2,3,4-OBn-TCF nasycenie dwójłomności następuje już przy intensywności światła $\sim 8 \text{ mW/cm}^2$, zaś dla pozostałych związków zachodzi zależność $I_0 \leq 22 \text{ mW/cm}^2$. Dodatkowo, otrzymane wartości fotoindukowanej dwójłomności optycznej są rzędu $10^{-4} - 10^{-3}$, co w porównaniu do innych układów domieszkowanych małowcząsteczkowymi związkami organicznymi stanowi stosunkowo wysoką wartość ^{6,181,182}. Mimo że szybkość nasycenia i silnie nieliniowy charakter badanych związków mogą być odbierane jako wada w tworzeniu modulatorów optycznych, zazwyczaj kluczowa jest dla nich liniowa zależność wartości transmisji światła, a nie dwójłomności Δn . Ta była spełniona praktycznie dla każdej z próbek z dość dużą dokładnością (Fig. 60 c)). Ostatecznie, ze względu na brak powrotu badanych układów polimerowych do stanu sprzed naświetlania próbki światłem wzbudzającym, który wskazywał na obecność resztkowej dwójłomności, wprowadzono parametr ξ związany z tzw. „efektem pamięci”. Wartość ξ opisuje udział składnika niezdolnego do powrotu do stanu początkowego (Δn_0) w całkowitej wartości otrzymanej Δn . Najwyższą wartość

ξ obliczono dla związku 2,3,4-OBn-TCF (25%), zaś najmniejszą dla 2,4,6-OBn-TCF (8%). Wszystkie z omawianych w tym akapicie parametrów zostały przedstawione w **Tabeli 15**.

Tabela 14. Wartości stałych czasowych dla pochodnych benzyloksowych obliczone dla krzywych wzrostu i zaniku przy mocy pompy 60,5 mW/cm².

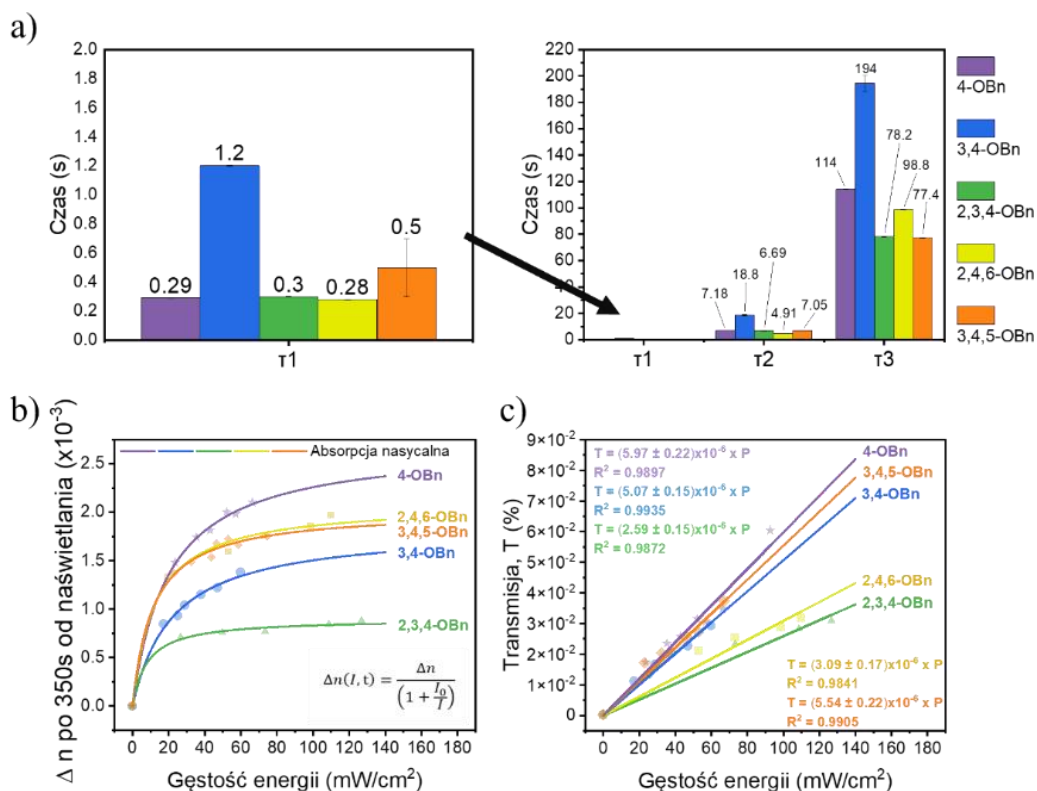
4-OBn-TCF								
wzrost					zanik			
Stała czasowa	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD
τ_1	0,29	8,75E-04	1,30E-03	8,35E-07	1,98	7,14E-03	4,90E-04	3,75E-07
τ_2	7,18	2,45E-02	3,93E-04	7,85E-07	25,2	5,28E-02	3,94E-04	3,75E-07
τ_3	114	3,12E-01	2,52E-04	2,53E-07	278	6,06E-01	6,54E-04	2,78E-07
3,4-OBn-TCF								
wzrost					zanik			
Stała czasowa	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD
τ_1	1,20	4,71E-03	1,49E-03	3,16E-06	0,58	2,13E-03	1,04E-02	1,41E-04
τ_2	18,8	3,97E-01	1,44E-04	1,44E-06	21,7	2,98E-02	3,01E-04	2,30E-07
τ_3	194	6,44E+00	1,22E-04	7,03E-07	288	1,00E-01	4,58E-04	1,17E-07
2,3,4-OBn-TCF								
wzrost					zanik			
Stała czasowa	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD
τ_1	0,30	1,07E-03	4,62E-04	3,12E-07	3,05	7,60E-03	2,67E-04	6,20E-07
τ_2	6,69	1,75E-02	1,98E-04	2,90E-07	29,2	4,79E-02	1,60E-04	1,18E-07
τ_3	78,2	1,88E-01	8,75E-05	1,28E-07	290	5,43E-01	2,48E-04	8,14E-08
2,4,6-OBn-TCF								
wzrost					zanik			
Stała czasowa	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD
τ_1	0,28	8,95E-04	9,90E-04	5,65E-07	2,78	6,47E-03	1,70E-03	6,13E-06
τ_2	4,91	1,02E-02	3,79E-04	5,35E-07	32,9	4,83E-02	4,11E-04	3,46E-07
τ_3	98,8	1,89E-01	1,52E-04	1,17E-07	325	1,71E-01	4,74E-04	1,95E-07
3,4,5-OBn-TCF								
wzrost					zanik			
Stała czasowa	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD	Wartość (s)	SD	Δn^{calcul}	SD
τ_1	0,50	1,97E-01	1,22E-03	1,66E-06	3,52	1,07E-02	7,29E-04	2,60E-06
τ_2	7,05	2,02E-02	4,21E-04	7,33E-07	30,5	6,04E-01	3,45E-04	3,12E-07
τ_3	77,4	1,97E-01	1,77E-04	2,91E-07	296	4,81E-01	6,61E-04	1,73E-07



Rysunek 59. Krzywe wzrostu oraz zaniku dla wszystkich pochodnych benzyloksowych zmierzone dla mocy pompy ok $60,5 \text{ mW/cm}^2$ a) – e)).

Tabela 15. Wartości parametrów Δn wraz z odchyleniem standardowym SD , I_0 wraz z odchyleniem standardowym ($SD(I_0)$), współczynnikiem determinacji R^2 , Δn_0 oraz ξ . Wartość Δn_0 została oszacowana na podstawie ekstrapolacji krzywej zaniku w ciągu 1000 sekund, aż do otrzymania wartości plateau.

Związek	Δn	$SD(\Delta n)$	I_0 (mW/cm^2)	$SD(I_0)$	R^2	Δn_0	ξ (%)
4-OBn-TCF	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	20	2	0,9986	$3,97 \cdot 10^{-4}$	15
3,4-OBn-TCF	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	22	4	0,9937	$2,58 \cdot 10^{-4}$	14
2,3,4-OBn-TCF	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	8	3	0,9914	$2,22 \cdot 10^{-4}$	25
2,4,6-OBn-TCF	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	12	3	0,9902	$1,72 \cdot 10^{-4}$	8
3,4,5-OBn-TCF	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	11	3	0,9938	$4,44 \cdot 10^{-4}$	22



Rysunek 60. Stale czasowe wyznaczone dla krzywej wzrostu w postaci wykresu słupkowego a), dopasowanie otrzymanych wyników za pomocą krzywej nasycalnego współczynnika absorpcji b) oraz liniowa zależność zmian transmisji ΔT w funkcji gęstości energii wiązki pompującej (I) c)

7.3.3. Dyskusja nad zdolnością do fotoizomeryzacji badanych układów stilbenowych

W opisaney powyżej sekcji 7.3 zaprezentowano wyniki badań zdolnością do fotoizomeryzacji dla benzyloksowych pochodnych TCF. Aby początkowo potwierdzić możliwość zmiany konformacyjnej typu $E \leftrightarrow Z$ zostały wykonane pomiary zmian intensywności absorpcji w trakcie naświetlania roztworu wybranego związku światłem o długości fali 455 nm oraz 365 nm. Wszelkie zmiany w strukturze występujące pomiędzy dwoma izomerami E oraz Z zweryfikowano również za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Relaksacja termiczna do stabilnej formy E zachodziła jedynie dla związków 2,4,6-OBn-TCF oraz 3,4,5-OBn-TCF, co zostało potwierdzone poprzez ponowne pojawienie się dubletów charakterystycznych dla formy E po 72h trzymania badanych roztworów w ciemności (w temperaturze pokojowej). Obliczona wartość względna całki dla stosunku E/Z przedstawiona w **Tabeli 13** wyraźnie pokazuje zmniejszenie intensywności sygnału związanego z izomerem Z w czasie. Tym samym, zachodzi

możliwość całkowitej relaksacji termicznej dla pozostałych związków, chociaż reakcja ta jest zdecydowanie powolniejsza.

Na podstawie oszacowań intensywności, przy której zachodzi zjawisko wysycenia dwójłomności (**Rys. 60 b**)), obliczono, że I_0 dla wszystkich z badanych związków jest szczególnie niskie, poniżej 22 mW/cm^2 . W tym miejscu należy wspomnieć, że intensywność promieniowania słonecznego wynosi około 100 mW/cm^2 ¹⁸³, co tylko potwierdza wyjątkową wrażliwość badanych związków na światło.

Wyznaczone wartości zmian we współczynniku załamania światła znajdowały się w zakresie od 10^{-4} do 10^{-3} , co jak zostało już wspomniane, jest wartością znaczącą w porównaniu do innych układów polimerowych zawierających małowymiarowe związki organiczne. Sama dynamika zmian dwójłomności wykazywała jednak skomplikowany, trójwykładniczy charakter, zarówno podczas wzrostu sygnału, jak i jego zaniku. W zależności od badanego związku widoczny był udział zarówno szybkich stałych czasowych z zakresu $0,28 - 1,20 \text{ s}$, stałych czasowych „pośrednich” z wartościami wahającymi się od $4,91$ do $18,8 \text{ s}$ jak i najwolniejszych stałych czasowych, których proces mógł trwać nawet setki sekund. Najszybsze składniki posiadały największy udział w tworzeniu się procesu fotoindukowanej dwójłomności, zaś najwolniejsze – najmniejszy, co pozwala sądzić, że szybsza modulacja sygnałów jest również dla nich możliwa.

7.3.4. Wnioski oraz dalsze perspektywy materiałów organicznych bazujących na stilbenie

Otrzymane wyniki sugerują, że badane materiały mogą z powodzeniem być domieszkowane do różnych ośrodków (roztworów oraz cienkich warstw) w celu uzyskania zjawiska fotoizomeryzacji, pozwalając tym samym na ich dość wszechstronne zastosowanie. Dodatkowo, wyjątkowa czułość badanych molekuł może przyczynić się do opracowania nowatorskich materiałów wymagających niskiego zużycia energii przy jednoczesnej umiarkowanej prędkości przełączania. Oprócz tego badane małowymiarowe związki organiczne zdolne do fotoizomeryzacji mogą znaleźć zastosowanie w różnych obszarach badawczych, przykładowo w magazynowaniu energii, gdzie mechanizm cyklizacji pozwala na jej zamknięcie wewnątrz izomeru E ¹⁸⁴ bądź przy projektowaniu nowatorskich

czujników, w których zmiana koloru może być wywołana czynnikami środowiskowymi takimi jak temperatura czy intensywność światła ¹⁸⁵.

Niemniej jednak, sam fakt zdolności do kontroli ruchu na poziomie molekularnym może przyczynić się do rozwoju inteligentnych materiałów optycznych czy również zaawansowanej mikroskopii optycznej ¹⁸⁶. Należy podkreślić, że w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej zjawisko fotoizomeryzacji było badane tylko ze względu na zmieniającą się siłę donorową w ugrupowaniu typu D- π -A. Tymczasem w literaturze da się odnaleźć opisy badań teoretycznych sugerujących, że na wpływ efektywności procesu fotoprzełączania może mieć również siła ugrupowania akceptorowego ¹⁸⁷. Stanowi to tym samym kolejny kierunek badań naukowych. Badania takie mogą bezpośrednio wpłynąć na dalsze odkrycia, które posłużą w projektowaniu nowych materiałów fotoizomeryzujących.

W szczególności należy tu zwrócić uwagę na łatwość w manipulacji wartościami parametrów związanych z fotoizomeryzacją molekuł, uzyskaną tylko i wyłącznie poprzez zmianę położenia oraz ilości grup -OBn w części donorowej barwnika. Rozpatrując wartość S, spodziewa się, że najmniejsza molekula, tj. 4-OBn-TCF powinna ulegać najłatwiejszej i najszybszej fotoizomeryzacji w stosunku do przykładowo związku podstawionego trzema ugrupowaniami -OBn (przykładowo 3,4,5-OBn-TCF). Tymczasem 4-OBn-TCF osiąga stan fotostacjonalny najdłużej z badanych związków, po ok. 40 sekundach od rozpoczęcia naświetlania badanego roztworu. Pokazuje to, że parametrów związanych ze zmianami konformacyjnymi badanych barwników nie da się w sposób łatwy przewidzieć oraz tym samym kontrolować. Tak naprawdę mając do dyspozycji tylko strukturę barwnika, nie jest się w stanie określić mechanizmów fotoizomeryzacji, tym samym do dogłębnego zrozumienia zjawiska potrzeba nie tylko metod spektroskopowych, ale również powinno się je poprzeć obliczeniami kwantowo-mechanicznymi.

Ostatecznie, nie powinno się zapominać o interakcjach pomiędzy matrycą a barwnikiem. Rozważając układy typu gość-gospodarz, sama struktura barwnika może bezpośrednio wpływać na jego odpowiednią dyspersję w matrycy ¹⁸⁸. Ponadto, obecność ruchomych grup bocznych stanowi swoistego rodzaju barierę przestrzenną dla zmian konformacyjnych, co jest ogólnie spowodowane

zwiększającymi się oddziaływaniami między domieszką a polimerem^{189,190}. Dlatego też, optymalizacja parametrów projektowanego fotoprzełącznika nie tylko będzie zależeć od budowy chemicznej użytego barwnika fotochromowego, ale również od doboru matrycy i sposobu jej przetwarzania, co stanowi ciekawe zagadnienie dla inżynierii materiałowej.

8. Podsumowanie i wnioski końcowe

Niniejsza rozprawa doktorska opisuje szereg badań eksperymentalnych z zakresu fotofizyki małowcząsteczkowych związków organicznych posiadających budowę molekularną typu Donor- π -Akceptor. Wybrane związki do badań cechowały się użyciem pochodnych furanu jako części elektronoakceptorowej, wykazywały zjawisko AIE oraz posiadały wiązanie stilbenowe służące jako łącznik pomiędzy grupą donorową i akceptorową.

Prace umieszczone w rozprawie doktorskiej starały się przede wszystkim zweryfikować założenia sformułowanych jako trzy główne hipotezy badawcze. Poniżej zostały one przypomniane wraz z krótkim komentarzem dotyczącym otrzymanych rezultatów: i) *Proces agregacji barwników AIE/AIEE może być wykorzystany do projektowania materiałów laserowych o zadanych właściwościach spektroskopowych/optycznych;*

Wraz z odpowiedzią na pytania dodatkowe:

a) *Czy związki typu AIE/AIEE mogą stanowić podstawę materiałów laserowych wzbudzanych dwufotonowo?*

b) *Czy procedura zwiększania stężenia związków AIE/AIEE może stanowić podstawę wytwarzania materiałów laserowych wzbudzanych dwufotonowo?*

Jak zostało przedstawione oraz opisane w rozdziale siódmym, wykorzystanie zjawiska AIE do wytwarzania materiałów optycznych jest korzystne z punktu widzenia ogólnego sterowania właściwościami fotofizycznymi, na przykład poprzez zwiększenie ogólnej odporności materiału na fotodegradację. Dodatkowo, zastosowanie barwników AIE pozwala na większą dowolność podczas przetwarzania materiału chociażby poprzez użycie większej ilości związku w matrycy polimerowej. Nie należy również zapominać, że samo zastosowanie barwników AIE w kontekście generacji akcji laserowej powoduje obniżenie się warunków progowych dla wybranych ośrodków aktywnych, którego przyczyną może być tutaj zarówno wydajniejsza realizacja sprzężenia zwrotnego w oparciu o rozpraszanie światła jak i zwiększenie wydajności kwantowej fotoluminescencji samego układu. Należy również tu przypomnieć, że tworzenie się agregatów skutkuje nie tylko ogólnym wzmocnieniem średniej intensywności emisji, ale

również często jej przesunięciem w kierunku fal podczerwonych. Pozwala to na sterowanie właściwościami emisyjnymi materiału na etapie jego wytwarzania, co z punktu widzenia inżynierii materiałowej jest cechą niewątpliwie pożądaną.

Zatężanie związków AIE również korzystnie może wpływać na emisję laserową wzbudzaną dwufotonowo. Oprócz wspomnianego obniżenia progów generacji, wraz ze wzrostem stężenia barwnika w matrycy obserwowany jest również wzrost fotostabilności, który w przypadku związków takich jak 2,4,6-OBn-TCFF pozwala na osiągnięcie odporności na ponad 6 000 000 impulsów lasera pompującego. Przy czym należy tu wtrącić, że głównym czynnikiem limitującym komercyjne wykorzystanie organicznych materiałów w konstrukcji laserów jest właśnie ich niska fotostabilność.

ii) Podstawienie molekuł odpowiednio silnym akceptorem pozwoli na uzyskanie akcji laserowej w okolicach bliskich podczerwieni (w zakresie okna biologicznego)

Oprócz wspomnianego w doktoracie wpływu zjawiska AIE na przesunięcie się spektralne widma emisji w kierunku fal podczerwonych, kluczowe znaczenie ma również prawidłowy dobór siły wyciągającej elektrony na długość fali emisji laserowej. Jak zostało zauważone, użycie słabszych akceptorów oraz donorów w układzie D- π -A powodowało brak możliwości uzyskania generacji akcji laserowej, bądź wymagało to zazwyczaj większej mocy pompowania. W tym samym momencie dobór ugrupowań zdolnych do wytworzenia korzystniejszego sprzężenia między grupami D a A pozwalał na uzyskanie emisji w zakresie powyżej 600 nm, a nawet w przypadku karbazolowych pochodnych furanów sięgała ona do zakresu pierwszego okna biologicznego (~650 nm). Należy w tym miejscu przypomnieć, że synteza wszystkich związków była stosunkowo łatwa do przeprowadzenia, aczkolwiek istnieje jeszcze wiele możliwości jej optymalizacji. Przez optymalizację rozumie się dobór jeszcze silniejszych grup donorowych bądź zwiększenie układu sprzężonego poprzez przykładowo dodanie kolejnego wiązania typu -C=C- do istniejącego już układu, co może wpływać na jeszcze większe przesunięcie się emisji. Badane związki stanowią tylko małą część rodziny D- π -A, a odkryte zależności pomiędzy budową molekularną a położeniem spektralnym widma emisji wymuszonej stanowią podstawę do dalszych badań nad RL w zakresie NIR.

