

Struktury o architekturze acenowej do rozszczepienia singletowego

VISHALI, M.Sc.

Promotor: Prof. dr. hab. Daniel T. Gryko

Promotor pomocniczy: Dr. Przemysław Gawel

Streszczenie

Rozczepienie sigletowe (SF, z ang. *singlet fission*) jest uważane za obiecujący proces fotofizyczny umożliwiający zwiększenie wydajności nowej generacji urządzeń fotowoltaicznych i optoelektronicznych poprzez utworzenie dwóch ekscytonów trypletowych z pojedynczego fotowzbudzonego stanu singletowego. Pomimo wielu szeroko zakrojonych badań, rne czynniki wpływające na wydajność rozczepienia singletowego, w szczególności rola geometrii międzycząsteczkowej, odległość między chromoforami oraz sprężenia elektronowego, pozostają nie w pełni zrozumiane. Niniejsza rozprawa doktorska koncentruje się na pogłębieniu mechanistycznego zrozumienia rozczepienia singletowego oraz opracowaniu strategii projektowania chromoforów opartych na acenach, w szczególności pochodnych pentacenu.

Rozdział 1 wprowadza pojęcie rozczepienia singletowego i omawia wymagania energetycznie dla tego procesu. W tym rozdziale została również omówiona reaktywność i możliwa funkcjonalizacja acenów. Następnie przedstawiono przegląd badań nad rozczepieniem singletowym w dimerach acenowych. Rozdział 2 opisuje syntezę dimerów pentacenu zawierających mostki para-fenylenowe, meta-fenylenowe oraz adamantylenowe, połączonych za pomocą łączników fenyloacetylenowych o różnej długości. Następnie omówione są fotofizyczne właściwości tych związków w stanie podstawowym. Przedstawione są również wyniki ultraszybkiej spektroskopii absorpcji przejściowej przeprowadzonej przez współpracowników. Ta metoda została wykorzystana do opisu dynamiki stanów wzbudzonych kluczowych dla badania mechanizmów rozczepienia singletowego.

Rozdział 3 poświęcono syntezie kawitandów rezorcyno[4]arenowych funkcjonalizowanych chromoforami pentacenowymi i tetracenowymi. Te przełączalne układy zostały zaprojektowane, aby umożliwić odwracalną regulację odległości pomiędzy chromoforami. To pozwoliło na zbadanie wpływu zmian konformacyjnych na dynamikę procesu rozczepienia singletowego. W tym rozdziale zostało opisane zastosowanie spektroskopii UV-vis do badań nad zmianami konformacyjnymi tych związków wywołanych przez bodźce zewnętrzne.

W badaniach opisanych w Rozdziale 3 zaobserwowano ograniczoną stabilność pochodnych pentacenu w warunkach kwasowych. To stało się motywacją dla szczegółowej analizy reaktywności chemicznej 6,13-bis(triizopropylsilyloetynylo)pentacenu (TIPS-pentacen, z ang. *TIPS-pentacene*) oraz pokrewnych pochodnych acenowych. W Rozdziale 4 opisano stabilność oraz reaktywność chemiczną TIPS-pentacenu i pokrewnych pochodnych acenowych w warunkach kwasowych. W celu wyjaśnienia mechanizmu reakcji oraz potwierdzenia udziału kationorodnika jako produktu przejściowego zachodzącej przemiany, zastosowano miareczkowanie spektrofotometryczne UV-vis, spektroskopię UV-vis-NIR oraz spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).

Rozdział 5 podsumowuje najważniejsze wyniki przedstawione w tej rozprawie doktorskiej oraz nakreśla możliwe kierunki w przyszłym projektowaniu związków opartych na acenach do badań nad rozczepieniem singletowym.

Rozdział 6 zawiera szczegółowe procedury syntezy oraz dane charakteryzacji spektroskopowej dla związków opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej.