

Streszczenie

Fotokataliza, czyli proces przekształcania energii świetlnej w energię chemiczną, może być kluczowym sposobem na sprostanie wyzwaniom związanym z globalną dostępnością energii i paliw. Jednym z najbardziej obiecujących kierunków badań może być wykorzystanie fotokatalizy do rozszczepienia wody w celu produkcji wodoru. Opracowanie wydajnych, stabilnych i opłacalnych organicznych fotokatalizatorów jest kluczowe dla osiągnięcia prawdziwie przyjaznego dla środowiska sposobu produkcji tego ważnego paliwa.

Celem tej pracy były badania przesiewowe (screening) nowych związków organicznych opartych na perylenodiimidzie (PDI) i benzotiadiazolu (BTDZ), pod kątem ich zastosowania jako fotokatalizatorów i fotouczulaczy w reakcji wydzielania wodoru (HER). Moja praca obejmowała zaprojektowanie odpowiednich pochodnych PDI i BTDZ połączone z obliczeniami z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT), syntezę i potwierdzenie tożsamości uzyskanych związków. Otrzymane związki zostały zweryfikowane pod względem właściwości fotokatalitycznych.

Głównymi strategiami zastosowanymi przy projektowaniu docelowych związków były: uzyskanie struktur zawierających motyw donorowo-akceptorowy (D-A) w celu ułatwienia separacji ładunku, wbudowanie grup kotwiczących dla efektywnego przyłączania do nanocząstek TiO_2/Pt oraz wykorzystanie efektu ciężkiego atomu do wzmocnienia przejścia międzysystemowego (ISC) i wydłużenia czasu życia katalitycznie aktywnych stanów wzbudzonych.

Początkowo w moich badaniach zsyntetyzowałem serię pochodnych PDI podstawionych w pozycji *bay* z motywem D-A (seria **A**) za pomocą sprzęgania Suzuki katalizowanego palladem. Następnie opracowałem selektywną, dwuetapową procedurę syntezy pochodnych PDI zawierających pojedynczą grupę kotwiczącą w postaci grupy karboksylowej (seria **B**), która obejmowała sprzęganie Sonogashiry, a następnie sprzęganie Suzuki. Do celów porównawczych zsyntezowałem też związek modelowy (**M**), będący pochodną perylenomonoimidu

(PMI). W celu zbadania efektu ciężkiego atomu zsyntetyzowałem halogenowane pochodne najbardziej obiecujących związków poprzez reakcję halogenowania z użyciem N-halogenosukcynoimidów. W celu śledzenia postępu halogenowania, opracowałem warunki analizy tych związków na HPLC. Pochodne BTMZ (seria C) zostały przeze mnie zsyntetyzowane za pomocą sprzęgania Suzuki. Zoptymalizowałem warunki reakcji poprzez zmianę liganda i zastosowałem eter koronowy, dzięki czemu uzyskałem BTMZ z grupami kotwiczącymi w postaci grupy aminowej lub karboksylowej. Tożsamość otrzymanych związków potwierdziłem za pomocą spektrometrii mas MALDI-TOF oraz ^1H NMR.

Kluczowym osiągnięciem było wyizolowanie i potwierdzenie struktury katalizatora molekularnego pochodzącego od podstawionej karbazolem pochodnej PDI (**A4**). Tworzący się *in situ* kompleks platyny z otwarto-pierścieniową formą **A4**, jest częścią wysoce aktywnego katalizatora molekularnego o strukturze nanocząstek typu rdzeń-otoczka.

Pochodne PDI z grupą kotwiczącą (seria **B**) z powodzeniem fotouczułały układ $\text{TiO}_2|\text{Pt}$, przy czym bromowana pochodna karbazolowa (**B12**) wykazała najwyższą aktywność, co dowodzi pozytywnego wpływu efektu ciężkiego atomu. Co bardzo istotne, halogenowane pochodne działały bez zużywalnego donora elektronów, co potwierdza poprawioną separację ładunku w pochodnych PDI zawierających donory zmodyfikowane ciężkim atomem.

Na koniec, pochodne BTMZ przetestowano w całkowicie wolnym od metali układzie, w którym z powodzeniem fotouczułały grafenowe kropki kwantowe (GQD) w reakcji HER. W tych testach związek **C3** wykazał wyjątkową wydajność pomimo braku metalu jako ko-katalizatora. Potwierdziło to tym samym fakt, że zsyntetyzowane związki są w stanie działać jako fotouczulacze do HER w pełni organicznych układach fotokatalitycznych.