W tym miejscu należy również podkreślić obecność AIE dla prawie wszystkich z badanych w rozdziale 7.1 związków (oprócz 3,4,5-OBn-TCF). Wygaszanie się emisji w stanie zagregowanym jest niestety powszechnym problemem w przypadku stosowania barwników organicznych, zwłaszcza rozpatrując emisję w obszarze podczerwonym (blisko pierwszego okna biologicznego). Przykładowo, agregacja białek jest skorelowana z wieloma chorobami człowieka, w tym wszelkiego rodzaju nowotworami czy też schorzeniami neurodegeneracyjnymi bądź metabolicznymi. Zastosowanie barwników AIE może być przydatne przy monitorowaniu niepożądanych zmian, co w konsekwencji może przyczynić się do zwiększenia skuteczności wykrywania zmian patologicznych w organizmie.

iii) Zastosowanie wiązania stilbenowego w małowymagających pochodnych furanowych może prowadzić do otrzymania wydajnych fotoprzełączników w zakresie światła widzialnego wraz z utrzymaniem zdolności do fotoluminescencji

Ostatnia z głównych hipotez badawczych zakładała zbadanie zdolności do uzyskania fotoprzełączania optycznego dla układów stilbenowych. Podstawienie ugrupowania D- π -A silną grupą wyciągającą elektrony jest w stanie przesunąć nie tylko widmo emisji laserowej w kierunku podczerwonym, a również tyczy się to też absorpcji związków. Układy zawierające klasyczne wiązanie typu -C=C- niestety dość często wymagają użycia wysokich częstotliwości fali elektromagnetycznej do uzyskania wzbudzenia, tym samym ograniczając ich potencjalne zastosowanie. Niniejsza rozprawa doktorska stanowi dowód, że barwniki bazujące na furanie są odpowiednie do zniesienia tych ograniczeń. W pracy przedstawiono kompleksowe badania nad zdolnością do fotoizomeryzacji pochodnych trójcyjanofuranu, obrazujące uzyskanie efektywnej zdolności do fotoprzełączania optycznego. Okazuje się, że nawet mała zmiana w sile elektronodonorowej miała bezpośredni wpływ na kinetykę oraz stopień fotoizomeryzacji. Tym samym, uzyskane barwniki posiadały bardzo zbliżone możliwości do uzyskania efektu fotoprzełączania jak dobrze opisane w literaturze azobenzeny, z zachowaniem zdolności do wydajnej emisji światła.

Oprócz wymienionych właściwości, zastosowane układy w postaci polimeru domieszkowanego barwnikiem charakteryzowały się wyjątkowo dużymi

wartościami dwójłomności optycznej rzędu 10^{-4} do 10^{-3} . Wartości te były uzyskiwane już przy niskich intensywnościach światła padającego na badaną próbkę, często znacznie niższych niż 100 mW/cm^2 . Tym samym wykonane badania przedstawiają pochodne furanowe jako obiecujące związki do otrzymywania łatwej i wydajnej fotoizomeryzacji w świetle widzialnym aktywowanej przy niskim natężeniu światła. Nie należy tu zapominać o wyznaczonym efekcie pamięci obserwowanym również w pośrednich badaniach strukturalnych, aczkolwiek w przypadku barwników stilbenowych powolna relaksacja do stanu początkowego jest zjawiskiem całkowicie spodziewanym.

Ostatecznie, badane barwniki charakteryzują się szczególną wszechstronnością, co potwierdzono poprzez uzyskanie fotoprzłączania w różnych matrycach (a dokładniej w ciele stałym oraz roztworze). W efekcie, otrzymane rezultaty otwierają one wiele interesujących dalszych kierunków badań, takich jak, na przykład, analiza wpływu siły elektronoakceptorowej na parametry fotoizomeryzacji.

Podsumowując, w niniejszej rozprawie doktorskiej potwierdzono wszystkie postawione hipotezy naukowe, a wykorzystana metodologia została dobrana w taki sposób aby umożliwić ich kompleksową weryfikację. Otrzymane wyniki wraz z przedstawionymi perspektywami stanowią cenny wkład do aktualnego stanu wiedzy i mogą przyczynić się do rozwoju dziedzin takich jak inżynieria materiałowa, fizyka oraz chemia.

9. Literatura

1. Sharmoukh, W. *et al.* Comparison between Benzothiadizole-Thiophene-and Benzothiadizole-Furan-Based D-A- π -A Dyes Applied in Dye-Sensitized Solar Cells: Experimental and Theoretical Insights. *ACS Omega* **5**, 16856–16864 (2020).
2. Liu, C., *et al.* Donor for NIR-II Molecular Fluorophores with Enhanced Bioimaging Performance. *Research* **6**, 1-11 (2023).
3. Ipuy, M., *et al.* Novel pH-sensitive probes with a ratiometric detection for intracellular pH. *Nanobiosyst.: Process., Charact., Appl.* **9171**, 91710Q (2014).
4. Liu, M. & Jin, X. Synthesis of novel furan-based conjugated polymer for organic flexible electronics. in *International Conference on Optoelectronic Information and Functional Materials* (2022).
5. Redon, S. *et al.* Tuning the solid-state emission of small push-pull dipolar dyes to the far-red through variation of the electron-acceptor group. *Dyes and Pigments* **156**, 116–132 (2018).
6. Silva, L. M. *et al.* Probing the high performance of photoinduced birefringence in V-shaped azo/PMMA guest-host films. *RSC Adv.* **10**, 40806–40814 (2020).
7. Moreno-Yruela, C. *et al.* D- π -A Compounds with Tunable Intramolecular Charge Transfer Achieved by Incorporation of Butenolide Nitriles as Acceptor Moieties. *J. Org. Chem.* **80**, 12115–12128 (2015).
8. Jhaveri, S. J. *et al.* Direct three-dimensional microfabrication of hydrogels via two-photon lithography in aqueous solution. *Chem. Mater.* **21**, 2003–2006 (2009).
9. Zhu, H. *et al.* Intramolecular charge transfer enhanced optical limiting in novel hydrazone derivatives with a D1-D-Ai- π -A structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 12150–12161 (2024).
10. Imato, K., *et al.* Development of an intramolecular charge transfer-type colorimetric and fluorescence sensor for water by fusion with a julolidine structure and complexation with boron trifluoride. *RSC Adv.* **9**, 31466–31473 (2019).
11. Pal, A., *et al.* A detailed insight into anion sensing based on intramolecular charge transfer (ICT) mechanism: A comprehensive review of the years 2016 to 2021. *Coord. Chem. Rev.* **448**, 214167 (2021).
12. Adamow, A. *et al.* Electrically controlled white laser emission through liquid crystal/polymer multiphases. *Light Sci. Appl.* **9**, 1-9 (2020).
13. Nedumpara, R. J. *et al.* Study of Solvent Effect in Laser Emission from Coumarin 540 Dye Solution. *Appl. Opt.* **46**, 4786-4792 (2007).
14. Fan, R., *et al.* Solid state lasers based on LDS 698 doped in modified polymethyl methacrylate. *Opt. Express* **16**, 9804-9810 (2008).
15. Rémond, M. *et al.* 4,5,5-Trimethyl-2,5-dihydrofuran-Based Electron-Withdrawing Groups for NIR-Emitting Push-Pull Dipolar Fluorophores. *J. Org. Chem.* **84**, 9965–9974 (2019).
16. Ipuy, M. *et al.* Solid state red biphotonic excited emission from small dipolar fluorophores. *J. Mater. Chem. C Mater.* **4**, 766–779 (2015).
17. Strataki, *et al.* Effect of aggregation of dyes adsorbed on nanocrystalline titania films on the efficiency of photodegradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **191**, 13–18 (2007).
18. Bureš, F. Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules. *RSC Advances* **4** 58826–58851 (2014).
19. Villarón, D. *et al.* Stiff-Stilbene Photoswitches: From Fundamental Studies to Emergent Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 13192–13202 (2020).
20. Irie, M., *et al.* Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chem. Rev.* **114**, 12174–12277 (2014).
21. Gao, Y., *et al.* Morphology Regulation and Quenching Mechanism of AIE Nanobowls by Side Chain Engineering of Azobenzene Homopolymers. *Macromolecules* **58**, 10778–10786 (2025).

22. Waldeck, D. H. Photoisomerization dynamics of stilbenes in polar solvents. *J. Mol. Liq.* **57**, 127–148 (1993).
23. Bohr, N. I. On the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **26**, 1–25 (1913).
24. Svelto, O. *Principles of Lasers. Principles of Lasers* (Springer US, 2010).
25. August B. *Grundriß Des Photometrischen Calcüles*. (Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1854).
26. Heinrich Kayser. *Handbuch Der Spectroscopie*. vol. 3 (S. Hirzel, Leipzig, 1905).
27. Mayerhöfer, T. G., Pahlow, S. & Popp, J. The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* vol. 21 2029–2046 Preprint at <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464> (2020).
28. Ruziewicz, Zdzisław, Pigoń, K. *Chemia Fizyczna 2 Fizykochemia Molekularna*. (Wydawnictwo naukowe PWN, 2012).
29. Greenberg, D., et al. *Compendium of Quantum Physics. Compendium of Quantum Physics* (Springer Berlin Heidelberg, 2009).
30. Dhar, S. et al. Effect of solvent environment on the Photophysics of a newly synthesized bioactive 7-oxy(5-selenocyanato-pentyl)-2H-1-benzopyran-2-one. *J. Lumin.* **132**, 957–964 (2012).
31. Borrelli, A. The emergence of selection rules and their encounter with group theory, 1913–1927. *Stud. Hist. Philos. Sci. B* **40**, 327–337 (2009).
32. Franck, J. et al. Elementary process of photochemical, Trans. Faraday Soc. **21**, 536–542 (1926)
33. Maiman, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **187**, 493–494 (1960).
34. Hecht, J. Short history of laser development. *Opt. Eng.* **49**, 091002 (2010).
35. Purohit, G., et al. *Scientific Advancement. Scientific Advancement* (Weser Books, 2022).
36. John, A., et al. *A Systematic Review of Laser Surfacing, Resurfacing, and Cutting. Int. J. Eng. Technol.* **10**, 57–70 (2025).
37. Bäuerle, D. et al. Laser Processing and Chemistry: Applications in Nanopatterning, Material Synthesis and Biotechnology. *Rom. Rep. Phys.* **57**, 935–952 (2005).
38. Sznitko, L. et al.. Bichromatic Laser Dye As a Photonic Random Number Generator. *ACS Photonics* **8**, 1630–1638 (2021).
39. <https://www.scopus.com/> [data dostępu 12.12.2025 r].
40. Kaczmarek, F. *Wstęp Do Fizyki Laserów*. (Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, 1986).
41. Kannatey-Asibu, E. *Principles of Laser Materials Processing*. (Wiley, 2009).
42. Hecht, E. *Optyka*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012).
43. Atkins, P. W. *Chemia Fizyczna*. (Oxford University Press, 2007).
44. Oliveira, N. T. C. et al. Light Disorder as a Degree of Randomness to Improve the Performance of Random Lasers. *Phys. Rev. Appl.* **15**, 1–8 (2021).
45. Wiersma, D. S. The physics and applications of random lasers. *Nat. Phys.* **4**, 359–367 (2008).
46. Wiersma, D. S. The smallest random laser. *Nature* **406**, 132–135 (2000).
47. Letokhov, V. S. Generation Of Light by A Scattering Medium With Negative Resonance Absorption. *Soviet Physics Jetp* **26**, 835–840 (1967).
48. Lawandy, N. M et al. Laser action in strongly scattering media. *Nature* **368**, 436–438 (1994).
49. Luan, F. et al. Lasing in nanocomposite random media. *Nano Today* **10**, 168–192 (2015).
50. Cao, H. et al. Random lasers with coherent feedback. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electronics*, **9**, 111–119 (2003)
51. Ni, D., et al. Properties and Applications of Random Lasers as Emerging Light Sources and Optical Sensors: A Review. *Sensors* **23**, 1–29 (2023).
52. Dainty, J. C. The statistic of speckle patterns. in *Progress in Optics* **14**, 1–47 (1976).

53. Briers, D. *et al.* Laser speckle contrast imaging: theoretical and practical limitations. *J. Biomed. Opt.* **18**, 1–9 (2013).
54. Jacquot, P. Speckle Interferometry: A Review of the Principal Methods in Use for Experimental Mechanics Applications. *Strain*, **44**, 57–69 (2008)
55. Ni, D., *et al.* Threshold behavior and tunability of a diffusive random laser. *Opt. Express* **31**, 25747 (2023).
56. Szukalska, A., *et al.* Ultra-Photostable Random Lasing Coming from the Benzothiadiazole Derivative Dye-Doped Organic System. *J. Phys. Chem. C* **127**, 24618–24625 (2023).
57. Sznitko, L., *et al.* The role of polymers in random lasing. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **53**, 951–974 (2015).
58. Van Hoang, D., *et al.* Random Lasers: Characteristics, Applications and Some Research Results. *Comput. Methods Sci. Technol.* **Special Issue**, 47–51 (2010).
59. Freund, I. *et al.* Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications. *J. Stat. Phys.* **130**, 413–414 (2007).
60. Boschetti, A. *et al.* Spectral super-resolution spectroscopy using a random laser. *Nat. Photonics* **14**, 177–182 (2020).
61. Wang, Y. *et al.* Random lasing in human tissues embedded with organic dyes for cancer diagnosis. *Sci. Rep.* **7**, 1–7 (2017).
62. Szukalska, A. *et al.* White Lasing and White Fluorescence from the Simplified Two-Dyes Organic System. *Adv. Opt. Mater.* **11**, (2023).
63. Humood, N. Factors Affecting the Random Laser Generation: A Review. *J. Glob. Sci. Res. Phys.* **8**, 2023–3094 (2023).
64. Fritzche, J. Photochromism of tetracene. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **69**, 1035 (1867).
65. Hirshberg, Y. Photochromy in the bianthrone series. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **231**, 903–904 (1950).
66. Pianowski, Z. L. *Molecular Photoswitches: Chemistry, Properties, and Applications*. (Wiley-VCH, 2022).
67. Bouas-Laurent, H. & Dürr, H. Organic Photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* **73** (2001).
68. Arnold, D. R. *et al.* *Synthetic applications of organic photochemistry*. in *Photochemistry* (Academic Press, 1974).
69. Pinkas, J. *et al.* Transformations of functional groups attached to cyclopentadienyl or related ligands in group 4 metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **296**, 45–90 (2015).
70. Urben, P. G. *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*. (Elsevier, 2017).
71. Desmond, E. W. & Turan, A. Chemical Equilibrium and Dissociation. in *Advanced Thermodynamics for Engineers* (Butterworth-Heinemann, 2015).
72. Postigo, C., *et al.* Groundwater Pollution: Sources, Mechanisms, and Prevention. in *Encyclopedia of the Anthropocene* (Elsevier, 2017).
73. Liu, R. *et al.* The Case of Medium-Dependent Dual Mechanisms for Photoisomerization: One-Bond-Flip and Hula-Twist. *PNAS* **97**, 11153–11158 (2000)
74. Liu, R. *et al.* Mechanisms of Photoisomerization of Polyenes in Confined Media: From Organic Glasses to Protein Binding Cavities. *Photochem. Photobiol.* **83**, 2–10 (2007).
75. Zhu, M. *et al.* Azobenzene-based small molecular photoswitches for protein modulation. *Org. Biomol. Chem.* **16**, 8434–8445 (2018).
76. Zheng, L. Q. *et al.* Solution Phase and Surface Photoisomerization of a Hydrazone Switch with a Long Thermal Half-Life. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 17637–17645 (2019).
77. Frassi, D. *et al.* Photoisomerization of Spiropyran in Solution: A Surface Hopping Investigation. *J. Phys. Chem. B* **128**, 5246–5253 (2024).

78. Takeuchi, S. *et al.* Spectroscopic tracking of structural evolution in ultrafast stilbene photoisomerization. *Science* (1979). **322**, 1073–1077 (2008).
79. Hartley, G. S. The Cis-form of Azobenzene. *Nature* **140**, 281 (1937).
80. Jerca, F. A. *et al.* Advances and opportunities in the exciting world of azobenzenes. *Nat. Rev. Chem.* **6**, 51–69 (2022).
81. Rémond, M. *et al.* Phosphine-based push-pull AIE fluorophores: Synthesis, photophysical properties, and TD-DFT studies. *Dyes and Pigments* **193**, (2021).
82. Leyssner, F. *et al.* Photoisomerization ability of molecular switches adsorbed on Au(111): Comparison between azobenzene and stilbene derivatives. *J. Phys. Chem. C* **114**, 1231–1239 (2010).
83. Papper, V. *et al.* Substituted Stilbenes: A New View on Well-Known Systems New Applications in Chemistry and Biophysics. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **140**, 39-52 (2001).
84. Chen, P. C. *et al.* Azobenzene and Stilbene: A Computational Study. *J. Mol. Struct.* **624**, 191-200 (2003)
85. Zhou, Y. *et al.* Photoisomerization of a 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran analog dye: a combined photophysical and theoretical investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 6282–6289 (2022).
86. Xi, W. *et al.* A novel stilbene-based organic dye with trans-cis isomer, polymorphism and aggregation-induced emission behavior. *Dyes and Pigments* **122**, 31–39 (2015).
87. Guo, X., *et al.* Visualizing intracellular particles and precise control of drug release using an emissive hydrazone photochrome. *Chem. Sci.* **11**, 3016–3021 (2020).
88. Tait, K. M. *et al.* Structural characterisation of the photoisomers of reactive sulfonated azo dyes by NMR spectroscopy and DFT calculations. *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 1010–1018 (2007).
89. Kl an, P. & Wirz, J. *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice* (Wiley, 2009).
90. Stranius, K. *et al.* Determining the photoisomerization quantum yield of photoswitchable molecules in solution and in the solid state. *Sci. Rep.* **7**, 1–9 (2017).
91. Airinei, A. *et al.* Optical properties of some new azo photoisomerizable bismaleimide derivatives. *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 6176–6193 (2011).
92. Nowicka-Jankowska, T. Some Properties of Isobestic Points. *J. Inorg. Nucl. Chem* **33**, 2050 (1971).
93. Szukalski, A., *et al.* Photoinduced birefringence in PMMA polymer doped with photoisomerizable pyrazoline derivative. *J. Phys. Chem. C* **119**, 10007–10014 (2015).
94. Layashenko, D. A. & Svirko, Yu. P. Crystal optics. in *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (Elsevier, 2024).
95. Tkachenko, I. M. *et al.* Photoinduced Birefringence and Liquid Crystal Orientation on Polymers with Different Azobenzene Content in the Main Chain. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 52945–52957 (2024).
96. Ebralidze, T. D., *et al.* Weigert's Effect Mechanism Observed in Dyes. *Appl. Opt.* **41**, 78-79 (2002).
97. Osterby, B., *et al.* Photochromic Sunglasses A Patent-Based Advanced Organic Synthesis Project and Demonstration. *J. Chem. Educ.* **68**, 424 (1991).
98. Sha Lv. Research and Application Progress of Photochromic Materials *J. Chem. Mater.* **1**, 4–6 (2022).
99. Meng, W., *et al.* Recent advances in photochromic smart windows based on inorganic materials. *Responsive Materials* **2**, 1-22 (2024).
100. Jeong, Y. C. *et al.* Photochromic optical memory based on non-destructive IR read-out. *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 1590–1594 (2009).
101. Chen, G. Y. *et al.* Towards Extremely Sensitive Ultraviolet-Light Sensors Employing Photochromic Optical Microfiber. *J. Sens.* **2015**, (2015).

102. Zhong, W. *et al.* Photoswitching the fluorescence of nanoparticles for advanced optical applications. *Chem. Sci.* **15**, 6218–6228 (2024).
103. Khan, S., *et al.* Reversible Photoswitching of Carbon Dots. *Sci. Rep.* **5**, 11423 (2015).
104. Köttner, L. *et al.* Path-Independent All-Visible Orthogonal Photoswitching for Applications in Multi-Photochromic Polymers and Molecular Computing. *Angew. Chem. Int. Ed.* **63**, e202409214 (2024).
105. Coppola, G. *et al.* Polarization-sensitive digital holographic imaging for characterization of microscopic samples: Recent advances and perspectives. *Appl. Sci. (Switzerland)*, **10**, 1-22 (2020).
106. Wang, X., *et al.* Solid-State Luminescent Molecular Photoswitches. *Acc. Mater. Res.* **4**, 311–322 (2023).
107. Regehly, M. *et al.* Xolography for linear volumetric 3D printing. *Nature* **588**, 620–624 (2020).
108. Huang, X. *et al.* Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules. *J. Mater. Chem. C*, **8**, 821–848 (2020).
109. Fuchter, M. J. On the Promise of Photopharmacology Using Photoswitches: A Medicinal Chemist's Perspective. *J. Med. Chem.* **63**, 11436–11447 (2020).
110. Grommet, A. B., *et al.* Molecular Photoswitching in Confined Spaces. *Acc. Chem. Res.* **53**, 2600–2610 (2020).
111. Volarić, J. *et al.* Molecular photoswitches in aqueous environments. *Chem. Soc. Rev.* **50**, 12377–12449 (2021).
112. Fang, L. *et al.* Robust, Ultrafast and Reversible Photoswitching in Bulk Polymers Enabled by Octupolar Molecule Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **63**, e202402349 (2024).
113. Krawczyk, P. *et al.* Both Benzannulation and Heteroatom-Controlled Photophysical Properties in Donor– π –Acceptor Ionic Dyes: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Materials* **18**, 1-20 (2025).
114. Serhan, M. *et al.* Total iron measurement in human serum with a smartphone. in *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings 2019* (American Institute of Chemical Engineers, 2019).
115. Yan, X. *et al.* General and Scalable Approach to Bright, Stable, and Functional AIE Fluorogen Colloidal Nanocrystals for in Vivo Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 25154–25165 (2018).
116. Hu, S. X., *et al.* UV-spectroscopy, electronic structure and ozonolytic reactivity of sesquiterpenes: A theoretical study. *J. Mol. Model.* **18**, 1455–1462 (2012).
117. Clayden, J., Greeves, N. & Warren, S. *Organic Chemistry*. (Oxford, 2012).
118. ' π -conjugated system' in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025. Online version 5.0.0, 2025 [dostęp 4.01.2026 r.].
119. Zhu, R. *et al.* Unleashing the potential of π -conjugation in organic framework materials for electrochemical energy storage and conversion. *Coord. Chem. Rev.* **532**, 1-31 (2025).
120. Kuila, S. *et al.* Rigid and planar π -conjugated molecules leading to long-lived intramolecular charge-transfer states exhibiting thermally activated delayed fluorescence. *Nature Communications* **15**, 1-11 (2024).
121. Misra, R. & Bhattacharyya, S. P. *Intramolecular Charge Transfer*. (Wiley, 2018).
122. Rao, J. *et al.* Spectroscopic properties and anharmonic force field of furan (C₄H₄O) and methylfuran (C₅H₆O): A DFT study. *Chem. Phys. Lett.* **871**, 1-10 (2025).
123. Hansch, C. *et al.* A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem. Rev.* **91** (1991).
124. Tsai, M. F. *et al.* Au nanorod design as light-absorber in the first and second biological near-infrared windows for in vivo photothermal therapy. *ACS Nano* **7**, 5330–5342 (2013).

