



UNIwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

## FOTOKATALITYCZNA REDUKCJA DITLENKU WĘGLA W UKŁADACH HYBRYDOWYCH

Wykorzystanie ditlenku węgla może przyczynić się do zmniejszenia jego emisji do atmosfery i ograniczenia zużycia zasobów węgla kopalnego. Badane są różnorakie metody redukcji CO<sub>2</sub>, spośród których fotokataliza wydaje się być bardzo obiecująca gdyż jest to przyjazna środowisku metoda konwersji energii świetlnej na chemiczną. Trzy strategie redukcji ditlenku węgla do użytecznych związków chemicznych i paliw były badane i są przedstawione w niniejszej pracy: fotokatalityczna karboksylacja substratów organicznych na drodze redukcji CO<sub>2</sub>, fotokatalityczna konwersja CO<sub>2</sub> do związków C<sub>1</sub> jak również inspirowana fotosyntezą fotochemiczno-enzymatyczna redukcja ditlenku węgla do metanolu.

Fotokatalityczna karboksylacja acetyloacetonu i 2,3-dihydrofuranu została przeprowadzona używając siarczku cynku jako fotokatalizatora. Powstawanie odpowiednich kwasów karboksylowych zostało udowodnione na podstawie analiz spektroskopowych i chromatograficznych (<sup>13</sup>C-NMR, GC-MS i IR). Zaobserwowano zwiększenie wydajności reakcji wskutek modyfikacji półprzewodników nanocząstkami metalicznego rutenu. Reakcja zachodzi poprzez jednoelektronową redukcję ditlenku węgla do CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> indukowaną fotogenerowanym elektronem z pasma przewodnictwa siarczku cynku oraz utlenianie organicznych substratów fotogenerowaną dziurą do odpowiednich rodników. Sprzężanie powstałych rodników prowadzi do utworzenia molekuly kwasu karboksylowego z utworzeniem wiązania C-C.

ZnS, CuI, NiO i CuS były badane jako fotokatalizatory wieloelektronowej redukcji CO<sub>2</sub> do związków C<sub>1</sub>, w czasie której HCOOH i CO zostały zidentyfikowane jako główne produkty reakcji. Ilość i wzajemny stosunek produktów silnie zależały nie tylko od użytego fotokatalizatora, ale również od obecności rutenu na powierzchni materiałów, stężenia donora elektronów czy polarności rozpuszczalnika.

Ostatni aspekt pracy dotyczy fotokatalitycznej regeneracji koenzymu NADH i jego wykorzystania w enzymatycznej redukcji CO<sub>2</sub> do CH<sub>3</sub>OH katalizowanej przez kaskadę enzymatyczną: F<sub>ate</sub>DH, F<sub>ald</sub>DH and ADH. Seria aktywnych w świetle widzialnym fotokatalizatorów półprzewodnikowych była badana, spośród których fotosensybilizowany organicznymi i nieorganicznymi modyfikatorami ditlenek tytanu, absorbujące światło widzialne półprzewodniki takie jak Cu<sub>2</sub>O i InVO<sub>4</sub> czy domieszkowany jonami kobaltu i żelaza siarczek cynku wydają się być najbardziej obiecujące. Przeprowadzone badania doprowadziły do powstania układu opartego na półprzewodniku i mediatorze elektronów, który to układ okazał się być wydajnym i selektywnym fotokatalizatorem regeneracji enzymatycznie aktywnego izomeru 1,4-NADH.

Badane procesy mogą w dalszej perspektywie znaleźć zastosowanie w indukowanych światłem słonecznym zielonych szlakach syntezy paliw czy związków organicznych C<sub>n+1</sub> z C<sub>n</sub> wykorzystujących ditlenku węgla jako substrat.