

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Fizyki

Rozprawa doktorska

**Fotochromizm 3H-naftopiranów
badany czasowo-rozdzielczą spektroskopią
oscylacyjną i elektronową**

Photochromism of 3H-naphthopyrans

investigated by time-resolved vibrational and electronic spectroscopy

mgr Sabina Brazevič

Promotor

Prof. dr hab. Gotard Burdziński

Zakład Elektroniki Kwantowej



Poznań 2022

Podziękowania

Pragnę wyrazić wdzięczność mojemu promotorowi prof. dr. hab. Gotardowi Burdzińskiemu za opiekę naukową, wprowadzenie w świat spektroskopii optycznej, analizy danych (często bardzo trudnych) i ogromną ilość przekazanej wiedzy. Dziękuję za wzbudzenie ciekawości do prowadzonych badań i niezwykłą podróż przez niezbadane etapy reakcji fotochromowej w 3*H*-naftopiranch. Jestem wdzięczna za możliwość uczestnictwa w projekcie (*OPUS*) kierowanym przez Profesora i cenne wskazówki przy powstaniu tej pracy. Dziękuję również za okazaną cierpliwość i wiarę, szczególnie w okresie pandemii.

Prowadzone badania nie byłyby możliwe bez prof. Jiro Abe z Uniwersytetu Aoyama Gakuin w Tokio, który przeprowadził syntezę badanych związków, a także dr. hab. Michela Sliwy z Uniwersytetu w Lille, któremu jestem wdzięczna za dyskusję przy badaniach fotochromizmu arylowych pochodnych naftopiranów.

Ogromne podziękowania kieruję także do dr. hab. Michała Rode z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie za współpracę przy realizacji badań, w szczególności za dyskusje wyników otrzymanych na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych.

Dziękuję również prof. dr. hab. Markowi Sikorskiemu z Wydziału Chemii UAM za współpracę i dyskusję nad wynikami badań fluorescencyjnych.

Serdeczne podziękowania kieruję dr. hab. Krzysztofowi Dobkowi z Wydziału Fizyki UAM za wprowadzenie w dziedzinę termo-optyki, owocne dyskusje i możliwość zastosowania materiału fotochromowego w celu wytworzenia soczewki cieplnej. Szczególnie ciekawym doświadczeniem było przygotowanie zgłoszenia ww. pomysłu do ochrony patentowej.

Wsparcie Kolegów z zakładu jest również bezcenne. Atmosfera w zakładzie była bardzo przyjazna i inspirująca do prowadzenia badań. W szczególności dziękuję mgr. Stanisławowi Nizińskiemu, mojemu przyjacielowi, za wprowadzenie w analizę danych spektroskopowych, obliczenia kwantowo-mechaniczne (szczególnie metodą DFT), liczne dyskusje i pomoc w sytuacjach beznadziejnych. Dziękuję także dr. Magdalenie Grajek (mojej promotorce prac licencjackiej i magisterskiej) za początki rozwoju naukowego i zachętę podjęcia studiów doktoranckich, niezwykłą inspirację do pracy dydaktycznej i każde słowo wsparcia. Wyrazy podziękowania kieruję również dr. Tomaszowi Kopyciukowi, który zawsze służył pomocą i mądrymi radami. Pragnę podziękować też dr. Mateuszowi Gierszewskiemu za cenne uwagi

merytoryczne podczas przygotowania rozprawy. Nie mniej ważną osobą, której zawdzięczam pomoc, szczególnie na początkowym etapie studiów doktoranckich, jest dr Monika Wendel-Sosińska. Dziękuję również mojemu przyjacielowi mgr. inż. Szymonowi Krakowskiemu za cierpliwość i wsparcie.

Realizacja studiów doktoranckich w dziedzinie fizyki przebiegała równolegle do obowiązków w Pracowni Biomechaniki Ruchu Człowieka Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu. Pragnę złożyć podziękowania prof. dr. hab. n. med. Markowi Józwiakowi, kierownikowi Kliniki Ortopedii i Traumatologii Dziecięcej UMP. Szczególnie dziękuję zespołowi Pracowni: mgr. inż. Pawłowi Chmarze, mgr Annie Krzyżańskiej, Katarzynie Roslan i mgr. Mateuszowi Maćkowiakowi za wyrozumiałość.