125. Ashoka, A. *et al.* Brightness of fluorescent organic nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* vol. **52**, 4525–4548 (2023).
126. Luo, J. *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chemical Communications* **18**, 1740–1741 (2001).
127. Mei, J., *et al.* Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem. Rev.* **115**, 11718–11940 (2015).
128. Tang, Y. & Tang, B. Z. *Handbook of Aggregation Induced-Emission*. vol. 1 (Wiley, 2022).
129. Cansever, O. *et al.* G. Design, Synthesis, and Aggregation-Induced Emission Properties of a Novel D- π -A Conjugated Molecule as a Selective Hydrazine Sensor. *ACS Omega* **10**, 45671–45679 (2025).
130. Wang, Z., *et al.* Conjugated Aggregation-Induced Fluorescent Materials for Biofluorescent Probes: A Review. *Biosensors* **13**, 1-17 (2023).
131. Choi, W. J. *et al.* Development of BODIPY-based dyes with ICT and AIE characteristics for dual-channel CO₂ detection in ionic liquid optical sensors. *J. Mater. Chem. C Mater.* **13**, 18322–18337 (2025).
132. Wu, Y. *et al.* Multicolor AIE-active photoswitches with improved fatigue resistance by introducing asymmetric photoactive units. *J. Mater. Chem. C Mater.* **12**, 2552–2560 (2024).
133. Tang, Y. & Tang, B. Z. *Handbook of Aggregation-Induced Emission*. vol. 2 (Wiley, 2022).
134. Wang, S. *et al.* The Bioimaging Story of AIEgens. *Chem. Biomed. Imaging* **1**, 509–521 (2023).
135. Chen, B. *et al.* AIEgen-Peptide Bioprobes for the Imaging of Organelles. *Biosensors* **12**, 1-16 (2022).
136. Yang, C. *et al.* Mitigating fluorescence spectral overlap in wide-field endoscopic imaging. *J. Biomed. Opt.* **18**, 086012 (2013).
137. Zhang, Z. *et al.* Aggregation-Induced Emission Metallocuboctahedra for White Light Devices. *JACS Au* **2**, 2809–2820 (2022).
138. Wu, W. & Liu, B. Aggregation-induced emission: Challenges and opportunities. *Natl. Sci. Rev.* **8**, 1-3 (2021).
139. Zhou, X. *et al.* Ultrabright AIEdots with tunable narrow emission for multiplexed fluorescence imaging. *Chem. Sci.* **10**, 1-8 (2022).
140. Ren, K. *et al.* Aggregation-induced emission(AIE)for next-generation biosensing and imaging: A review. *Biosens. Bioelectron.* **271**, 1-19 (2025).
141. Zhang, E. *et al.* A novel biomass-based reusable AIE material: AIE properties and potential applications in amine/ammonia vapor sensing and information storage. *J. Mater. Chem. C Mater.* **7**, 8404–8411 (2019).
142. Liu, C. *et al.* D- π -A structure fluorophore: NIR emission, response to viscosity, detection cyanide and bioimaging of lipid droplets. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **267**, 1-7 (2022).
143. Martín, R. *et al.* Self-assembled D- π -A multifunctional systems with tunable stimuli-responsive emission and optical waveguiding behaviour. *J. Mater. Chem. C Mater.* **12**, 2903–2910 (2024).
144. Kim, T. D. *et al.* D- π -a conjugated molecules for optoelectronic applications. *Macromol. Rapid Commun.* **36**, 943–958 (2015).
145. Campagnola, P. J. *et al.* High-resolution nonlinear optical imaging of live cells by second harmonic generation. *Biophys. J.* **77**, 3341–3349 (1999).
146. Durko-Maciag, M. *et al.* Real-Time Tunable Red/Near-Infrared Solid-State Emitters in the First Biological Window: 9,9-Diethyl-2-diphenylaminofluorene-Based Push-Pull Fluorophores for Distributed Feedback and Random Lasing Applications. *ChemPhotoChem* **6**, 1-8 (2022).
147. Sabek, H. A. Z. *et al.* Photophysical properties and fluorosolvatochromism of D- π -A thiophene based derivatives. *RSC Adv.* **10**, 43459–43471 (2020).

148. Villarón, D. *et al.* Stiff-Stilbene Photoswitches: From Fundamental Studies to Emergent Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 13192–13202 (2020).
149. Hori, A. *et al.* D- π -A Fluorophores with Strong Solvatochromism for Single-Molecule Ratiometric Thermometers. *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 9953–9961 (2025).
150. Park, J. M. *et al.* Effect of donor- π -acceptor structure on photochromism of dithienylethene-based dyes. *Dyes and Pigments* **177**, 1-12 (2020).
151. Anderson, S., *et al.* Benzofuran Trimers for Organic Electroluminescence. *Chem. – Eur. J.* **10**, 518–527 (2004).
152. Gao, H., *et al.* AIEgen-based fluorescent nanomaterials: Fabrication and biological applications. *Molecules* **23**, 1–20 (2018).
153. Lupinska, K. *et al.* Efficient optical photoswitching of benzyloxy- substituted TCF-based D – π – A molecules. *J. Mater. Chem. C* **13**, 20519-20530 (2025)
154. Lozano-Hernández, L. A. *et al.* Efficient OLEDs fabricated by solution process based on carbazole and thienopyrrolediones derivatives. *Molecules* **23**, 1–19 (2018).
155. Kandi, D., *et al.* Calculation of relative fluorescence quantum yield and Urbach energy of colloidal CdS QDs in various easily accessible solvents. *J. Lumin.* **231**, 1-7 (2021).
156. Ware, W. R. *et al.* Relative fluorescence quantum yields using an integrating sphere. The quantum yield of 9,10-diphenylanthracene in cyclohexane. *Chem. Phys. Lett.* **39**, 449–453 (1976).
157. Image(s) provided by Servier Medical Art (<https://smart.servier.com>), licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).
158. Yang, Z. C. *et al.* Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate. *Chem. Commun.* **47**, 11615–11617 (2011).
159. Bavali, A. *et al.* Anisotropic behavior of random lasing in a highly concentrated dye solution. *Opt. Express* **30**, 15685 (2022).
160. Yin, L. *et al.* Coherent random lasing from nano-scale aggregates of hybrid molecules by enhanced near zone scattering. *RSC Adv.* **6**, 85538–85544 (2016).
161. Ngo, A. H. *et al.* Structure-activity relationship study of half-sandwich metal complexes in aqueous transfer hydrogenation catalysis. *Inorg. Chem. Front.* **7**, 583–591 (2020).
162. Ma, D., *et al.* Development of improved dual-diazonium reagents for faster crosslinking of tobacco mosaic virus to form hydrogels. *RSC Adv.* **9**, 29070–29077 (2019).
163. Hansch, C. *et al.* W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem. Rev. IBB* vol. **91**, 165-195 (1991).
164. Unny, D. *et al.* Effect of Flexible, Rigid Planar and Non-Planar Donors on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Electrochem. Soc.* **165**, 845–860 (2018).
165. Slobodinyuk, D. *et al.* Carbazole-Versus Phenothiazine-Based Electron Donors for Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *Molecules* **30**, 1-22 (2025).
166. Xochicale-Santana, L. *et al.* *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds Volume 1: Fundamental Principles and Methods* (Elsevier, 2021) .
167. Nayak, J. N. *et al.* Thermodynamic properties of water + tetrahydrofuran and water + 1,4-dioxane mixtures at (303.15, 313.15, and 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **49**, 468–474 (2004).
168. Hao, J. *et al.* Origin of cononsolvency, based on the structure of tetrahydrofuran-water mixture. *Journal of Chemical Physics* **132**, 154902 (2010).
169. Nath, D., *et al.* X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Mater. Chem. Phys.* **239**, 1-9 (2020).
170. Lupinska, K. *et al.* Emission in the Biological Window from AIE-Based Carbazole-Substituted Furan-Based Compounds for Organic Light-Emitting Diodes and Random Lasers. *ACS Omega*, **9**, 40769-40782 (2024).

171. Yoshida, K. *et al.* Electrically driven organic laser using integrated OLED pumping. *Nature* **621**, 746–752 (2023).
172. Chen, H. X. *et al.* Low Threshold Microlasers Based on Organic-Conjugated Polymers. *Front. Chem.* **9**, 1-6 (2021).
173. Redding, B. *et al.* Low-Spatial Coherence Electrically-Pumped Semiconductor Laser for Speckle-Free Full-Field Imaging, *PNAS*, **112**, 1304-1309 (2015)
174. Groeneveld, I. *et al.* Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *Dyes and Pigments* **210**, 110999 (2023).
175. He, G. S., *et al.* Multiphoton absorbing materials: Molecular designs, characterizations, and applications. *Chem. Rev.* **108**, 1245–1330 (2008).
176. Hanczyc, P. *et al.* Two-photon excited lasing for detection of amyloids in brain tissue. *J. Photochem. Photobiol. B* **228**, 1-7 (2022).
177. Zheng, Q. *et al.* Frequency-upconverted stimulated emission by simultaneous five-photon absorption. *Nat. Photonics* **7**, 234–239 (2013).
178. Wang, Y. *et al.* Red emissive AIE nanodots with high two-photon absorption efficiency at 1040 nm for deep-tissue in vivo imaging. *Biomed. Opt. Express* **6**, 3783 (2015).
179. Armas-Rillo, S. *et al.* Analysis of Random Lasing in Human Blood. *Biosensors* **14**, 1-12 (2024).
180. Wang, Y. *et al.* Random lasing in human tissues embedded with organic dyes for cancer diagnosis. *Sci. Rep.* **7**, 1-7 (2017).
181. Fan, F. *et al.* Improving the polarization-holography performance of PQ/PMMA photopolymer by doping with THMFA. *Opt. Express* **26**, 17794 (2018).
182. Mendonça, C. R. *et al.* Photoinduced birefringence in di-azo compounds in polystyrene and poly(methyl methacrylate) guest-host systems. *Opt. Mater.* **30**, 216–221 (2007).
183. Myers, D. R. Solar radiation modeling and measurements for renewable energy applications: Data and model quality. *Energy* **30**, 1517–1531 (2005).
184. Qiu, Q. *et al.* Photon Energy Storage in Strained Cyclic Hydrazones: Emerging Molecular Solar Thermal Energy Storage Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 12627–12631 (2022).
185. Wang, W., *et al.* Design and applications of photochromic compounds for quantitative chemical analysis and sensing. *Chemical Communications* **61**, 8327–8338 (2025).
186. Mäeots, M.-E. Freeze frame: cracking molecular motion. *Nature* **642**, 827-829 (2025).
187. Peterson, J., *et al.* Improving the kinetics and dark equilibrium of donor–acceptor Stenhouse adduct by triene backbone design. *Chem. Commun.* **58**, 2303–2306 (2022).
188. Plouzeau, M., *et al.* Polymer/dye blends: Preparation and optical performance: A short review. *J. Appl. Polym. Sci.* **139**, 1-16 (2022).
189. Sundararajan, P. R. Small molecule self-assembly in polymer matrices. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **56**, 451–478 (2018).
190. Schyns, Z. O. G., *et al.* Effect of Polymer Host on Aggregation-Induced Enhanced Emission of Fluorescent Optical Brighteners. *ACS Appl. Polym. Mater.* **6**, 2031–2040 (2024).

Dorobek naukowy autora

Publikacje naukowe

1. **Kamila Lupinska**, Kinga Szkaradek, Kacper Parafiniuk, Robert Gora, Piotr Fita, Yann Bretonnière, Chantal Andraud, Lech Sznitko; Efficient Optical Photoswitching of Benzyloxy-Substituted TCF-based D- π -A molecules; Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13, 20519-20530; IF 5.1 (2024), Punkty MEiN: 140
autorzy korespondencyjni: Kamila Lupinska, Lech Sznitko
2. **Kamila Lupinska**, Sonia Kotowicz, Anna Grabarz, Mariola Siwy, Karolina Sulowska, Sebastian Mackowski, Lulu Bu, Yann Bretonnière, Chantal Andraud, Ewa Schab-Balcerzak, Lech Sznitko; Emission in the Biological Window from AIE-based Carbazole-Substituted Furan-based Compounds for Organic Light-Emitting Diodes and Random Lasers, ACS Omega, 2024, 9, 39, 40767-40782; IF 4.3 (2024), Punkty MEiN: 70
autorzy korespondencyjni: Kamila Lupinska, Lech Sznitko
3. **Kamila Lupinska**, Martyna Durko Maciąg, Chantal Andraud, Yann Bretonnière, Piotr Hanczyc, Piotr Fita, Piotr Szulim, Jarosław Mysliwiec, Lech Sznitko; One- and two-photon Lasing from TCF-based AIE dye, Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11, 4937-4945; IF 5.7 (2023), Punkty MEiN: 140
autorzy korespondencyjni: Kamila Lupinska, Lech Sznitko

Referaty konferencyjne

1. Anna Pałko-Łabuz, **Kamila Lupinska**, Piotr Fita, Yann Bretonnière, Chantal Andraud, Kamila Środa-Pomianek, Lech Sznitko; AIE properties of a newly synthesized furan-based derivative and its application in bioimaging, 9th FEBS Congress "Bridging Continents to Advance Life Science" FEBS Open Bio, 2025, 2, 160-160; IF: 2.3 (2024)
Punkty MEiN: 70
Termin: 5-9.07.2025 r.; Istanbul (Türkiye)

Konferencje krajowe oraz zagraniczne

1. **Kamila Lupinska**

Wrocławskie Seminarium Luminescencyjne

Tytuł wystąpienia: Bichromatyczna akcja laserowa a generacja liczb losowych

Termin: 29.10.2025 r.; Wrocław (Polska)

Typ wystąpienia: krótka prezentacja ustna – wykład zaproszony

2. **Kamila Lupinska**

PhD fest³

Tytuł wystąpienia: Czy możemy ukryć hasło w próbówce?

Termin: 20.10.2025 r.; Wrocław (Polska)

Typ wystąpienia: prezentacja ustna – wykład zaproszony

3. **Kamila Lupinska**, Konrad Cyprych, Yann Bretonnière, Chantal Andraud,

Lech Sznitko

17th International conference on material chemistry

Tytuł wystąpienia: Random number generation using AIE-induced dual laser emission

Termin: 7-10.07.2025 r.; Edynburg (Wielka Brytania)

Typ wystąpienia: prezentacja posterowa

4. **Kamila Lupinska**, Piotr Fita, Yann Bretonnière, Chantal Andraud, Lech

Sznitko

VIII Polska Konferencja Optyczna

Tytuł wystąpienia: Ultra-stabilna 2-fotonowo wzbudzana randomiczna akcja laserowa uzyskana dla organicznej pochodnej furanowej

Termin: 30.06-3.07.2025 r.; Rzeszów (Polska)

Typ wystąpienia: prezentacja posterowa

5. **Kamila Lupinska**, Yann Bretonnière, Chantal Andraud, Lech Sznitko

8th World Chemistry Conference and Exhibition

Tytuł wystąpienia: Influence of different electron-acceptor group on Real-Time Photoisomerisation and Structural Changes in furan-based Donor- π - Acceptor

Termin: 23-24.06.2025 r.; Praga (Czechy)

Typ wystąpienia: prezentacja ustna

6. **Kamila Lupinska**, Lech Sznitko, Yann Bretonnière, Chantal Andraud
XXIII Kryształ Molekularne 2024
Tytuł wystąpienia: Zastosowania optyczne małowcząsteczkowych związków chemicznych o budowie typu Donor- π -Akceptor
Termin: 9-13.09.2024 r.; Dymaczewo Nowe (Polska)
Typ wystąpienia: prezentacja ustna
7. **Kamila Lupinska**, Lech Sznitko, Yann Bretonnière, Chantal Andraud
29th PhotoIUPAC, IUPAC Symposium on Photochemistry
Tytuł wystąpienia: Optical Kerr Effect and photoswitching in newly small furan-based organic compounds
Termin: 14-19.07.2024 r.; Walencja (Hiszpania)
Typ wystąpienia: prezentacja posterowa
8. **Kamila Lupinska**, Lech Sznitko
VII Ogólnopolska Konferencja Kryształki Molekularne
Tytuł wystąpienia: Właściwości spektroskopowe małowcząsteczkowych związków organicznych o budowie typu Donor- π -Akceptor
Termin: 13-15.09.2023 r.; Poznań (Polska)
Typ wystąpienia: prezentacja ustna – nagroda w kategorii „Najlepsze wystąpienie ustne”
9. **Kamila Lupinska**, Lech Sznitko, Ewa Schab-Balcerzak, Sebastian Maćkowski, Karolina Sulowska, Sonia Kotowicz, Yann Bretonnière, Chantal Andraud
20th International Conference on Luminescence
Tytuł wystąpienia: Applications of tunable AIE-dyes based on furan derivatives
Termin: 27.08-1.09.2023 r.; Paryż (Francja)
Typ wystąpienia: prezentacja posterowa
10. **Kamila Lupinska**, Agnieszka Siomra, Chantal Andraud, Lech Sznitko, Marcin Nyk
PANIC Summer School 2023
Tytuł wystąpienia: Linear and nonlinear properties of novel furan-based organic compounds exhibiting AIE behaviour
Termin: 15-19.05.2023 r.; Wrocław (Polska)
Typ wystąpienia: prezentacja posterowa

11. **Kamila Lupinska**, Lech Sznitko, Piotr Fita, Piotr Hańczyc, Yann Bretonnière, Chantal Andraud
XXII Konferencja Naukowa Krysztaly Molekularne
Tytuł wystąpienia: Badanie wpływu agregacji pochodnych TCF na emisję stymulowaną
Termin: 5-9.09.2022 r.; Kroczyce (Polska)
Typ wystąpienia: prezentacja posterowa
12. **Kamila Lupinska**, Lech Sznitko, Piotr Fita, Piotr Hańczyc
X Kongres Technologii Chemicznej
Tytuł wystąpienia: Jedno i dwufotonowa emisja laserowa z wykorzystaniem barwnika 2,4,6-OMe-TCF
Termin: 11-14.05.2022 r.; Wrocław (Polska)
Typ wystąpienia: prezentacja ustna
13. **Kamila Lupinska**, Martyna Durko-Maciąg, Lech Sznitko
Studencka Konferencja Naukowa
Tytuł wystąpienia: Generacja akcji laserowej w wybranych pochodnych trójcyjanofuranów
Termin: 2-4.12.2021 r.; online
Typ wystąpienia: prezentacja ustna
14. **Kamila Lupinska**, Piotr Solarz Kumquat Conference 2021
Tytuł wystąpienia: Synthesis and research of properties of GGG doped by ions Sm^{3+}
Termin: 20.09.2021 r.; online
Typ wystąpienia: prezentacja posterowa – wyróżnienie

Staże krajowe i zagraniczne

Zagraniczne

Poniższe staże naukowo-badawcze były przeze mnie realizowane na École Normale Supérieure de Lyon we Francji (ENS de Lyon) w następujących okresach:

- i. 20-27.09.2025 r.;
- ii. 11-31.05.2025 r.;
- iii. 1.10.2023 r. – 31.03.2024 r.

Krajowe:

Poniższe staże naukowo-badawcze były przeze mnie realizowane na Uniwersytecie Warszawskim w okresach:

- i. 7-24.01.2025 r.;
- ii. 25.06 – 8.07.2023 r..

