

Abstract

This dissertation is devoted to the chemical modification of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) as a tool for shaping their optical properties. The work demonstrates that appropriately selected conjugated polymers and low-molecular-weight agents enable the selective isolation of specific chiral SWCNTs species, followed by their controlled functionalization, leading to the formation of photoluminescent defects with desired emission parameters. Particular attention is paid to systems based on polyfluorenes, including copolymers containing bipyridyl units, which exhibit high selectivity for (6,5)-type SWCNTs. It has been demonstrated that the presence of heteroatoms and the appropriate macromolecular architecture determine both the extraction efficiency and the structure of the resulting polymer shell. The use of molecular additives, such as thiophene derivatives and aromatic hydrazines, significantly increased the process efficiency and modulated the reactivity of the SWCNTs surface. The conducted functionalization studies involving radicals demonstrated the possibility of precisely introducing defect states, the energy of which depends on the nature of the substituents and the reaction environment. Furthermore, it was demonstrated that the solvent and polymer conformation play a key role in determining the reaction course and product stability. The resulting materials exhibit enhanced near-infrared emission, making them promising candidates for applications in nanosensors and bioimaging. This work significantly contributes to the understanding of the relationship between the chemical structure, reaction environment, and optical properties of SWCNTs, paving the way for the rational design of functional materials with tightly controlled emission parameters.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa poświęcona jest chemicznej modyfikacji jednościennych nanorurek węglowych (z ang. *single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) oraz kształtowaniu ich właściwości optycznych. W pracy wykazano, że odpowiednio dobrane polimery skoniugowane oraz związki małowcząsteczkowe umożliwiają selektywne wyodrębnienie określonych odmian chiralnych SWCNT, a następnie ich kontrolowaną funkcjonalizację, prowadzącą do powstania defektów fotoluminescencyjnych o pożądanych parametrach emisji. Szczególną uwagę poświęcono układom opartym na polifluorenach, w tym kopolimerom zawierającym jednostki bipyrydylowe, które wykazują wysoką selektywność wobec SWCNTs typu (6,5). Wykazano, że obecność heteroatomów oraz odpowiednia architektura makromolekularna polimeru determinują zarówno wydajność ekstrakcji, jak i strukturę powstającej otoczki polimerowej. Zastosowanie dodatków małowcząsteczkowych, takich jak pochodne tiofenu czy hydrazyny aromatyczne, pozwoliło na znaczne zwiększenie wydajności procesu oraz modyfikację reaktywności powierzchni SWCNT. Przeprowadzone badania nad funkcjonalizacją z udziałem rodników dowiodły możliwości precyzyjnego wprowadzania stanów defektowych, których energia zależy od charakteru podstawników oraz środowiska reakcji. Ponadto wykazano, że rozpuszczalnik i konformacja polimeru odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu przebiegu reakcji oraz stabilności produktów. Otrzymane materiały wykazują wzmocnioną emisję w zakresie bliskiej podczerwieni, co czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań w nanosensorach i bioobrazowaniu. Praca ta wnosi istotny wkład w zrozumienie zależności między strukturą chemiczną, środowiskiem reakcji a właściwościami optycznymi SWCNT, torując drogę do racjonalnego projektowania materiałów funkcjonalnych o ściśle kontrolowanych parametrach emisji.