

STRESZCZENIE

W dobie intensywnego rozwoju przemysłu, aglomeracji miejskich jak i rolnictwa, niedobry energii oraz problemy środowiskowe nasilają się na całym świecie. Z powodu nieograniczonej eksploatacji i zużycia w ciągu ostatnich kilku dekad, główne światowe źródła energii, tj. paliwa kopalne, szybko się wyczerpują. Dlatego tak ważnym jest, aby tworzyć nowoczesne urządzenia, które będą wykazywały dużą energooszczędność i odnawialność. W celu sprostania wyzwaniom dzisiejszego świata chemicy-syntetycy cały czas pracują nad coraz to nowszymi strukturami/związkami chemicznymi, wykazującymi pożądane właściwości (np. w odniesieniu do nowych źródeł energii). Niezwykle istotną grupą związków w tym kontekście są pochodne perylenu, a dokładnie perylenodiimidy, których zastosowania są niemal nieograniczone (ogniwa słoneczne, diody luminescencyjne, biosensory). Sam perylen wykazuje bardzo interesujące właściwości fizykochemiczne, jednak to produkty uzyskane w wyniku ekspansji jego aromatycznej struktury mają szczególnie duży potencjał jako materiały wykorzystywane w organicznej elektronice, fotowoltaice.

Jedną ze strategii wykorzystywanych do ekspansji układu perylenowego jest strategia APEX, czyli annulacyjna π -ekspansja (z ang. annulative π -extension). Narzędziem idealnie sprawdzającym się w tej strategii jest jedna z fundamentalnych reakcji chemii organicznej, a mianowicie reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera. Niniejsza praca jest poświęcona syntezie nowych, funkcjonalizowanych molekularnych nanografenów (FMN) opartych na strukturze perylenodiimidu via reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera (DAC) oraz na drodze praktycznie nieznanej wersji wspomnianej strategii tj. reakcji domino typu Dielsa-Aldera cykloaddycja-cyklizomeryzacja (DAC-CI).

W ramach niniejszej dysertacji otrzymałam cis-DBPDI (cis-dibenzoperlenodiimid) będący pochodną perylenu – dwoma metodami: chemiczną oraz elektrochemiczną (obie metody opatentowałam). Następnie, w wyniku reakcji DAC dipodstawionych acetylenów do wnętrza cis-DBPDI uzyskałam szereg pochodnych wyjściowej struktury, π -rozszerzonych, należących do FMN. Warto zaznaczyć, że w literaturze nie są znane tego rodzaju pochodne perylenu - chemia DAC w odniesieniu do cis-DBPDI nie jest znana wcale. π -rozszerzone pochodne cis-DBPDI otrzymałam także na drodze reakcji typu domino DAC-CI z udziałem 1,4-diarylopodstawionych buta-1,3-dienów. Wszystkie otrzymane FMN zostały poddane badaniom fizykochemicznym: optycznym, termicznym, elektrochemicznym.

Ponadto obliczenia teoretyczne za pomocą DFT pozwoliły na dogłębną analizę relacji struktura a właściwości - gdy chodzi o nowo uzyskane FMN. Poznanie właściwości zsyntezowanych FMN pozwala przewidywać ich zastosowanie jako nanomateriałów do wytwarzania urządzeń takich, jak OLED-y czy ogniwa słoneczne. Jednak co najważniejsze, przeprowadzone badania pozwoliły na pozyskanie nowej wiedzy na temat strategii APEX, reakcji DAC oraz DAC-CI do wnętrza perylenodiimidów i ich pochodnych. Niektóre cykloaddukty nie uległy spontanicznej termicznej dehydrogenacji - to zupełna nowość gdy chodzi o DAC do wnętrza PAHs (Polyaromatic Hydrocarbons). Struktury i syntezy nowych FMN zostały zgłoszone do opatentowania.