Uczestnictwo w projektach naukowych:

1. Tytuł: Małocząsteczkowe związki typu donor-akceptor na bazie furanu i ich właściwości ftoniczne
Instytucja finansująca/nazwa programu: Narodowe Centrum Nauki/PRELUDIUM BIS2
Kierownik projektu: dr hab. inż. Lech Sznitko, prof. PWr
Okres realizacji: 1.10.2021 – 30.09.2025 r.
Przyznane środki finansowe: 541 680 PLN
Sygnatura: 2020/39/ST5/01865
2. Pozyskanie środków na wyjazd do zagranicznego ośrodka naukowego
Instytucja finansująca/nazwa programu: Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej/NAWA PRELUDIUM BIS2
Okres realizacji: 1.10.2023 – 31.03.2024 r.
Przyznane środki finansowe: 61 000 PLN
Sygnatura: BPN/PRE.2022/1/00028

Kierowanie projektami naukowymi:

1. Tytuł: Generacja liczb losowych na podstawie podwójnej emisji laserowej uzyskanej w ośrodku rozpraszającym
Instytucja finansująca/nazwa programu: Narodowe Centrum Nauki/PRELUDIUM23
Okres realizacji: 1.04.2025 r. – 31.03.2026 r.
Przyznane środki finansowe: 69 906 PLN
Sygnatura: 2024/53/N/ST4/03782

2. Tytuł: Influence of different electron-acceptor groups on Real-Time Photoisomerization and Structural Changes in furan-based D- π -A Compounds
Instytucja finansująca/nazwa programu: Politechnika Wrocławska – MINIGRANTY dla Doktorantów Politechniki Wrocławskiej
Okres realizacji: 1.03 – 15.09.2025 r.
Przyznane środki finansowe: 20 000 PLN
Sygnatura: 50SD/0010/25

Podziękowania

Realizacja badań naukowych zawartych w niniejszej rozprawie doktorskiej nie byłaby możliwa bez niezwykle licznej grupy osób, która wspierała mnie od początku aż do końca. Chciałabym tym samym wyrazić wdzięczność wszystkim życzliwym osobom, które spotkałam na swojej drodze, a których nie sposób wszystkich wymienić z nazwiska, gdyż zapewne podwoiłoby to objętość tej pracy. Niemniej jednak, niektórym z nich należą się szczególne podziękowania:

Przede wszystkim – promotorowi tej rozprawy doktorskiej – Profesorowi Lechowi Sznitko, który od samego początku uwierzył we mnie jeszcze za nim ja tak naprawdę zaczęłam wierzyć w siebie. Chciałabym podziękować za to, że nigdy tak naprawdę nie zostałam sama z żadnym pytaniem badawczym oraz za wszystkie inspirujące dyskusje, które napędzały mnie do dalszych badań. Szczególnie wdzięczna jestem za wyjątkowo duże a zaufanie i swobodę badawczą, gdyż w głębi duszy uważam, że to były główne czynniki, które nauczyły mnie samodzielności naukowej.

I would like to thank Dr Yann Bretonnière from ENS de Lyon, who kindly welcomed me to France and patiently explained everything about chemistry that I asked. I have no words to express my gratitude. You supported every experimental idea I pursued. I sincerely thank you for your commitment, for your help with the synthesis, and for the interpretation of the NMR data in this work. I truly appreciate the time you spent with me in the laboratory, explaining every detail in a way that I was able to understand.

I would like to thank Prof. Chantal Andraud for the great opportunity of spending so much time in France. I truly appreciate your support and kindness throughout each of my internships. Thank you for helping me carry out my projects within your group. I have no words to express how happy I am to have gained so much valuable experience in your laboratory.

Dziękuję dodatkowo całej Katedrze Optyki Materii Miękkiej oraz jej szefowi – Profesorowi Jarosławowi Myśliwcowi, przede wszystkim za możliwość rozwoju naukowego oraz realizacji wszystkich projektów, w których brałam udział. W szczególności chciałabym również wyróżnić pracowników: Dr inż. Alinę

Szukalską, która zawsze służyła mi dobrą radą oraz dzieliła się wiedzą, stanowiącym samym dla mnie jedną z większych inspiracji naukowych. Dr inż. Adamowi Szukalskiemu, Dr inż. Konradowi Cyprychowi oraz Dr inż. Pawłowi Karpińskiemu za wszystkie dobre rady oraz sugestie dotyczące badań naukowych.

Osobno należą się również podziękowania dla Prof. dra. hab. inż. W. Andrzeja Sokalskiego. Nie jestem w stanie wyrazić wdzięczności za wszelkie rady na samym początku mojej kariery naukowej, w szczególności te, które nakierowały mnie na wybór tak inspirującej i pełnej pasji grupy w jakiej było mi przyjemność realizować swoją rozprawę doktorską.

Wszystkim moim Przyjaciółom oraz Rodzinie, którzy mimo, że często nie do końca rozumieli istoty moich badań, za każdym razem bardzo mocno mi kibicowali i byli opoką w cięższych chwilach. Każdego z Was mam głęboko w sercu i bardzo serdecznie dziękuję za wszelką pomoc.

Na sam koniec chciałabym osobno podziękować swojej Mamie Marzenie, chyba najbardziej stworzenie mi możliwości nauki oraz poczucie, że tylko niebo jest limitem. Tak naprawdę zaraziłaś mnie w życiu uporem oraz wytrwałością w dążeniu do celu, które okazały się cechami wręcz idealnymi w trakcie realizacji doktoratu. Z dumą, i za każdym razem, swoje wszystkie prace naukowe kończące dany etap edukacji podpisuje drugim imieniem, takim samym jak Twoje, gdyż uważam, że tak naprawdę każdy mój sukces jest Twoim sukcesem. Bardzo Ci za wszystko dziękuję.

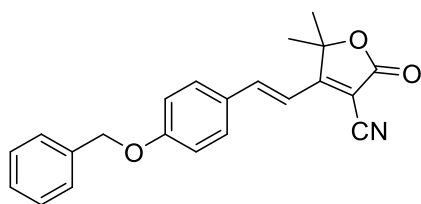
Narzeczonemu, który był przy mnie w momencie, w którym na poważnie zaczęłam rozważać doktorat, oraz jest ze mną teraz gdy go kończę. Mateuszu, wspierałeś mnie w moich najbardziej szalonych pomysłach dotyczących kolejnych badań, ale nie tylko. Jesteś niesamowicie mądrą osobą, której opanowanie ratowało mnie w wielu chwilach zwątpienia. Bardzo mocno dziękuję Ci za całą Twoją cierpliwość do mojego nadmiernego pracoholizmu, oraz całościowo, za to, że po prostu jesteś.

Suplement

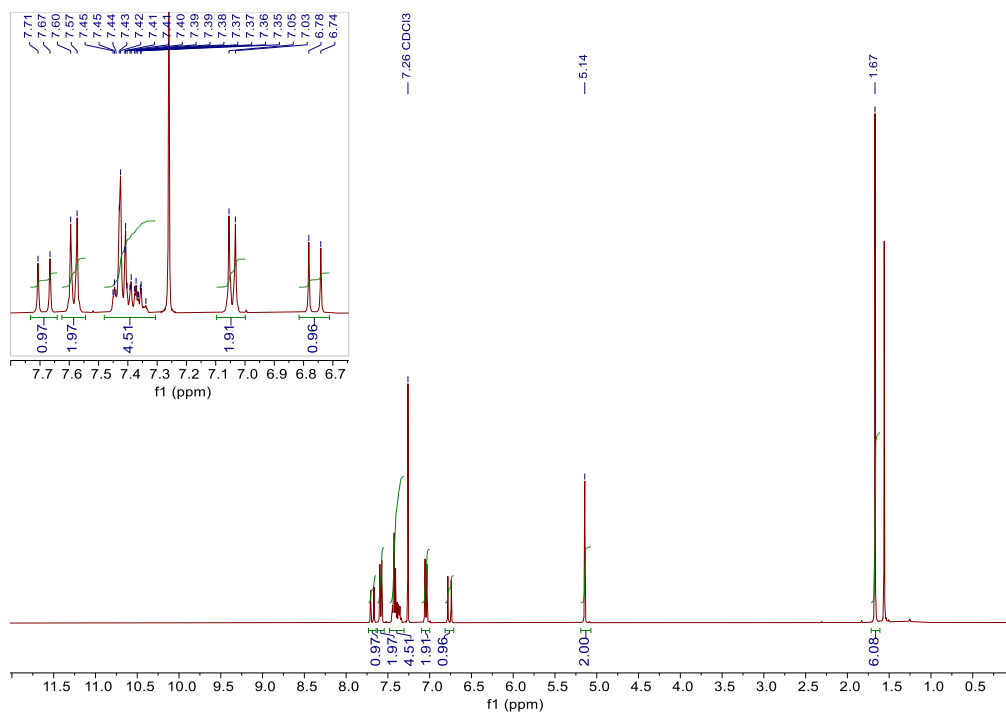
Poniższe opisy widm ^1H oraz ^{13}C NMR wraz z HRMS zostały przygotowane dzięki uprzejmości Dra. Yanna Bretonnière.

4-OBn-TOF

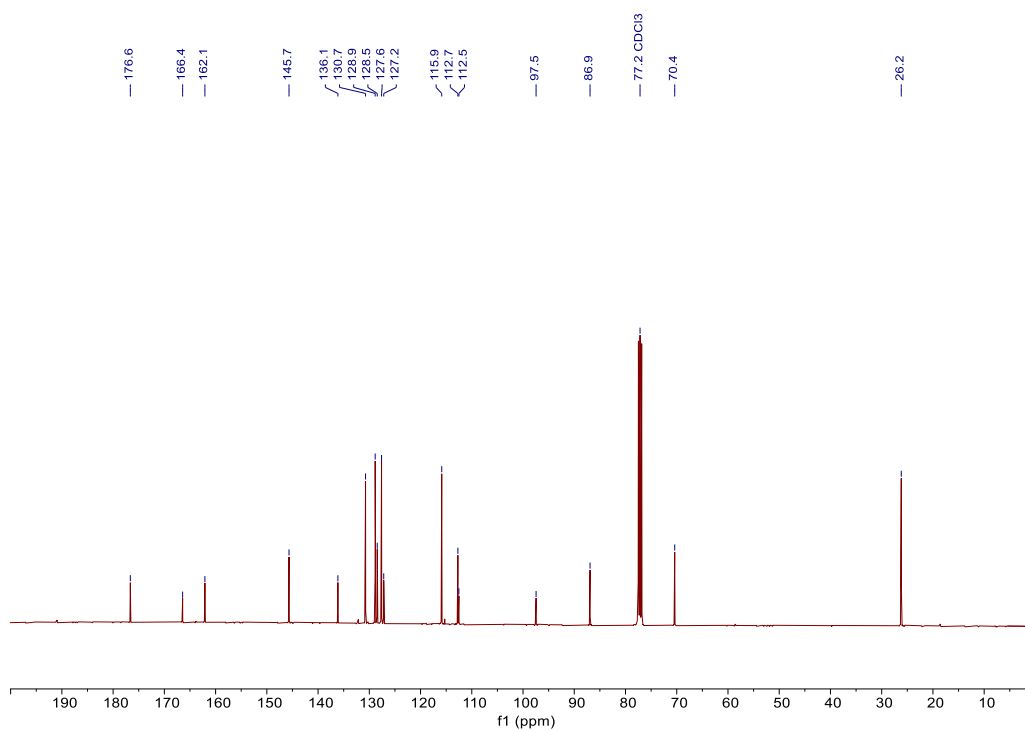
W fiolce o pojemności 5 ml rozpuszczono akceptor TOF (0,47 mmol; 71,22 mg) oraz 4-(benzylooksy)benzaldehyd (0,47 mmol; 100,00 mg) w 2,5 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano kroplę piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 60 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 30-sekundowym mieszaniem wstępnym). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Otrzymano czysty produkt w postaci żółtego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 55 %).



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.69 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 5H), 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.76 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 5.14 (s, 2H), 1.67 (s, 6H) ppm; ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 176.5, 161.9, 445.5, 136.0, 130.6, 128.7, 128.3, 127.5, 127.0, 115.7, 112.6, 112.4, 97.3, 88.8, 70.3, 26.0 ppm; HRMS (ESI-QTOF, pos): m/z calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NNaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 368.1257, found 368.1256.



Rysunek S1 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)



Rysunek S2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

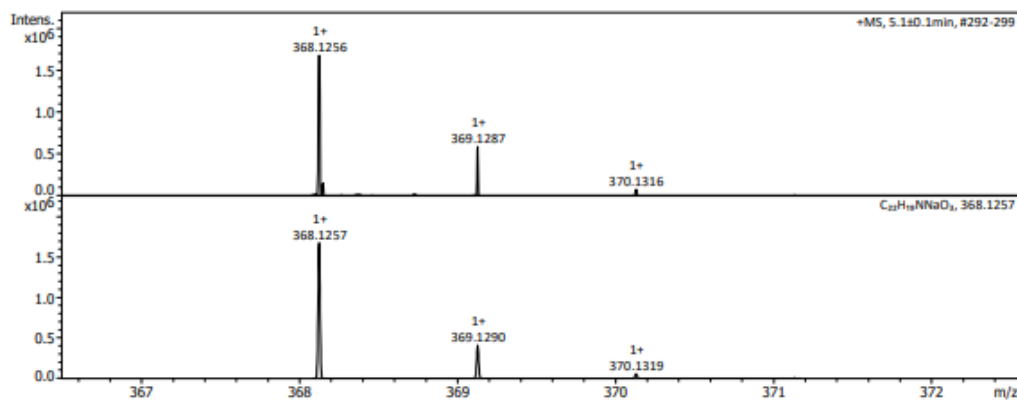
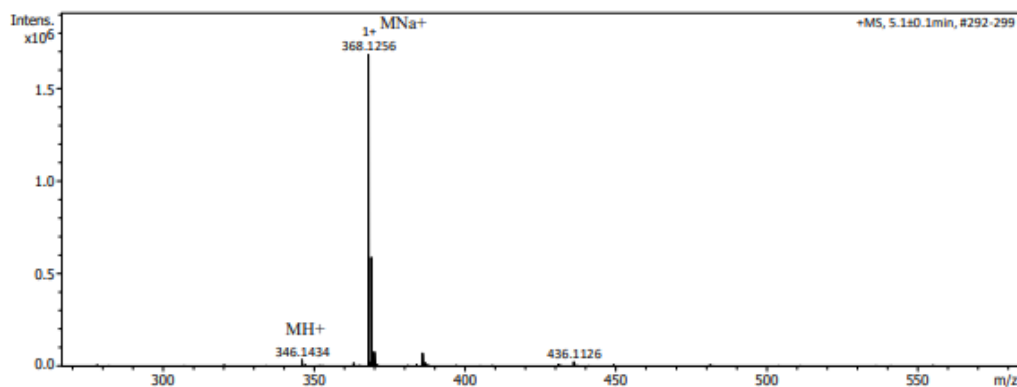
CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

Analysis Info

Analysis Name Impact2_231215_10_KL-01-20.d
 Method Tune_pos_Standard.m
 Comment
 Acquisition Date 12/15/2023 3:01:55 PM
 Instrument / Ser# impact II 1825265.1
 0081

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2000 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

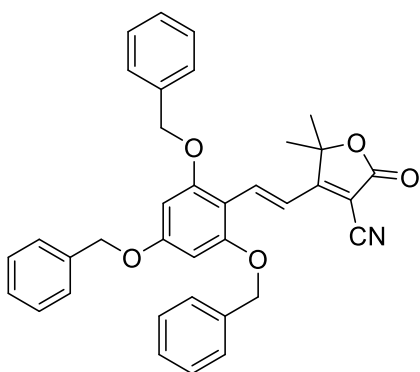


Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
346.1434	C ₂₂ H ₂₀ NO ₃	346.1438	C ₂₂ H ₁₉ NO ₃	1.1	20.5	M+H	1+
368.1256	C ₂₂ H ₁₉ NNaO ₃	368.1257	C ₂₂ H ₁₉ NO ₃	0.3	61.1	M+Na	1+

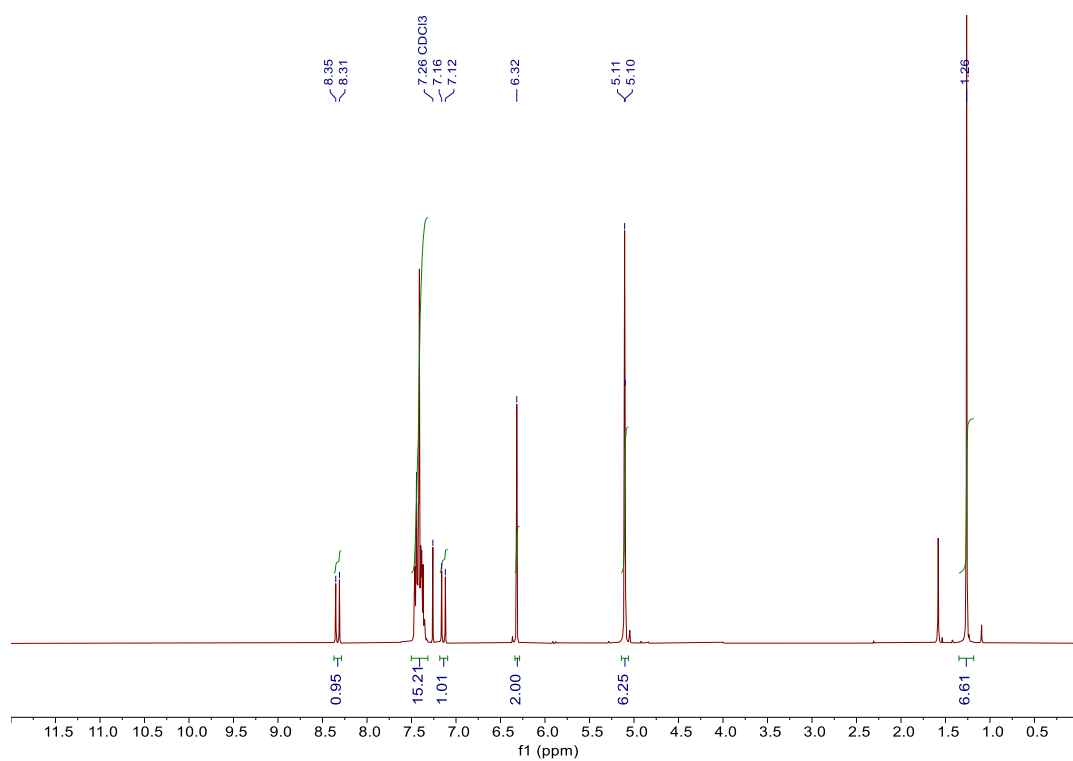
Rysunek S3 HRMS (ESI QTOF, pos).

2,4,6-OBn-TOF

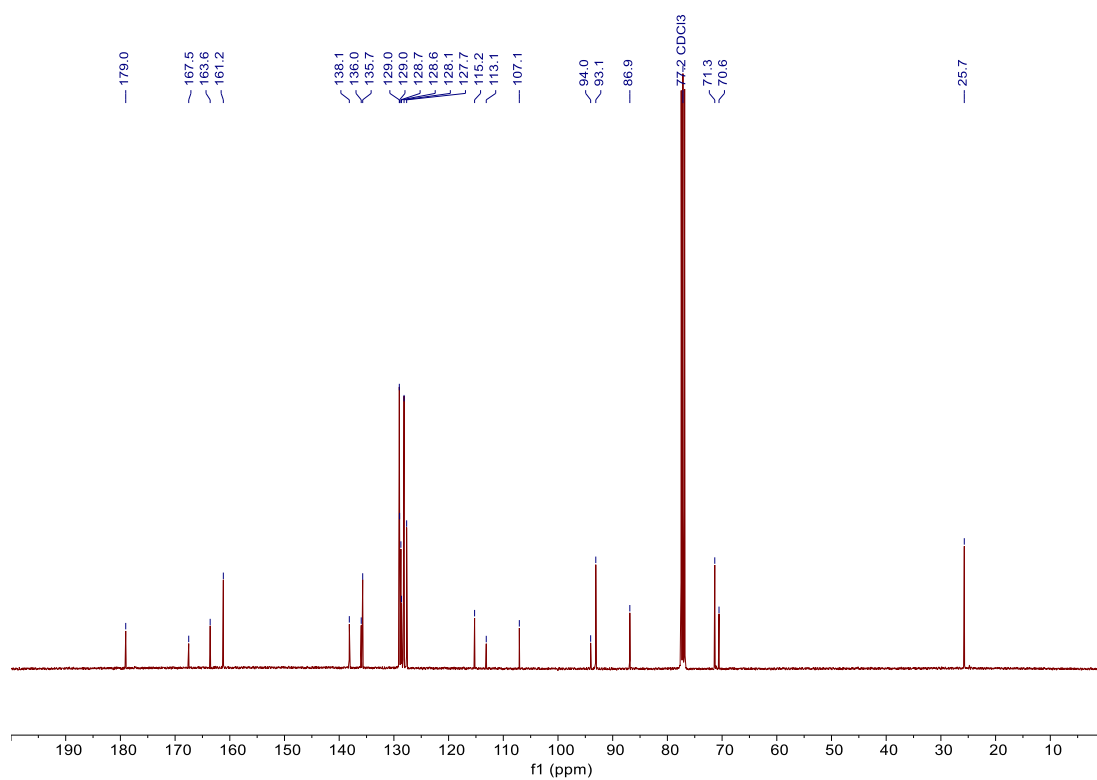
W fiolce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor TOF (0,99 mmol; 150,00 mg) oraz 2,4,6-(benzyloksy)benzaldehyd (0,90 mmol; 382,90 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano dwie krople piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 120 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 30-sekundowym mieszaniem wstępnym). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Otrzymano czysty produkt w postaci żółtego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 94 %).