Końcowe podziękowania, lecz nie mniej ważne pragnę złożyć osobom, wobec których mam ogromny dług wdzięczności. Są to moi rodzice Anna i Henryk oraz brat Waldemar. Ich wsparcie odczuwałam na każdym szczeblu edukacji, a obecnie codziennie, pomimo odległości.

Część badań zaprezentowanych w niniejszej pracy była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki (*OPUS 2017/27/B/ST4/00320*).

Spis treści

| | |
|---|----|
| Streszczenie | 1 |
| Abstract | 3 |
| Cel pracy | 5 |
| Nowatorstwo i wartość podjętych badań naukowych | 5 |
| Struktura pracy | 6 |
| Lista skrótów i akronimów | 7 |
| Rozdział I | |
| Fotochromizm | 9 |
| 1.1. Wprowadzenie..... | 10 |
| 1.2. 3 <i>H</i> -naftopirany..... | 14 |
| 1.2.1. Struktura i właściwości 3 <i>H</i> -naftopiranu..... | 14 |
| 1.2.2. Mechanizm reakcji fotochromowej..... | 15 |
| 1.2.3. Wpływ podstawników na przebieg reakcji fotochromowej..... | 18 |
| 1.2.4. Wpływ ośrodka na reakcję fotochromową..... | 22 |
| 1.3. Zastosowanie materiałów fotochromowych..... | 24 |
| Rozdział II | |
| Metody eksperymentalne i obliczeniowe | 27 |
| 2.1. Wprowadzenie..... | 28 |
| 2.2. Czasowo-rozdzielcza spektroskopia absorpcyjna..... | 28 |
| 2.3. Absorpcja stacjonarna w zakresie UV-vis..... | 28 |
| 2.4. Kinetyki i widma zmian absorbancji próbki w zakresie UV-vis indukowane światłem diody LED UV..... | 30 |
| 2.5. Absorpcja stacjonarna w zakresie średniej podczerwieni..... | 33 |
| 2.6. Pomiarы czasowo-rozdzielcze z wykorzystaniem spektrometru FT-IR..... | 36 |
| 2.7. Fluorescencja stacjonarna..... | 38 |
| 2.8. Absorpcja przejściowa w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni indukowana impulsem laserowym..... | 40 |
| 2.8.1. Femtosekundowa absorpcja przejściowa w zakresie UV-vis..... | 40 |
| 2.8.2. Nanosekundowa fotoliza błyskowa w zakresie UV-vis..... | 45 |
| 2.8.3. Ultraszybka spektroskopia absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni..... | 48 |
| 2.9. Obliczenia kwantowo-chemiczne..... | 50 |
| Rozdział III | |
| Modelowy związek 3,3-difenylo-3<i>H</i>-nafto[2,1-<i>b</i>]piran | 53 |
| 3.1. Wprowadzenie..... | 54 |

| | | |
|--|--|------------|
| 3.2. | Widma absorpcji stacjonarnej w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni..... | 56 |
| 3.3. | Tworzenie formy TC rejestrowane przez ultraszybką spektroskopię..... | 58 |
| 3.4. | Zanik populacji TC powstałej na skutek wzbudzenia próbki impulsem laserowym | 63 |
| 3.5. | Tworzenie form TC i TT w warunkach ciągłego naświetlania próbki | 64 |
| 3.6. | Właściwości fotofizyczne formy TC | 72 |
| 3.7. | Model teoretyczny mechanizmu fotoizomeryzacji TC → TT | 78 |
| 3.8. | Właściwości fotofizyczne formy TT we wzbudzonym stanie S_1 | 81 |
| 3.9. | Zanik formy TT w procesie termicznym i fotochemicznym..... | 83 |
| 3.10 | Matryca polimerowa | 84 |
| 3.11 | Fotostabilność materiału fotochromowego..... | 85 |
| 3.12 | Zmiennoogniskowa soczewka cieplna..... | 87 |
| 3.13 | Podsumowanie | 91 |
| Rozdział IV | | |
| Pochodna 3H-naftopirany z grupą metoksyłową w pozycji C10 | | 95 |
| 4.1 | Wprowadzenie | 96 |
| 4.2 | Widma absorpcji stacjonarnej w zakresie UV-vis..... | 97 |
| 4.3 | Tworzenie formy TC | 97 |
| 4.4 | Tworzenie formy TT | 98 |
| 4.5 | Właściwości fotofizyczne formy TC w stanie wzbudzonym | 102 |
| 4.6 | Model teoretyczny mechanizmu fotoizomeryzacji TC → TT | 104 |
| 4.7 | Podsumowanie | 105 |
| Rozdział V | | |
| Pochodne 3H-naftopirany z podstawnikiem aryłowym w pozycji C2 | | 107 |
| 5.1. | Wprowadzenie | 108 |
| 5.2. | Wstępna propozycja mechanizmu fotoreakcji | 108 |
| 5.3. | Widma absorpcji stacjonarnej..... | 109 |
| 5.4. | Absorpcja przejściowa w zakresie średniej podczerwieni..... | 111 |
| 5.5. | Absorpcja przejściowa w zakresie UV-vis..... | 114 |
| 5.6. | Obliczenia kwantowo-mechaniczne | 122 |
| 5.7. | Podsumowanie..... | 123 |
| Wnioski | | 125 |
| Bibliografia..... | | 129 |
| Dorobek naukowy | | 139 |

