

## **Mechanizm i dynamika reakcji fotochromowej 3H-naftopiranów badane czasowo-rozdzielczą spektroskopią oscylacyjną i elektronową**

Fotochromizm należy do najbardziej spektakularnych reakcji w fotochemii, jest to odwracalna fototransformacja związku chemicznego między dwiema formami o różnych widmach absorpcji. Z formy bezbarwnej związku tworzy się forma barwna, lub odwrotnie. Pod wpływem światła UV bezbarwna cząsteczka 3H-naftopiranu przekształca się w dwie barwne formy izomeryczne (video: <http://www.staff.amu.edu.pl/~gotardb/film.mp4>). W przypadku tej reakcji proces powstawania form barwnych przebiega w roztworze w krótkiej skali czasowej rzędu pikosekund, na skutek fotoindukowanego zerwania wiązania chemicznego między węglem a tlenem i w konsekwencji otwarcia pierścienia piranowego. W roztworze powstają w ten sposób formy barwne o podobnych pasmach absorpcji UV-vis, ale różniące się stabilnością termiczną. Typowo jeden z powstałych izomerów (transoid-*cis*) cechuje się względnie krótkim czasem życia (sekundy), a drugi (transoid-*trans*) znacznie dłuższym (minuty/godziny).

Realizacja niniejszego projektu pozwoli zgłębić mechanizm i dynamikę reakcji fotochromowej, ze względu na nowatorskie zastosowanie czasowo-rozdzielczej spektroskopii oscylacyjnej. Technika ta pozwoli zbadać przebieg reakcji w czasie od subpikosekund do dziesiątek minut poprzez selektywną rejestrację sygnałów pochodzących od indywiduów powstających wzdłuż ścieżki reakcji. Realizacja badań czasowo-rozdzielczych będzie możliwa zarówno w ultrakrótkiej skali czasowej (od subpikosekund do setek pikosekund) jak i w dłuższej skali czasu (od sekund do dziesiątek minut), co pozwoli wyznaczyć kinetyki narastania oraz zaniku form barwnych. Badania zostaną przeprowadzone dla różnych pochodnych 3H-naftopiranów jak i w ośrodkach o różnych właściwościach (lepkość, polarność, roztwór względem matrycy polimerowej), aby sprawdzić ich wpływ na dynamikę i mechanizm reakcji fotochromowej. Dla powstających indywiduów wzdłuż ścieżki reakcji zostaną zastosowane metody absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni i UV-vis do rejestracji zarówno charakterystycznych przejść oscylacyjnych, jak i przejść elektronowych. Wyniki badań eksperymentalnych zostaną uzupełnione wynikami zaawansowanych obliczeń kwantowo-chemicznych, aby uzyskać możliwie najdokładniejszy obraz zachodzących procesów na poziomie molekularnym.

Podjęcie proponowanej tematyki badawczej pozwoli z jednej strony wyjaśnić złożoność mechanizmu reakcji fotochromowej, a z drugiej przedstawić absorpcję przejściową w zakresie średniej podczerwieni, jako technikę skuteczną w badaniach reakcji fotochromowej 3H-naftopiranów w temperaturze pokojowej zarówno w roztworach, jak i polimerach. Dotychczas informacje o strukturze powstających izomerów w roztworze uzyskiwano głównie stosując spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w warunkach niskotemperaturowych (-45°C). Choć projekt dotyczy istotnych zagadnień fotochemii, to uzyskana wiedza może okazać się przydatna w opracowaniu nowych pochodnych 3H-naftopiranów, dla których fotoreakcja przebiega bez tworzenia długożyjących form barwnych, co ważne jest w licznych zastosowaniach takich jak: dynamiczne materiały holograficzne, czy soczewki fotochromowe o szybkiej odpowiedzi na włączenie i wyłączenie światła UV.