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.33 (d, J = 16.4 Hz, 1H), 7.46 – 7.35 (m, 15H), 7.14 (d, J = 16.4 Hz, 1H), 6.32 (s, 2H), 5.11 (s, 4H), 5.10 (s, 2H), 1.26 (s, 6H) ppm ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 179.0, 167.5, 163.6, 161.2, 138.1, 136.0, 135.7, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.1, 127.7, 115.2, 113.1, 107.1, 94.0, 93.1, 86.9, 71.3, 70.6, 25.7 ppm ; HRMS (ESI-QTOF, pos): m/z calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{NO}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 558.2275, found 558.2270, calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{NNaO}_5$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 580.2094, found 580.2088, calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{KNO}_5$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 596.1834, found 596.1827.



Rysunek S4 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S5 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

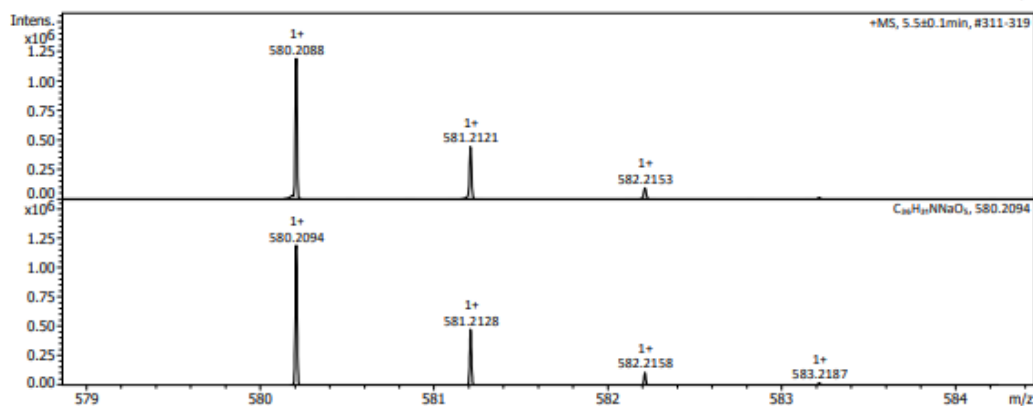
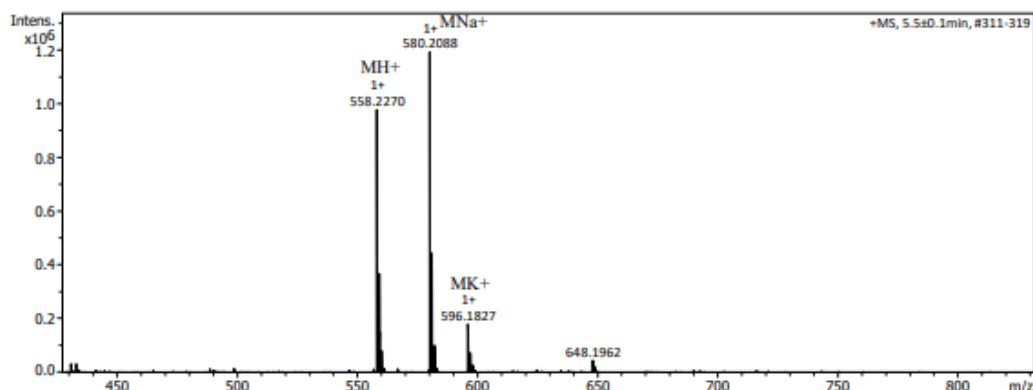
Analysis Info

Analysis Name Impact2_240226_06_KL_01_57.d
 Method Tune_pos_Standard.m
 Comment

Acquisition Date 2/26/2024 10:46:33 AM
 Instrument / Ser# impact II 1825265.1
 0001

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	20 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

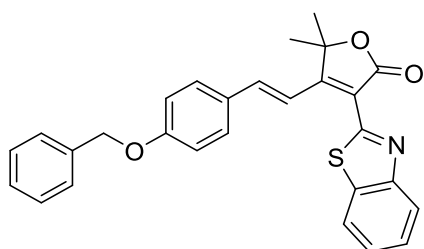


Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
558.2270	C36H32NO5	558.2275	C36H31NO5	1.0	11.1	M+H	1+
580.2088	C36H31NNaO5	580.2094	C36H31NO5	1.1	13.0	M+Na	1+
596.1827	C36H31KNO5	596.1834	C36H31NO5	1.1	7.5	M+K	1+

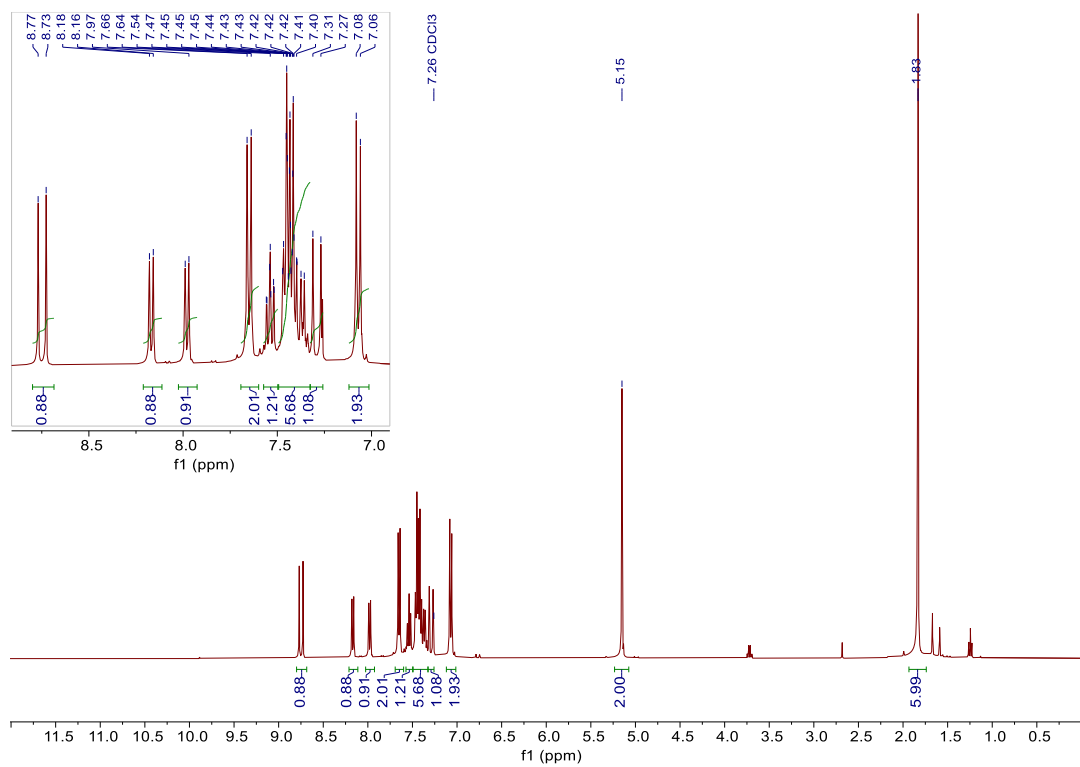
Rysunek S6 HRMS (ESI QTOF, pos).

4-OBn-TOFT

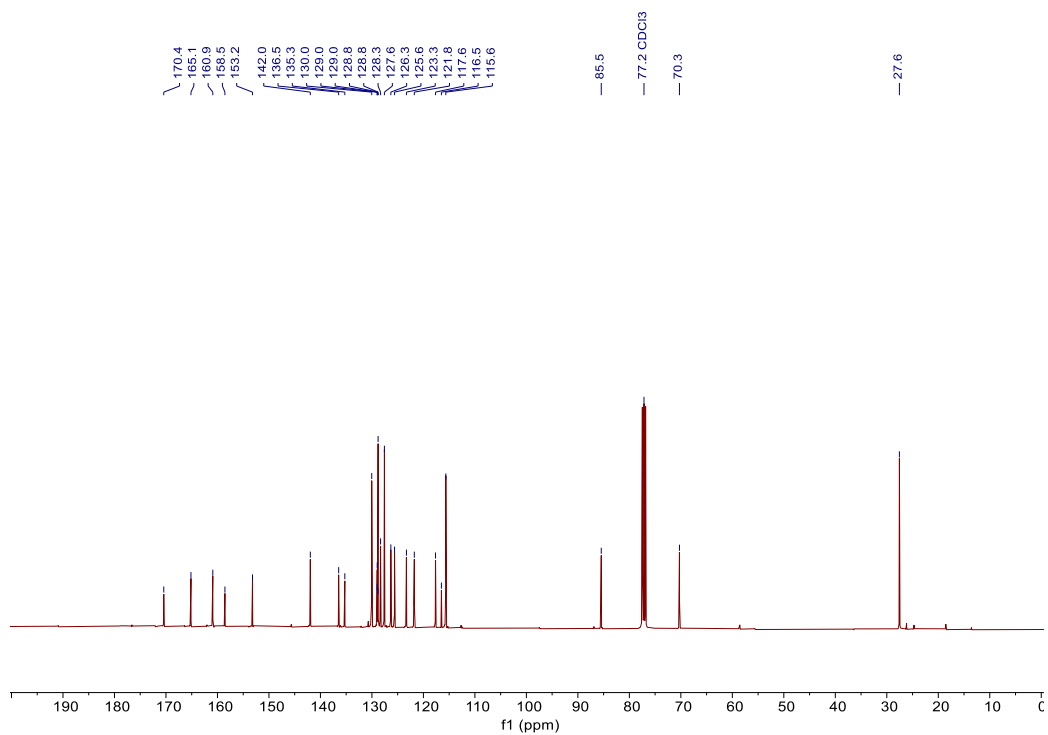
W fiolce o pojemności 5 ml rozpuszczono akceptor TOFT (0,71 mmol; 217,23 mg) oraz 4-(benzyloksy)benzaldehyd (0,17 mmol; 150,00 mg) w 2,5 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano kroplę piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 30 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 10-sekundowym mieszaniem wstępnym). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Zebrany osad oczyszczano za pomocą kolumny chromatograficznej wypełnionej SiO₂. Otrzymano czysty produkt w postaci brązowego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 67 %).



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.75 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.54 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.1 Hz, 1H), 7.47 – 7.34 (m, 6H), 7.29 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 5.1 (s, 2H), 1.83 (s, 6H) ppm; 170.3, 165.0, 160.7, 158.4, 153.0, 141.8, 136.3, 135.1, 129.9, 128.8, 128.6, 128.2, 127.4, 126.2, 125.4, 123.1, 121.6, 117.5, 116.3, 115.5, 85.3, 70.1, 27.4 ppm; HRMS (ESI-QTOF, pos): m/z calcd. for C₂₈H₂₄NO₃S [M+H]⁺ 454.1471, found 454.1471, calcd for C₂₈H₂₃NNaO₃S [M+Na]⁺ 476.1291, found 476.1290.



Rysunek S7 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S8 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

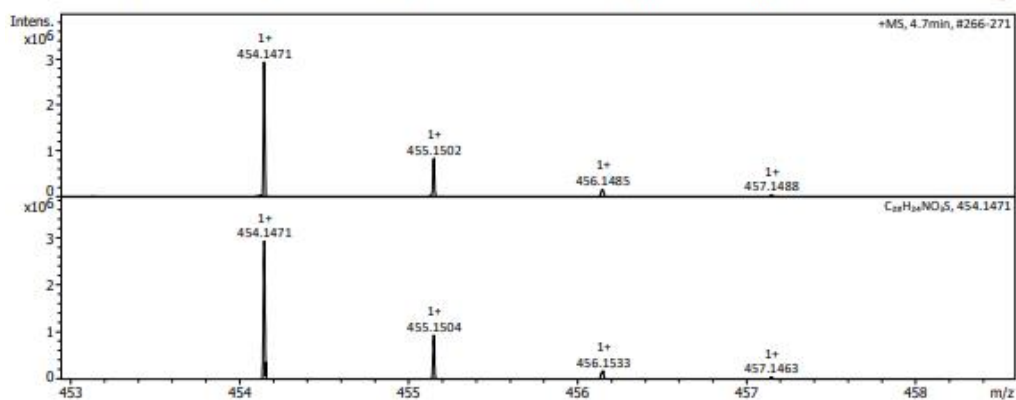
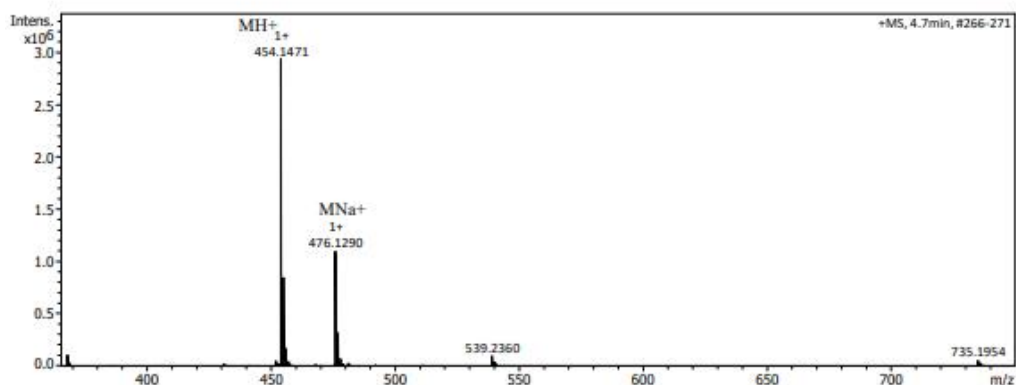
Analysis Info

Analysis Name Impact2_231215_11_KL-01-25.d
 Method Tune_pos_Standard.m
 Comment

Acquisition Date 12/15/2023 3:11:22 PM
 Instrument / Ser# impact II 1825265.1
 0084

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	1000 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source



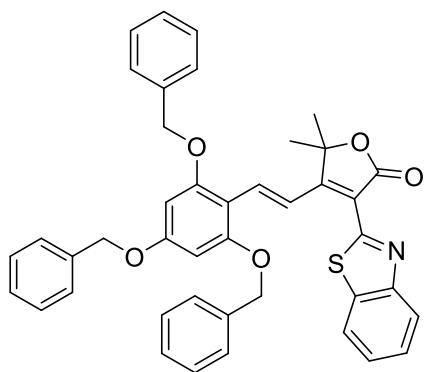
Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
454.1471	C28H24NO3S	454.1471	C28H23NO3S	0.1	26.6	M+H	1+
476.1290	C28H23NNaO3S	476.1291	C28H23NO3S	0.2	23.5	M+Na	1+

Rysunek S9 HRMS (ESI QTOF, pos).

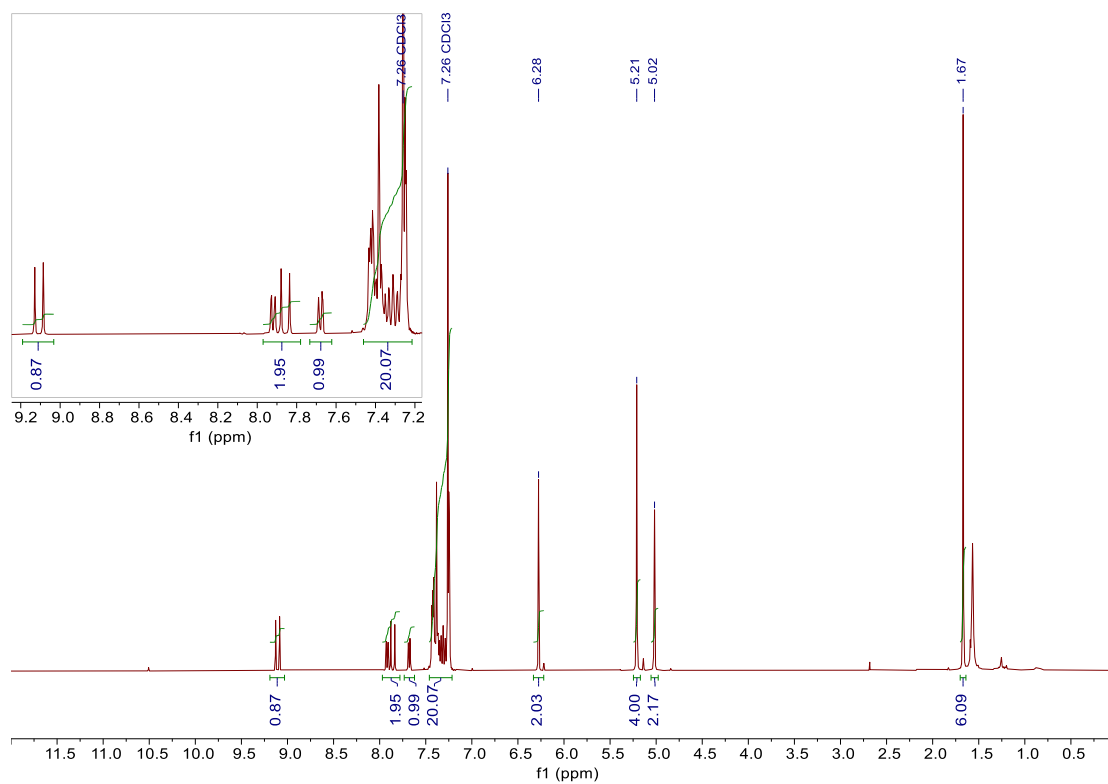
2,4,6-OBn-TOFT

W fiolce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor TOF (0,13 mmol; 39,83 mg) oraz 2,4,6-(benzylooksy)benzaldehyd (0,12 mmol; 50,00 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano kroplę piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 120 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 30-sekundowym mieszaniem wstępnym). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Otrzymano czysty produkt w postaci pomarańczowego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 54 %).

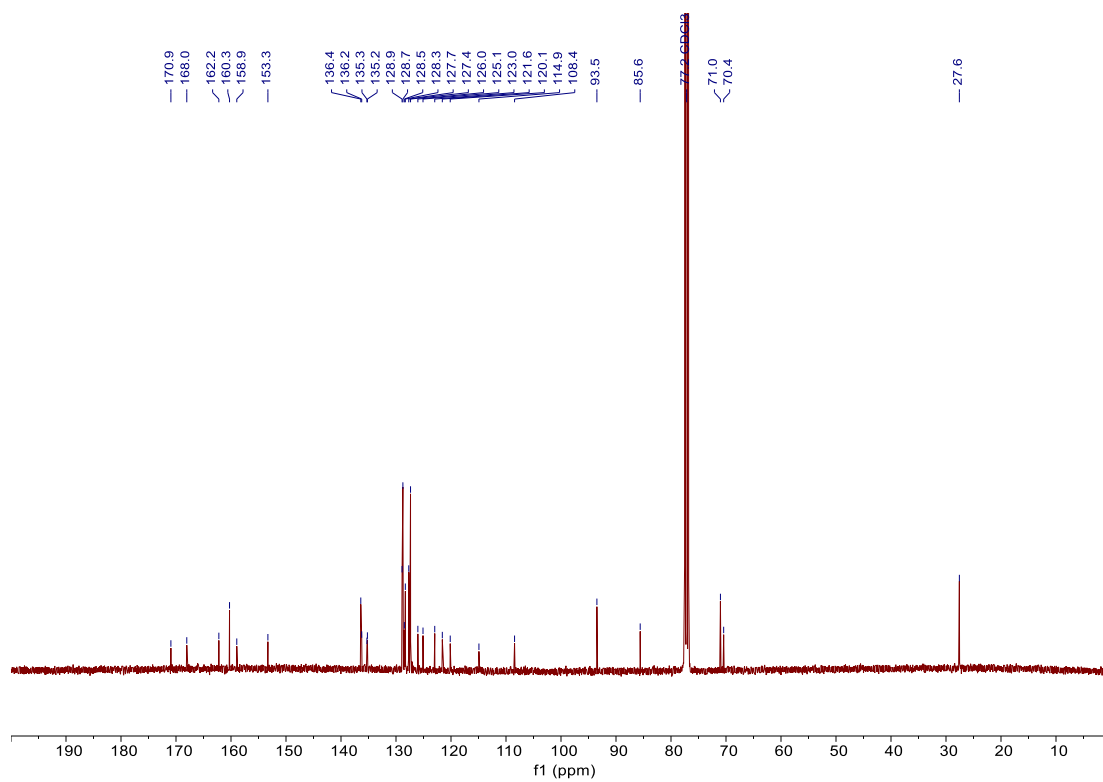
Ze względu na problemy techniczne związane z HRMS, na czas pisanie niniejszego doktoratu pomiary są w dalszym ciągu prowadzone i nie zostały tu pokazane.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 9.11 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 7.92 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 7.68 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.52 – 7.07 (m, 20H), 6.28 (s, 2H), 5.21 (s, 4H), 5.02 (s, 2H), 1.67 (s, 6H) ppm ; ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 170.9, 168.0, 162.2, 160.3, 158.9, 153.3, 136.4, 136.2, 135.3, 135.2, 128.9, 128.7, 128.5, 128.3, 127.7, 127.4, 126.0, 125.1, 123.0, 121.6, 120.1, 114.9, 108.4, 93.5, 85.6, 71.0, 70.4, 27.6 ppm



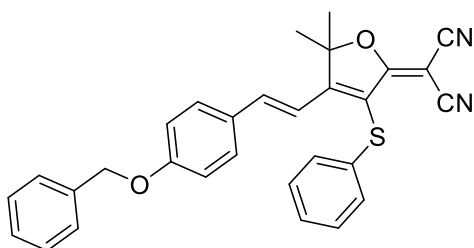
Rysunek S10 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃).