Streszczenie

Fotochromizm jest jedną z najbardziej spektakularnych reakcji w fotochemii, która polega na odwracalnej zmianie barwy próbki związku chemicznego pod wpływem światła. Związki fotochromowe, do których należą 3H-naftopirany, są szeroko stosowane w soczewkach fotochromowych. Pod wpływem promieniowania UV materiał ulega zabarwieniu na skutek fotoreakcji 3H-naftopiranów prowadzącej do powstania izomerów – form barwnych. Typowo jeden z powstałych barwnych izomerów (*transoid-cis*, **TC**) cechuje się względnie krótkim czasem życia (sekundy), a drugi (*transoid-trans*, **TT**) znacznie dłuższym (minuty/godziny). Pod względem aplikacyjnym długo żyjący izomer **TT** często jest niepożądany. Dlatego zrozumienie przebiegu reakcji fotochromowej, jak i czynników wpływających na nią, może okazać się przydatne w opracowaniu nowych pochodnych 3H-naftopiranów wykazujących optymalne właściwości.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest wyjaśnienie złożoności mechanizmu reakcji fotochromowej w 3H-naftopiranach. Dotychczas informacje o strukturze powstających izomerów uzyskiwano stosując spektroskopię NMR. W pracy przedstawiono nowatorskie zastosowanie czasowo-rozdzielczej spektroskopii oscylacyjnej, która pozwoliła zbadać przebieg reakcji w czasie od subpikosekund do dziesiątek godzin poprzez selektywną rejestrację sygnałów od indywidualnych powstających na ścieżce reakcji. Wyznaczono charakterystyczne stałe czasowe związane z kinetykami narastania populacji form barwnych oraz ich zaniku.

Badania właściwości fotofizycznych i fotochemicznych przeprowadzono dla różnych pochodnych 3H-naftopiranów. Zbadano wpływ intensywności światła UV oraz właściwości ośrodka (lepkość, polarność, roztwór względem matrycy polimerowej) na dynamikę i mechanizm reakcji fotochromowej. Doświadczenia wykonano stosując techniki spektroskopii optycznej zarówno stacjonarnej, jak i czasowo-rozdzielczej. Badania eksperymentalne zostały wsparte obliczeniami kwantowo-chemicznymi, które pomogły uzyskać dokładny obraz procesów molekularnych zachodzących w trakcie fotoreakcji.

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania nad modelowym związkiem 3H-naftopiranu – 3,3-difenylo-3H-nafto[2,1,-b]piranem (**NP**). W warunkach ciągłego naświetlania próbki światłem UV (LED) obserwowano zmiany absorbancji w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni w skali sekund, które ujawniły, że forma **TT** może tworzyć się na ścieżce sekwencyjnej absorpcji dwóch fotonów **CF**→**TC**→**TT** lub bezpośrednio ze wzbudzonej formy zamkniętej (ang. *closed-form*, **CF**) **CF**→**TT**, a względny udział ścieżek zależy od intensywności światła wzbudzającego UV. Równoczesny pomiar widm w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni

pozwoili oszacować względnę udziały stężeńowe obu form, **TC** i **TT**, w przebiegu reakcji fotochromowej. Obie te formy cechują charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie średniej podczerwieni związane z drganiem rozciągającym C=O, które są obecne przy 1644 cm⁻¹ dla formy **TC** i 1655 cm⁻¹ dla **TT**. Te charakterystyczne pasma rejestrowano zarówno dla reakcji fotochromowych **NP** w roztworach, jak i w matrycy polimerowej.

Forma **TC** w stanie elektronowo wzbudzonym zaangażowana jest w proces fotoizomeryzacji **TC**→**TT**, który przebiega równolegle do innych procesów dezaktywujących **TC** w stanie wzbudzonym S₁. Właściwości fotofizyczne i fotochemiczne formy **TC** zostały zbadane absorpcją czasowo-rozdzielczą z wykorzystaniem krótkiego impulsu laserowego (ok. 250 fs, FWHM, ang. *full width at half maximum*). Głównym kanałem zaniku populacji **TC** w stanie S₁ (czas życia τ = 0,8 ps w cykloheksanie) jest konwersja wewnętrzna S₁→S₀ prowadząca do odbudowy (repopulacji) formy **TC** w stanie podstawowym S₀. Mniejszy udział ma proces fotoizomeryzacji **TC**→**TT**, przejście międzysystemowe S₁→T₁, fluorescencja S₁→S₀, fotoenolizacja, czy powrót do formy **CF**. Zastosowanie rozpuszczalnika o większej polarności przyśpiesza proces konwersji wewnętrznej S₁→S₀, przez co udział pozostałych ścieżek dezaktywacji stanu S₁ ulega zmniejszeniu.

Udział ścieżki tworzenia formy **TT** w procesie fotoizomeryzacji **TC**→**TT** może być zmniejszony przez dobór podstawnika w cząsteczce 3*H*-naftopiranu. W przypadku obecności grupy metoksylowej w pozycji C10 uzyskuje się 4-krotne zmniejszenie wydajności tworzenia populacji formy **TT** w porównaniu do niepodstawionej cząsteczki 3*H*-naftopiranu (**NP**) w warunkach naświetlania próbki ciągłym światłem UV.

Ostatnia część pracy została poświęcona pochodnym z podstawnikiem arylowym w pozycji C2 3*H*-naftopiranu, dla których cykl fotochromowy jest praktycznie wolny od długo żyjącej populacji formy **TT**. Mechanizm reakcji fotochromowej został zbadany z uwzględnieniem wpływu podstawnika (fenyłowy, naftyłowy, pirennyłowy), jak również właściwości rozpuszczalnika (polarności, lepkości i zdolności do tworzenia oddziaływań specyficznych). Okazuje się, że zastosowanie rozpuszczalnika o wysokiej polarności i/lub małej lepkości zwiększa stałą szybkości powstawania formy **TC**. Obserwowany czas życia populacji formy **TC** należy do rekordowo krótkich (ok. 30 μs w roztworze). Odbarwienie próbki przebiega na drodze procesu termicznego **TC**→**CF**, który zachodzi wolniej w polarnym rozpuszczalniku ze względu na stabilizację polarnej formy **TC**. Dodatkowo w alkoholach oddziaływanie specyficzne (tworzenie wiązań wodorowych) może również stabilizować formę **TC**.

Abstract

Photochromism is one of the most spectacular reactions in photochemistry, involving a reversible color change of a chemical compound upon exposition to light irradiation. Photochromic compounds, including 3*H*-naphthopyrans, are widely used in photochromic lenses. Under the UV light irradiation, the material becomes colored as a result of the photoreaction, leading to the formation of isomers that are colored forms. Typically, one of the generated colored isomers of 3*H*-naphthopyrans (*transoid-cis*, **TC**) has a relatively short lifetime (seconds) and the other (*transoid-trans*, **TT**) has a much longer lifetime (minutes/hours). From the viewpoint of applications, the long-lived **TT** isomer is often undesirable. Therefore, understanding the process of the photochromic reaction and the factors influencing it, may be useful in the development of new 3*H*-naphthopyran derivatives with optimized properties.

The main aim of this dissertation is to explain the complexity of the photochromic reaction mechanism occurring in 3*H*-naphthopyrans. So far, information on the structure of the formed isomers has been obtained using NMR spectroscopy. The dissertation presents an innovative application of time-resolved vibrational spectroscopy, which made it possible to study the process of the reaction in time scale from sub-picoseconds to tens of hours by a selective recording of signals from individuals appearing on the reaction path. The characteristic time constants related to the kinetics of the rise and decay of colored forms' populations were also determined.