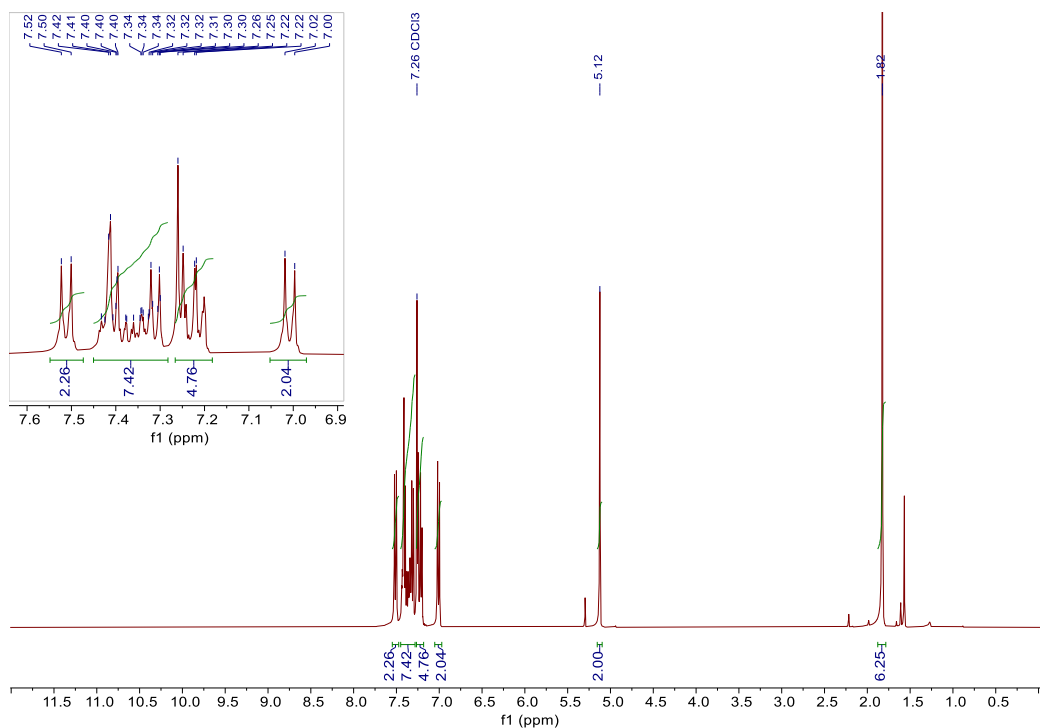
Rysunek S11 ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃).

4-OBn-SPh

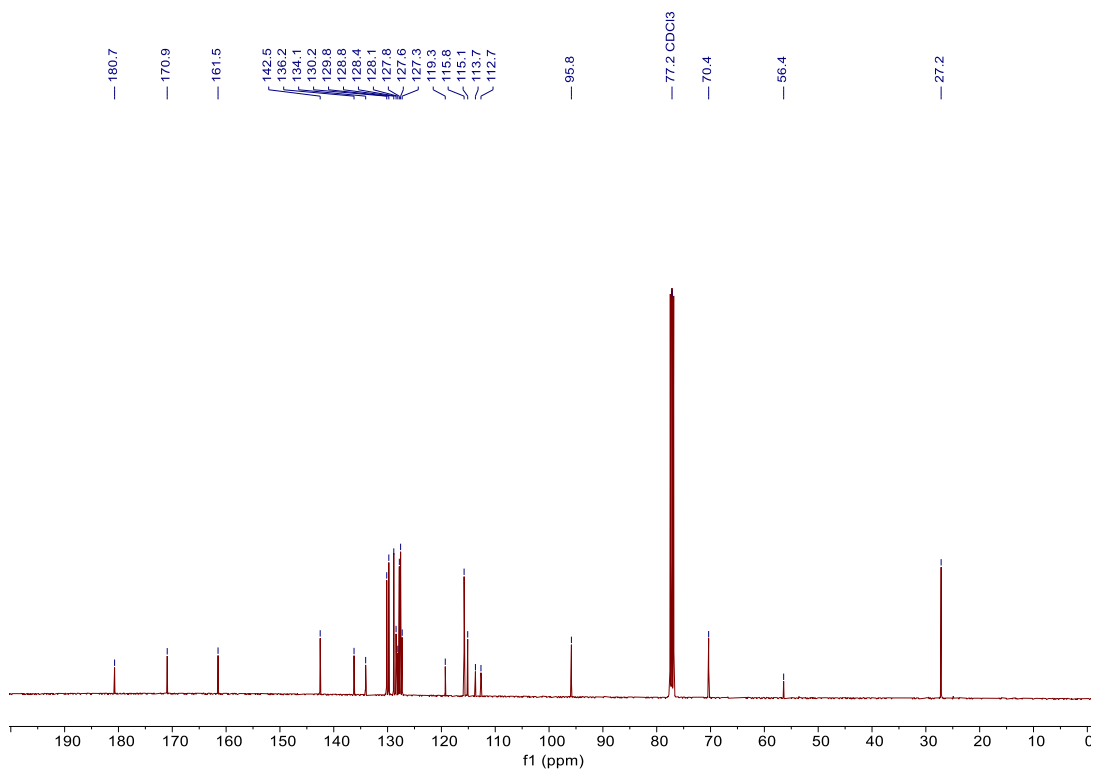
W fiolce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor SPh (4,71 mmol; 1329,92 mg) oraz 4-(benzylooksy)benzaldehyd (4,71 mmol; 1000,00 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano kroplę piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 30 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 10-sekundowym mieszaniem wstępnym). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Zebrany osad oczyszczano za pomocą kolumny chromatograficznej (SiO₂). Otrzymano czysty produkt w postaci żółtego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 58 %).



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.54 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.43 – 7.30 (m, 7H), 7.26 – 7.20 (m, 5H), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 1.82 (s, 6H) ppm; ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 180.6, 170.8, 161.3, 142.4, 136.1, 133.9, 130.0, 129.6, 128.7, 128.3, 127.9, 127.7, 127.4, 127.1, 119.1, 115.6, 114.9, 113.5, 112.5, 95.7, 70.2, 56.3, 27.0 ppm; HRMS (ESI-QTOF, pos): m/z calcd. for C₃₀H₂₅N₂O₂S [M+H]⁺ 477.1631, found 477.1633, calcd. for C₃₀H₂₄N₂NaO₂S [M+Na]⁺ 499.1451, found 499.1456.



Rysunek S12 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S13 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

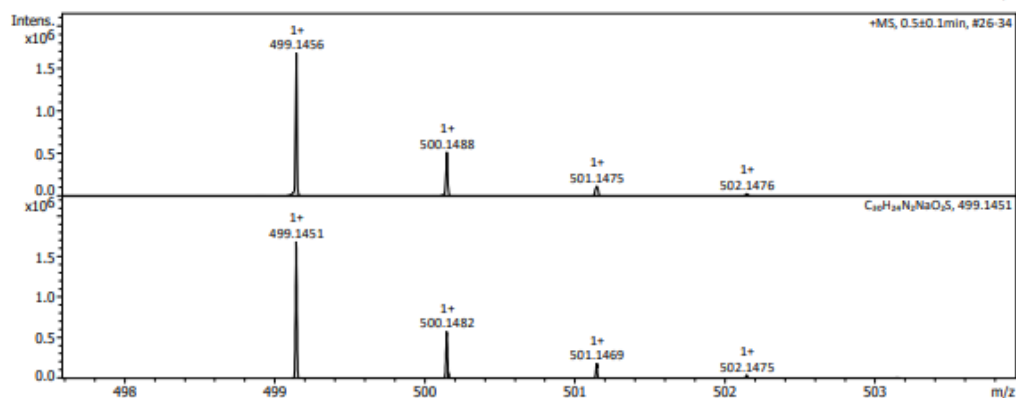
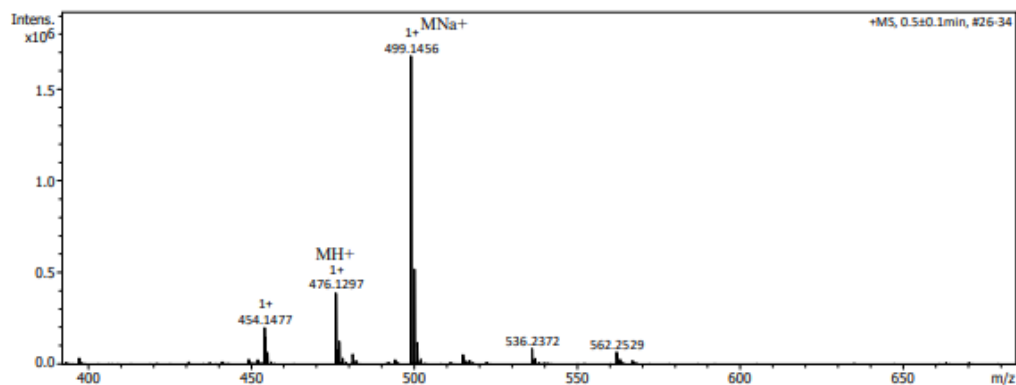
CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

Analysis Info

Analysis Name Impact2_231215_12_KL-01-27.d
 Method Tune_pos_Standard.m
 Comment
 Acquisition Date 12/15/2023 3:19:39 PM
 Instrument / Ser# impact II 1825265.1
 0001

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

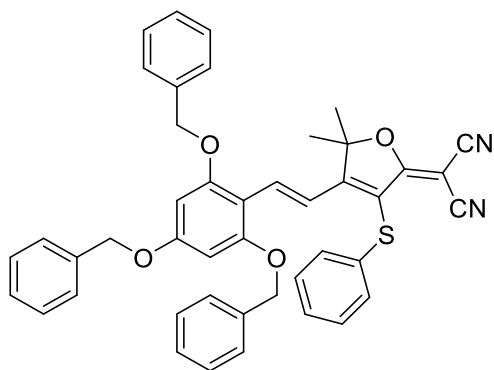


Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
477.1633	C ₃₀ H ₂₅ N ₂ O ₂ S	477.1631	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	-0.3	15.6	M+H	1+
499.1456	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ NaO ₂ S	499.1451	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	-1.0	25.1	M+Na	1+

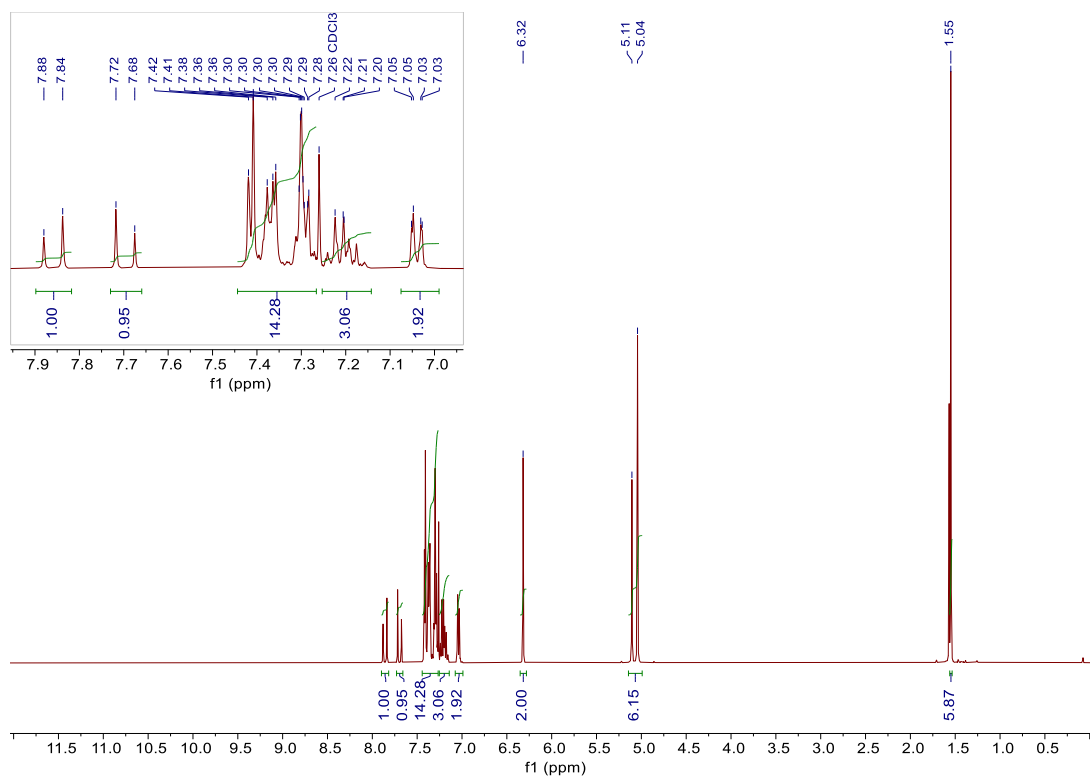
Rysunek S14 HRMS (ESI QTOF, pos).

2,4,6-OBn-SPh

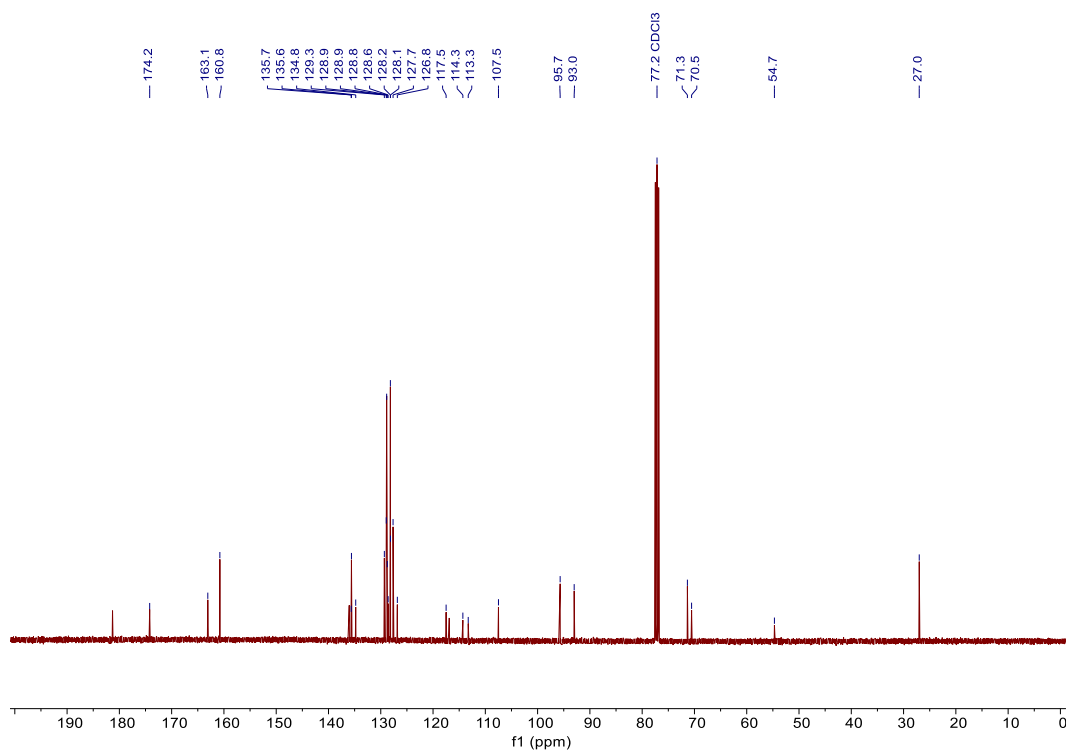
W fiolce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor SPh (1,04 mmol; 292,68 mg) oraz 2,4,6-(benzylooksy)benzaldehyd (0,94 mmol; 400,00 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano trzy krople piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C w trzech interwałach po 30 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 10-sekundowym mieszaniem wstępnym dla dwóch pierwszych cykli, i 30 sekund dla ostatniego). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Otrzymano czysty produkt w postaci pomarańczowo-czerzonego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 83 %).



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.86 and 7.70 (ABq, J_{AB} = 16.0 Hz, 2H), 7.42 – 7.28 (m, 15H), 7.24 – 7.16 (m, 3H), 7.05 – 7.02 (m, 2H), 6.32 (s, 2H), 5.11 (s, 2H), 5.04 (s, 4H), 1.55 (s, 6H) ppm ; ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 174.2, 163.1, 160.8, 135.7, 135.6, 134.8, 129.3, 128.95, 128.87, 128.8, 128.6, 128.2, 128.1, 127.7, 126.8, 117.5, 114.3, 113.3, 107.5, 95.7, 93.0, 71.3, 70.5, 54.7, 27.0 ppm ; HRMS (ESI-QTOF, pos): m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 689.2469, found 689.2469, calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 711.2288, found 711.2290



Rysunek S15 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S16 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

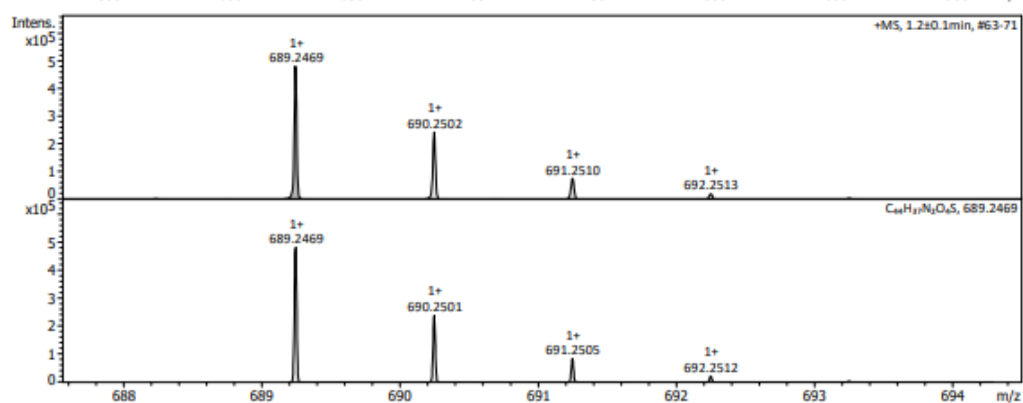
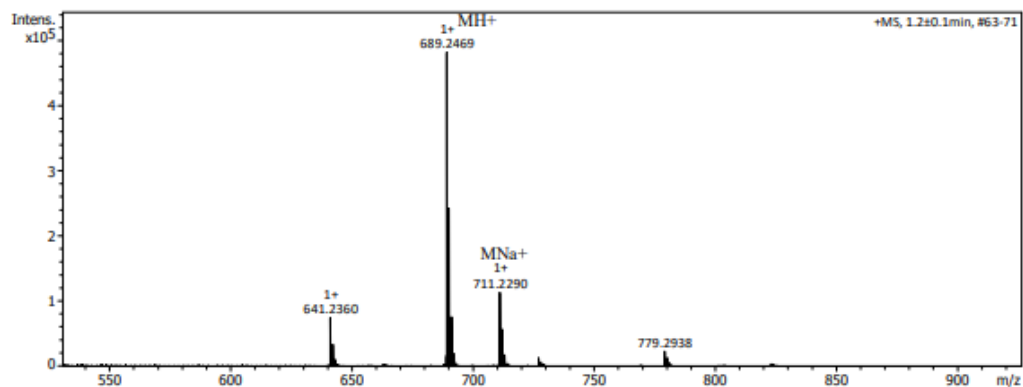
CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

Analysis Info

Analysis Name Impact2_240226_03_KL_01_29.d
 Method Tune_pos_Standard.m
 Comment
 Acquisition Date 2/26/2024 10:30:58 AM
 Instrument / Ser# impact II 1825265.1
 0001

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	20 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

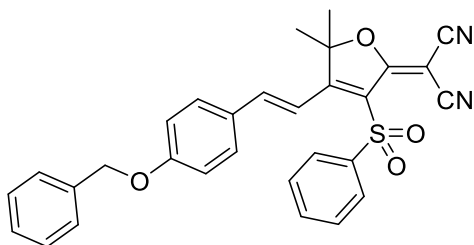


Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err (ppm)	mSigma	Adduct	z
689.2469	C ₄₄ H ₃₇ N ₂ O ₄ S	689.2469	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O ₄ S	-0.0	8.6	M+H	1+
711.2290	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ NaO ₄ S	711.2288	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O ₄ S	-0.3	9.9	M+Na	1+

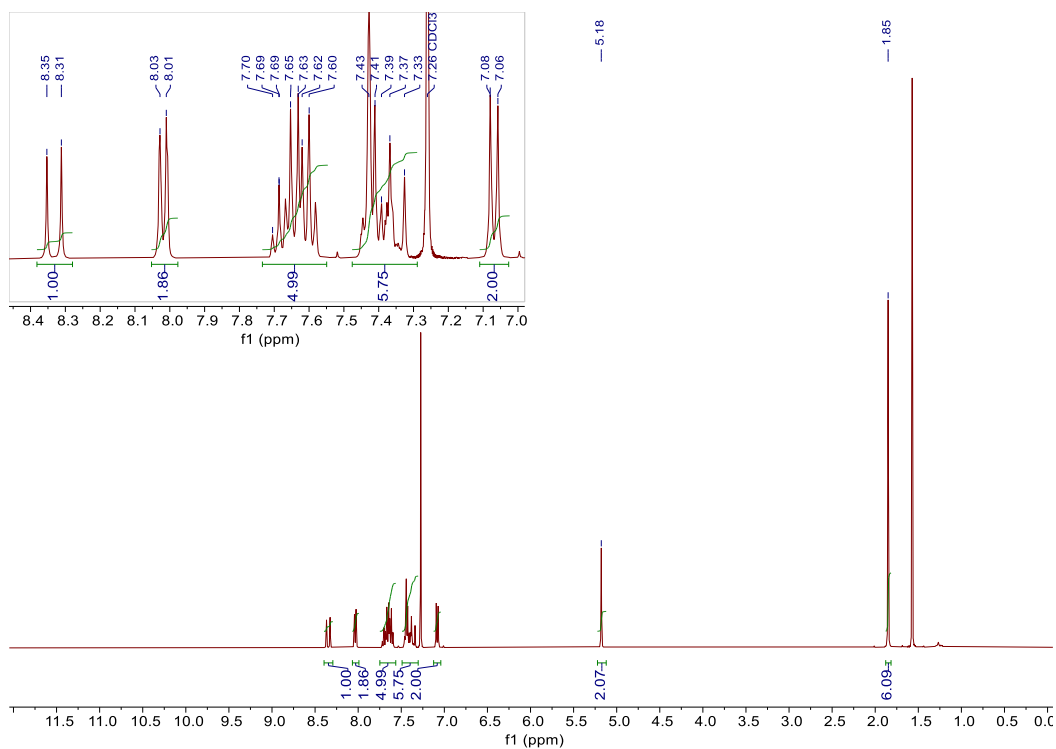
Rysunek S17 HRMS (ESI QTOF, pos).

4-OBn-SO₂Ph

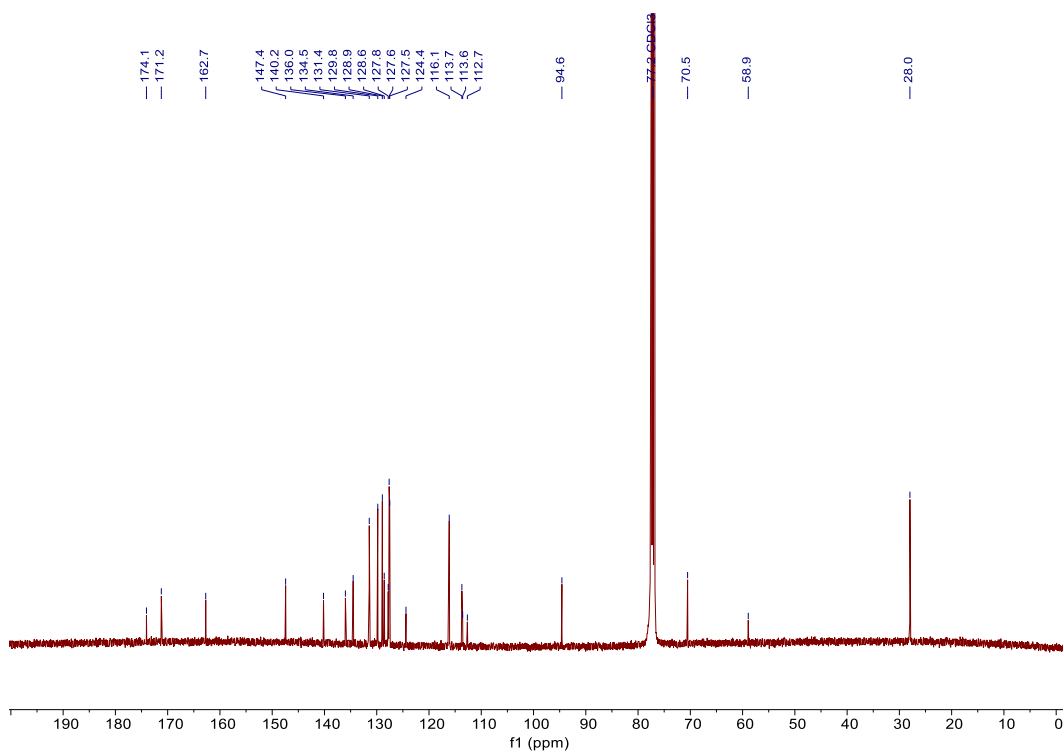
W fiolce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor SO₂Ph (1,27 mmol; 400,00 mg) oraz 4-(benzyloksy)benzaldehyd (2,15 mmol; 244,00 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano dwie krople piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C w dwóch interwałach po 60 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 20-sekundowym mieszaniem wstępnym dla pierwszego cyklu i 10 sekund dla ostatniego). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Otrzymano czysty produkt w postaci pomarańczowego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 58 %).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.33 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 8.03 – 8.00 (m, 2H), 7.71 – 7.57 (m, 5H), 7.45 – 7.31 (m, 6H), 7.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.16 (s, 2H), 1.83 (s, 6H) ppm; ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 173.9, 171.6, 162.6, 147.3, 140.0, 135.8, 134.4, 131.3, 129.6, 128.8, 128.4, 127.6, 127.5, 127.4, 124.2, 116.0, 113.6, 113.4, 112.5, 94.1, 70.4, 58.8, 27.8 ppm; HRMS (ESI-QTOF, pos): *m/z* calcd. for C₃₀H₂₄N₂NaO₄S [M+Na]⁺ 531.1349, found 531.1352.



Rysunek S18 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S19 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

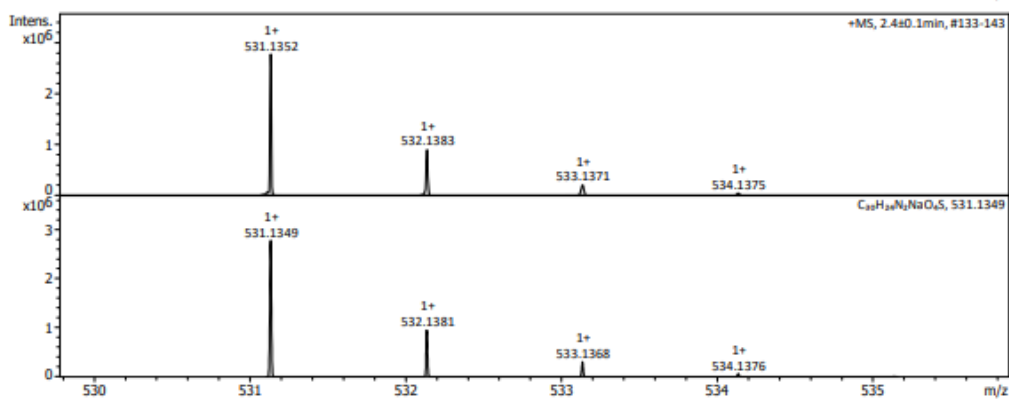
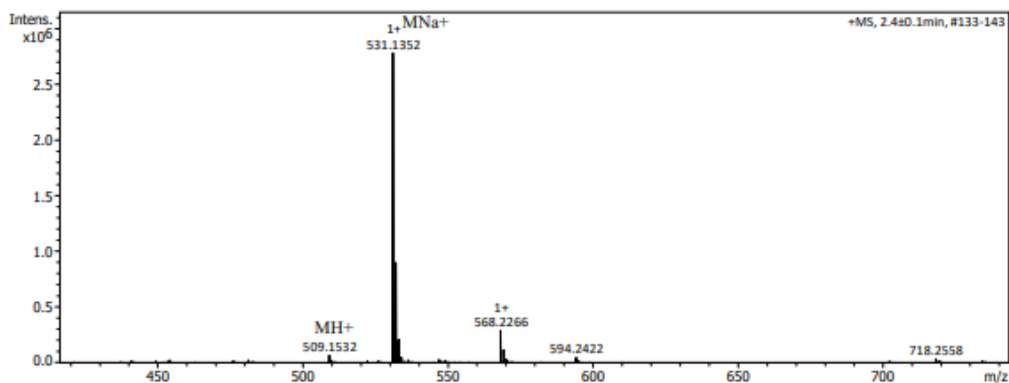
Analysis Info

Analysis Name Impact2_231215_14_KL-01-34.d
Method Tune_pos_Standard.m
Comment

Acquisition Date 12/15/2023 3:28:46 PM
Instrument / Ser# impact II 1825265.1
0001

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

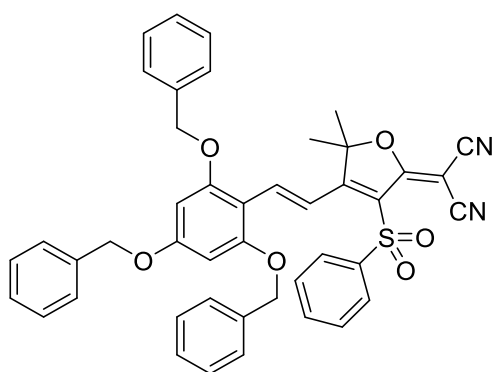


Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
509.1532	C30H25N2O4S	509.1530	C30H24N2O4S	-0.6	19.4	M+H	1+
531.1352	C30H24N2NaO4S	531.1349	C30H24N2O4S	-0.5	21.0	M+Na	1+

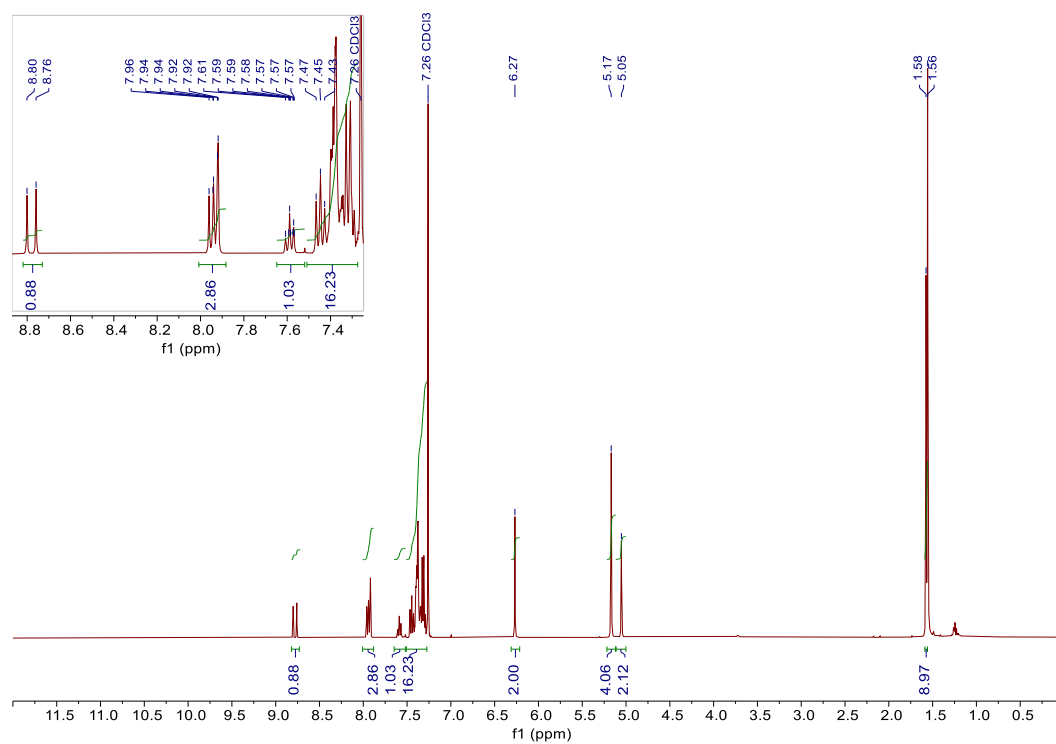
Rysunek S20 HRMS (ESI QTOF, pos).

2,4,6-OBn-SO₂Ph

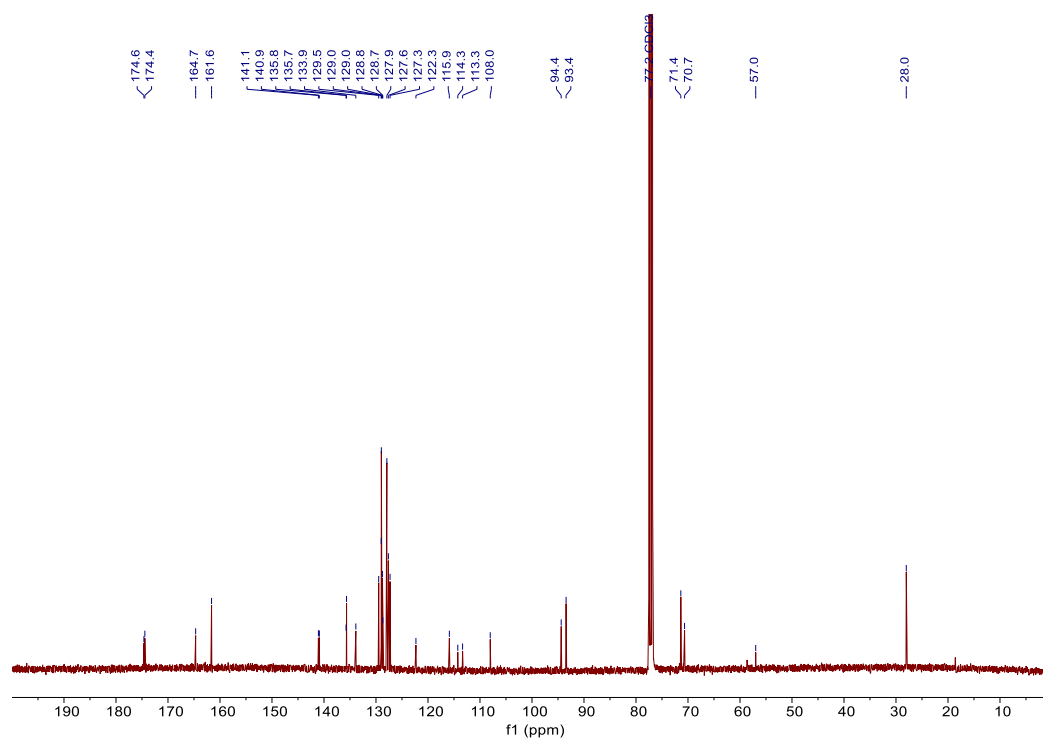
W fiolce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor SO₂Ph (0,59 mmol; 250,00 mg) oraz 2,4,6-(benzyloksy)benzaldehyd (0,65 mmol; 204,00 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano dwie krople piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 120 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 30-sekundowym mieszaniem wstępnym). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Otrzymano czysty produkt w postaci czerwonego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 68 %).



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.78 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H), 7.96 – 7.92 (m, 3H), 7.60 – 7.56 (m, 1H), 7.46 – 7.28 (m, 17H), 6.27 (s, 2H), 5.17 (s, 4H), 5.05 (s, 2H), 1.57 (s, 6H) ppm; ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 174.5, 174.3, 164.5, 161.5, 140.9, 140.7, 135.6, 135.5, 133.7, 129.3, 128.82, 128.80, 128.6, 128.5, 127.7, 127.4, 127.1, 121.2, 115.7, 114.1, 113.2, 107.9, 94.2, 93.3, 71.2, 70.5, 16.8, 27.8 ppm; HRMS (ESI-QTOF, pos): *m/z* calcd. for C₄₄H₃₇N₂O₆S [M+H]⁺ 721.2367, found 721.2378, calcd for C₄₄H₃₆N₂NaO₆S 743.2186, found 743.2197.



Rysunek S21 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S22 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

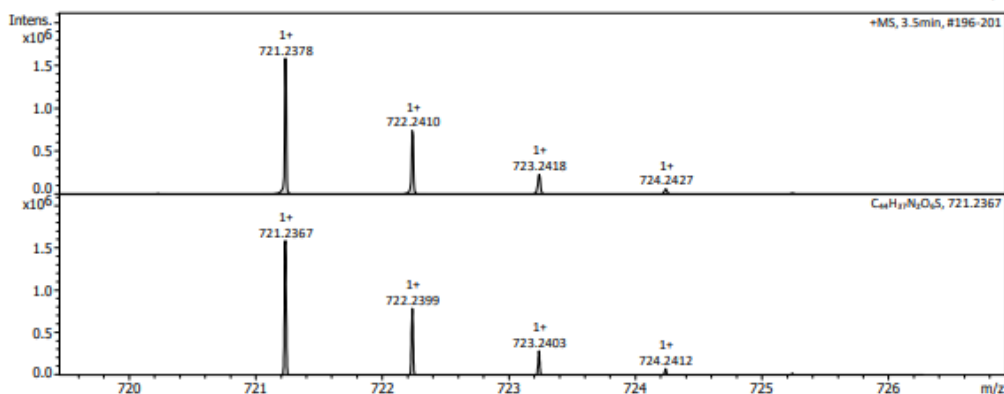
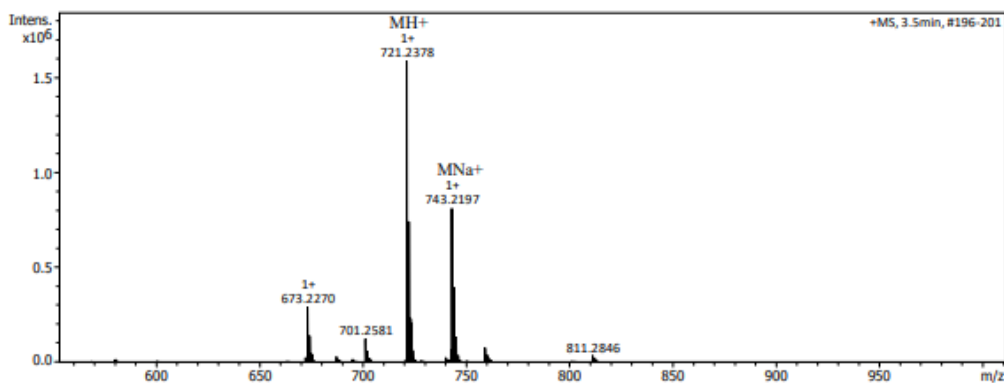
CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

Analysis Info

Analysis Name	Impact2_240226_05_KL_01_47.d	Acquisition Date	2/26/2024 10:41:28 AM
Method	Tune_pos_Standard.m	Instrument / Ser#	impact II
Comment			1825265.1

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive
Focus	Active	Set Capillary	4500 V
Scan Begin	20 m/z	Set End Plate Offset	-500 V
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp
		Set Nebulizer	0.3 Bar
		Set Dry Heater	200 °C
		Set Dry Gas	4.0 l/min
		Set Divert Valve	Source

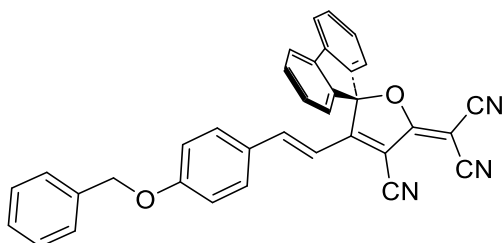


Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
721.2378	C44H37N2O6S	721.2367	C44H36N2O6S	-1.5	21.0	M+H	1+
743.2197	C44H36N2NaO6S	743.2186	C44H36N2O6S	-1.4	9.7	M+Na	1+

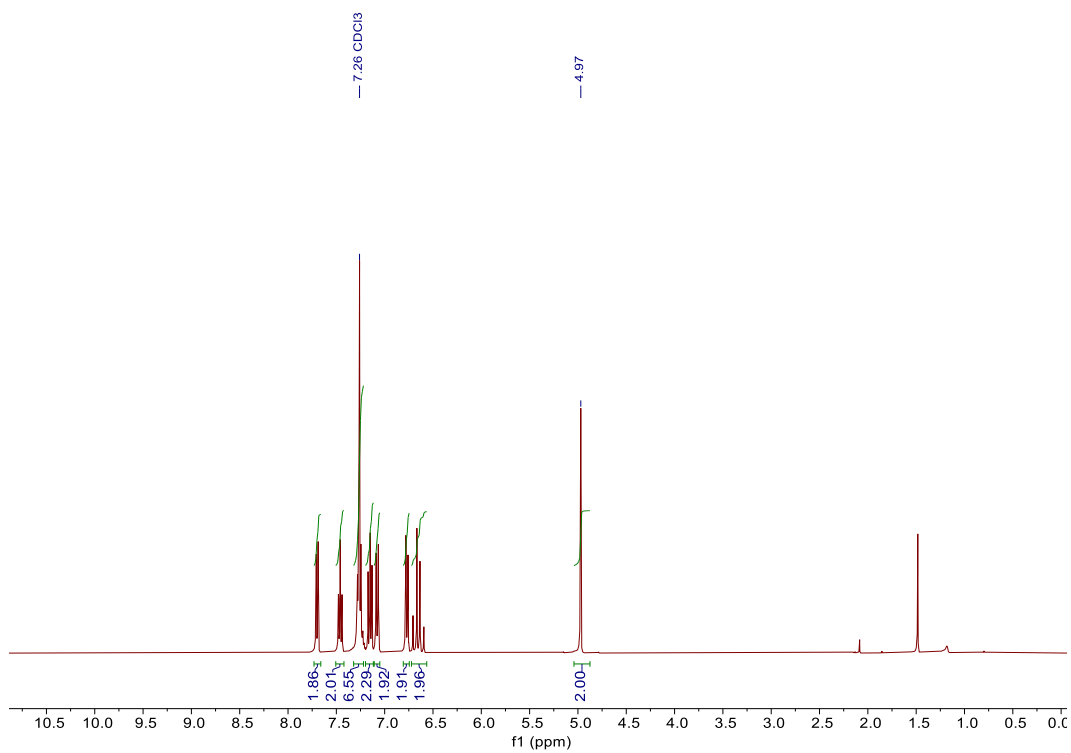
Rysunek S23 HRMS (ESI QTOF, pos).