Studies of photophysical and photochemical properties were carried out for various 3*H*-naphthopyran derivatives. The effects of UV light intensity and the properties of the medium (viscosity, polarity, solution in relation to the polymer matrix) on the dynamics and mechanism of the photochromic reaction were investigated. The experiments were performed using both stationary and time-resolved optical spectroscopy techniques. Experimental research was complemented by advanced quantum-chemical computations, which helped to obtain an accurate picture of the molecular processes taking place in the photoreaction.

Firstly, research was conducted on the model derivative of 3*H*-naphthopyran 3,3-diphenyl-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran (**NP**). Upon exposure of the sample to continuous UV light (LED), changes in the absorbance in the UV-vis and mid-IR range were observed in the seconds timescale, which revealed that the **TT** form can be generated on a stepwise two-photon excitation process **CF**→**TC**→**TT** or directly from the excited closed-form **CF**, **CF**→**TT**, and the relative proportion of both paths depends on the intensity of the UV excitation light. Simultaneous recording of the spectra in the UV-vis and mid-IR range allowed estimation of the relative

concentrations of both forms, **TC** and **TT**, in the photochromic reaction process. Both forms are characterized by mid-IR absorption bands associated with C=O vibrational stretching, which is present at 1644 cm⁻¹ for the **TC** form and 1655 cm⁻¹ for the **TT** form. These characteristic bands were recorded for **NP** photochromic reactions in solutions and in a polymer matrix.

The electronically excited **TC** form is involved in the **TC**→**TT** photoisomerization process, which runs in parallel to the other processes that deactivate **TC** from the excited state S₁. The photophysical and photochemical properties of **TC** form were investigated by the time-resolved absorption using a short laser pulse (ca. 250 fs, FWHM, *full width at half maximum*). The main channel for the **TC** deactivation from the singlet excited state S₁ (lifetime τ = 0.8 ps in cyclohexane) is the S₁→S₀ internal conversion leading to the repopulation of **TC** form in the ground state S₀. The **TC**→**TT** photoisomerization process, intersystem crossing S₁→T₁, S₁→S₀ fluorescence, photoenolization or the back-reaction to **CF** form bring smaller contributions. The solvent polarity accelerates the S₁→S₀ internal conversion process, hence, the contribution of the remaining pathways of S₁ state deactivation is reduced.

The contribution of **TT** formation in the **TC**→**TT** photoisomerization process can be reduced by implementation of a substituent to the 3*H*-naphthopyran molecule. Upon substitution of the methoxy group at the 10-position, a 4-fold reduction in the **TT** formation efficiency is obtained compared to that of the unmodified 3*H*-naphthopyran (**NP**) molecule upon continuous UV light irradiation of the sample.

The last part of the dissertation is devoted to the derivative with an aryl substituent in the 2-position of the naphthopyran, for which the photochromic cycle is practically free from the long-lived **TT** form population. The mechanism of the photochromic reaction was investigated checking the effects of the substituent (phenyl, naphthalenyl, pyrenyl) as well as the properties of the solvent (polarity, viscosity and solute-solvent specific interaction). It appears that the use of a solvent with high polarity and/or low viscosity increases the rate of **TC** formation. The observed lifetime of **TC** form is record-breaking (exceptionally short, approx. 30 μs in solution). The discoloration of the sample is accomplished by the **TC**→**CF** thermal process, which runs slower in polar solvents due to the stabilization effect of the polar **TC** form. Additionally, in alcohols, a specific interaction (hydrogen bonds formation) can also stabilize **TC** form.

Cel pracy

Głównym celem niniejszej rozprawy jest rozszerzenie stanu wiedzy w zakresie mechanizmu i dynamiki reakcji fotochromowej w 3*H*-naftopiranach z wykorzystaniem technik absorpcji przejściowej. Osiągnięcie tego celu możliwe jest poprzez wykonanie następujących zadań:

1. Zbadanie właściwości fotofizycznych i fotochemicznych wybranych 3*H*-naftopiranów wyznaczając widma absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni i UV-vis w skali czasowej od subpikosekund do godzin.
2. Zidentyfikowanie indywidualnych zaangażowanych w reakcję fotochemiczną.
3. Określenie wpływu czynników zewnętrznych, tj. długości fali wzbudzenia, właściwości otoczenia (polarność a lepkość rozpuszczalnika, roztwór a matryca polimerowa) na dynamikę reakcji fotochromowej i jej wydajność kwantową.
4. Przeprowadzenie obliczeń kwantowo-mechanicznych w celu wsparcia interpretacji wyników otrzymanych na drodze eksperymentalnej.
5. Zaproponowanie mechanizmu reakcji fotochromowej dla wybranych pochodnych 3*H*-naftopiranu.