4-OBn-TCFF

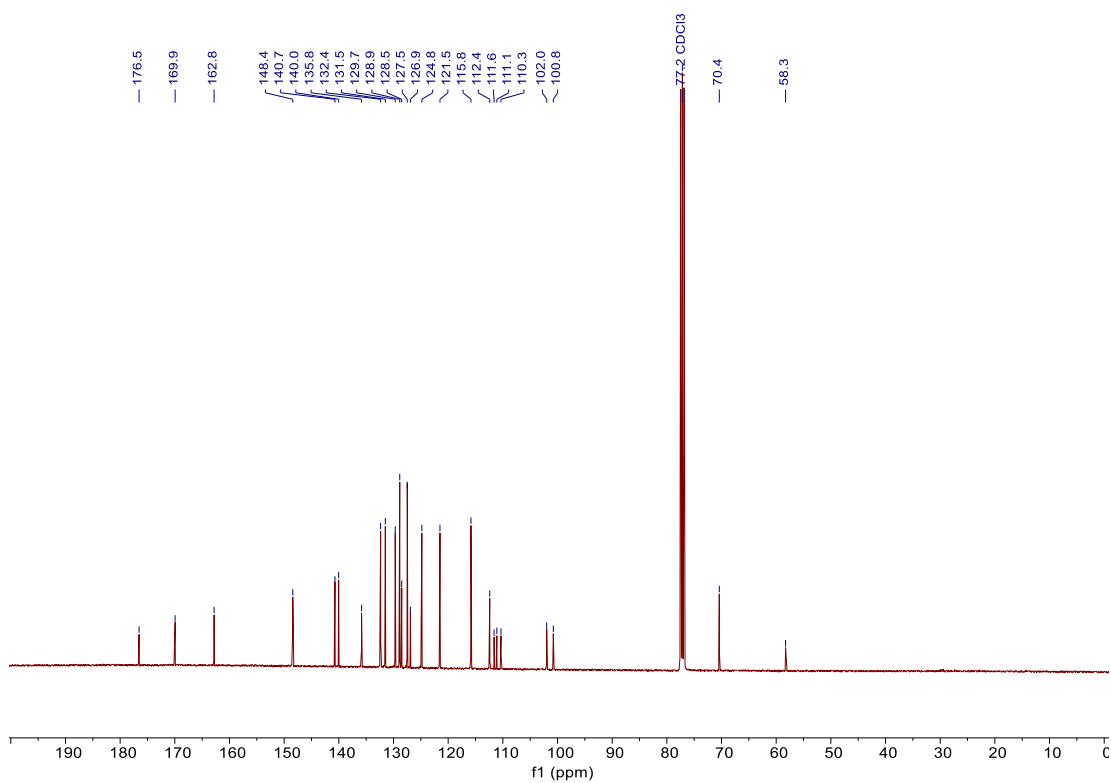
W fiołce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor TCFF (2,60 mmol; 1329,92 mg) oraz 4-(benzyloksy)benzaldehyd (2,36 mmol; 500,00 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano cztery krople piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C w dwóch interwałach: 60 minut (z 30-sekundowym mieszaniem wstępnym) oraz 30 minut (z 10-sekundowym mieszaniem wstępnym) przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 20-sekundowym mieszaniem wstępnym dla pierwszego cyklu i 10 sekund dla ostatniego). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Zebrany osad oczyszczano za pomocą kolumny chromatograficznej (SiO₂). Otrzymano czysty produkt w postaci pomarańczowego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 77 %).



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.79 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.55 (td, J = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 7.41 – 7.28 (m, 7H), 7.23 (d, 2H), 7.16 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.77 and 6.71 (ABq, J_{AB} = 16.2 Hz, 2H), 5.06 (s, 2H) ppm; ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 176.5, 169.9, 162.8, 148.4, 140.7, 140.0, 135.8, 132.4, 131.5, 129.7, 128.9, 128.5, 127.5, 126.9, 124.8, 121.5, 115.8, 112.4, 111.6, 111.1, 110.3, 102.0, 100.8, 70.4, 58.3 ppm; HRMS (ESI-QTOF, pos): m/z calcd. for C₃₅H₂₁N₃NaO₂ [M+Na]⁺ 538.1526, found 538.1519.



Rysunek S24 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S25 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

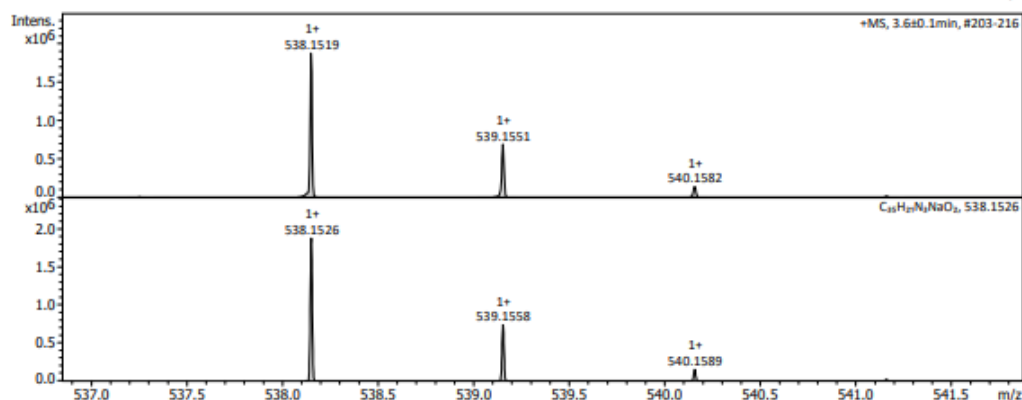
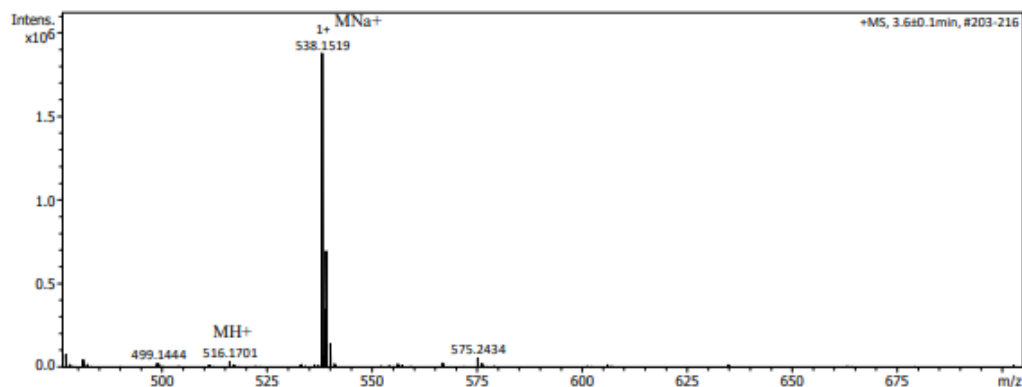
CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

Analysis Info

Analysis Name Impact2_231215_13_KL-01-32.d
 Method Tune_pos_Standard.m
 Comment
 Acquisition Date 12/15/2023 3:21:48 PM
 Instrument / Ser# impact II 1825265.1
 0081

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

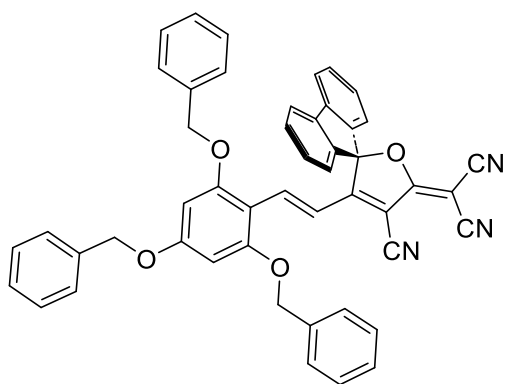


Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
516.1701	C ₃₅ H ₂₂ N ₃ O ₂	516.1707	C ₃₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	1.1	6.3	M+H	1+
538.1519	C ₃₅ H ₂₁ N ₃ NaO ₂	538.1526	C ₃₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	1.3	11.1	M+Na	1+

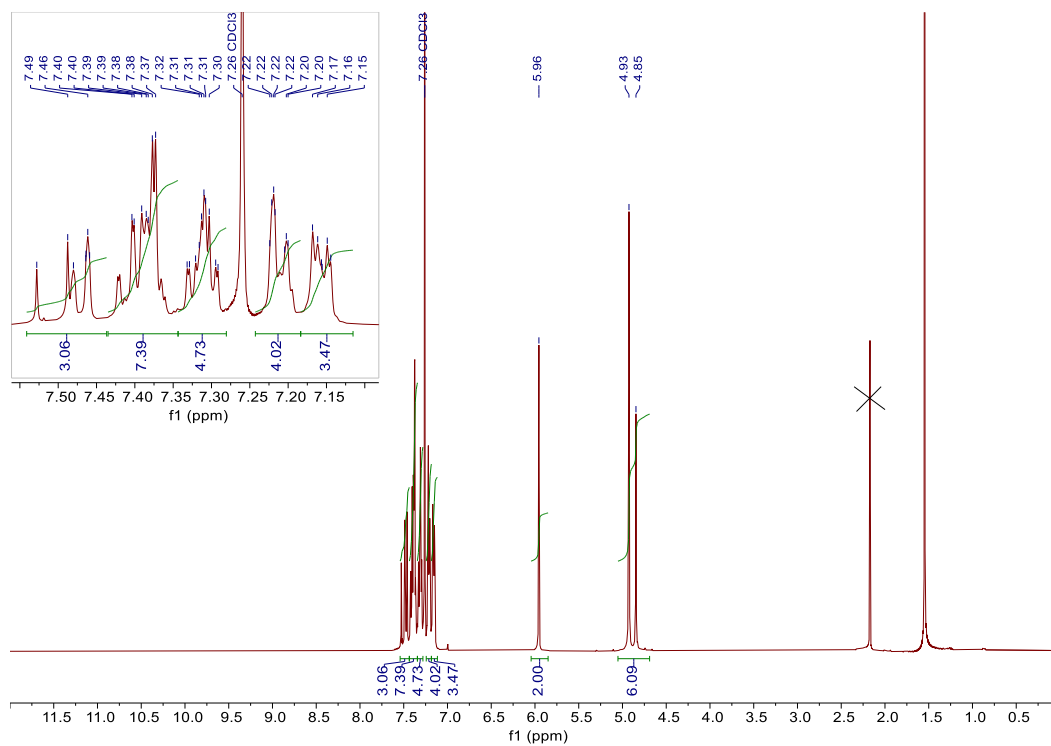
Rysunek S26 HRMS (ESI QTOF, pos).

2,4,6-OB_n-TCFF

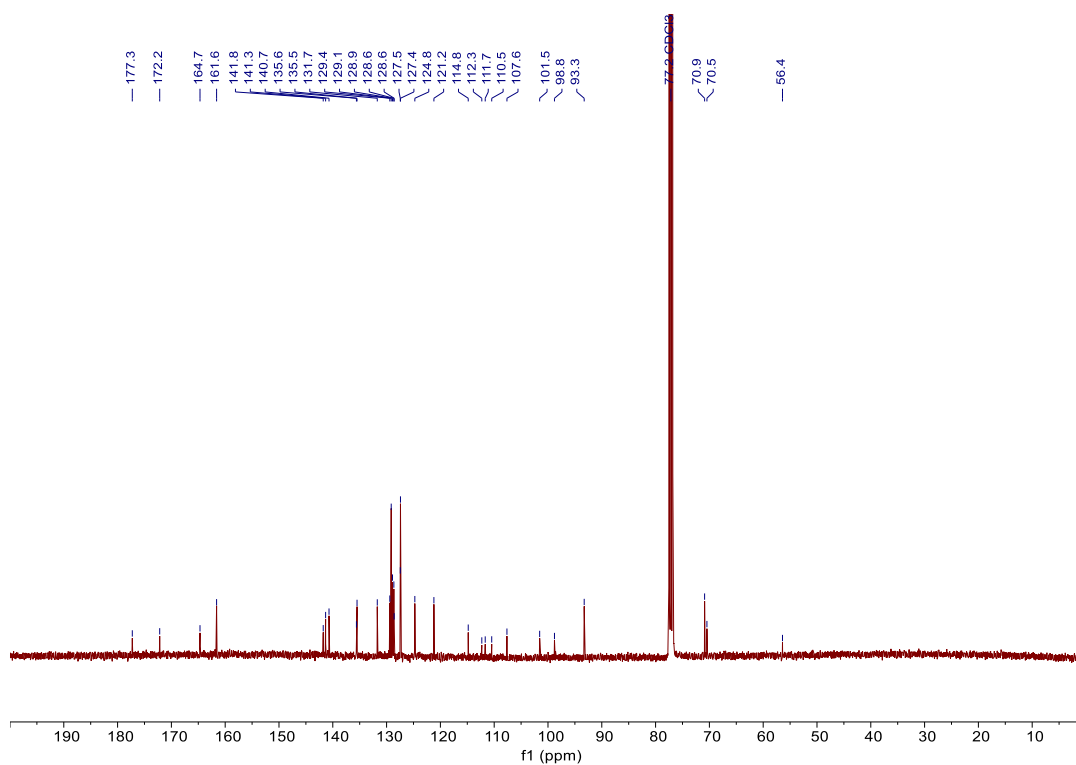
W fiolce o pojemności 20 ml rozpuszczono akceptor TCFF (0,82 mmol; 350,00 mg) oraz 2,4,6-(benzylooksy)benzaldehyd (0,91 mmol; 291,44 mg) w 10 ml bezwodnego etanolu. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodano dwie krople piperydyny. Fiolkę zamknięto oraz dodatkowo uszczelniono septą, a mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 120 minut przy użyciu reaktora mikrofalowego (z 30-sekundowym mieszaniem wstępnym). Po ochłodzeniu osad odsączono i przemyto etanolem. Otrzymano czysty produkt w postaci głębokoczerwonego proszku, bez dodatkowego oczyszczenia (W = 75 %).



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.51 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.42 – 7.29 (m, 14H), 7.22– 7.14 (m, 8H), 5.95 (s, 2H), 4.92 (s, 4 H), 4.84 (s, 2H) ppm; ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 177.1, 172.0, 164.5, 161.4, 141.6, 141.2, 140.5, 135.4, 135.3, 131.6, 129.2, 129.0, 128.7, 128.5, 128.4, 127.3, 127.2, 124.6, 121.0, 114.7, 112.1, 111.5, 110.3, 107.5, 101.4, 98.6, 93.1, 70.7, 70.3, 56.2 ppm; HRMS (ESI-QTOF, pos): *m/z* calcd. for C₄₉H₃₄N₃O₄ [M+H]⁺ 728.2544, found 728.2544, calcd. for C₄₉H₃₃N₃NaO₄ [M+Na]⁺ 750.2363, found 750.2362.



Rysunek S27 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3).



Rysunek S28 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3).

CENTRE COMMUN DE SPECTROMETRIE DE MASSE

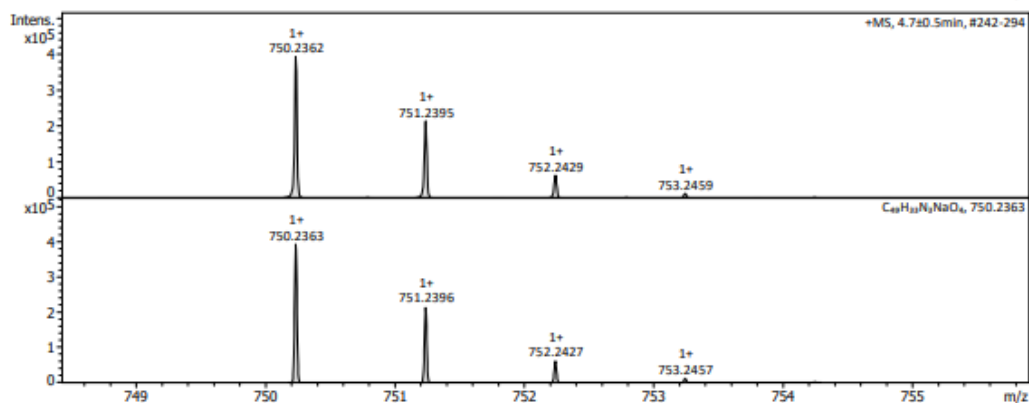
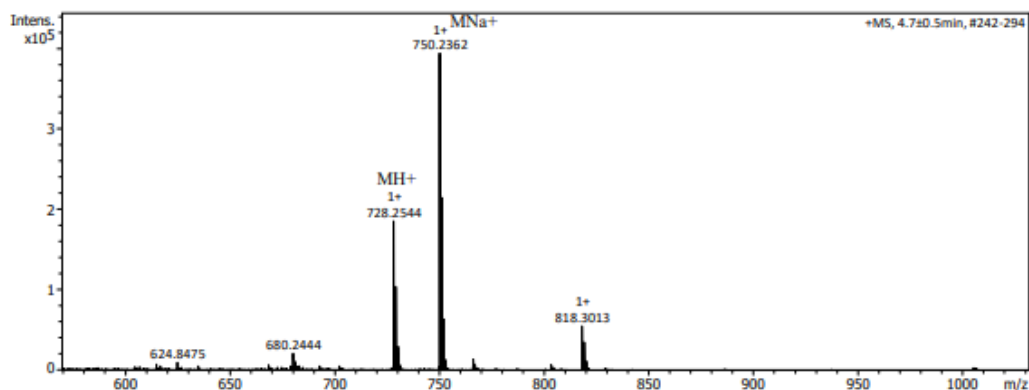
Analysis Info

Analysis Name Impact2_240226_04_KL_01_43.d
 Method Tune_pos_Standard.m
 Comment

Acquisition Date 2/26/2024 10:34:48 AM
 Instrument / Ser# impact II 1825265.1
 0081

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	20 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	750.0 Vpp	Set Divert Valve	Source



Meas. m/z	Ion Formula	m/z	Sum Formula	err [ppm]	mSigma	Adduct	z
728.2544	C ₄₉ H ₃₄ N ₃ O ₄	728.2544	C ₄₉ H ₃₃ N ₃ O ₄	-0.0	7.5	M+H	1+
750.2362	C ₄₉ H ₃₃ N ₃ NaO ₄	750.2363	C ₄₉ H ₃₃ N ₃ O ₄	0.1	3.6	M+Na	1+

Rysunek S29 HRMS (ESI QTOF, pos).