Nowatorstwo i wartość podjętych badań naukowych

Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych podjętych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej są istotne dla badań 3*H*-naftopiranów pod kilkoma względami.

1. Po raz pierwszy zastosowano technikę absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni jako metodę obserwacji powstałych fotoizomerów z charakterystycznym drganiem C=O w okolicach 1650 cm⁻¹.
2. Realizacja pomiarów w szerokiej skali czasu, pozwoliła zbadać wczesne etapy fotoreakcji w skali pikosekund, jak i zaniki długożyjących form barwnych w skali minut i godzin.
3. Rozbudowano spektrometr FT-IR tak, aby przeprowadzać jednocześnie pomiary zmian absorpcji w zakresie średniej podczerwieni i UV-vis w warunkach temperatury pokojowej.
4. Selektywne śledzenie indywidualnych zaangażowanych w fotoreakcję z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii oscylacyjnej jest cennym uzupełnieniem dotychczas stosowanej metody NMR.
5. Poszerzenie wiedzy w zakresie mechanizmu reakcji fotochromowych naftopiranów może pomóc w zaprojektowaniu nowych pochodnych wraz z optymalizacją ich właściwości dla celów aplikacyjnych.

Struktura pracy

Niniejsza dysertacja przedstawia wyniki badań spektroskopowych reakcji fotochromowej w *3H*-naftopiranach. W pierwszym rozdziale opisano podstawy zjawiska fotochromizmu, przedstawiono podstawowe rodziny związków fotochromowych wraz z opisem ich właściwości spektroskopowych. Wprowadzono do obszernej literatury dotyczącej *3H*-naftopiranów, ze szczególnym skupieniem na ich mechanizm reakcji fotochromowej, jak również wpływ podstawników na przebieg tej reakcji. Omówiono także główne dziedziny zastosowania naftopiranów.

Drugi rozdział prezentuje metody doświadczalne i obliczeniowe. Opisano techniki spektroskopii optycznej zarówno stacjonarne, jak i czasowo-rozdzielcze. Przedstawiono zmodyfikowane spektrometry UV-vis oraz FT-IR, służące do przeprowadzenia równoczesnych pomiarów czasowo-rozdzielczych w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni w skali sekund. Opisano również układy do badań ultraszybką absorpcji przejściowej w skali femto i nanosekund.

W trzecim rozdziale zaproponowano mechanizm reakcji fotochromowej dla modelowego związku *3H*-naftopiranu oraz szczegółowo opisano każdy z jego etapów w oparciu o wyniki badań spektroskopowych w szerokim zakresie czasowym: od femtosekund do godzin. Omówiono wyniki zarówno dla roztworów, jak i matrycy polimerowej. Na podstawie obliczeń teoretycznych przedstawiono mechanizm procesu fotoizomeryzacji.

Kolejny rozdział dotyczy pochodnej *3H*-naftopiranu z grupą metoksyłową w pozycji C10. W tej części rozprawy przedstawiono wyniki badań spektroskopowych w porównaniu do wyników uzyskanych dla cząsteczki referencyjnej (bez grupy metoksyłowej). W oparciu o zaawansowane obliczenia teoretyczne zaproponowano ścieżkę procesu fotoizomeryzacji form barwnych.

Piąty rozdział przedstawia wyniki badań absorpcji przejściowej dla pochodnych naftopiranu z podstawnikiem arylowym w pozycji C2. Opisano wpływ rodzaju podstawnika na właściwości fotofizyczne naftopiranów. Sprawdzono wpływ właściwości rozpuszczalnika (lepkości, polarności i możliwości tworzenia wiązań wodorowych) na dynamikę fotoindukowanych procesów.

W ostatniej części pracy podsumowano otrzymane wyniki w ramach prowadzonych badań nad zjawiskiem fotochromizmu w *3H*-naftopiranach i przedstawiono najważniejsze wnioski.

Lista skrótów i akronimów

- 2-Np-NP** – 3,3-difenylo-2-(2-naftylo)-3*H*-nafto[2,1-*b*]piran (pochodna naftyłowa 3*H*-naftopiranu)
- 2-Ph-NP** – 2,3,3-trifenylo-3*H*-nafto[2,1-*b*]piran (pochodna fenylowa 3*H*-naftopiranu)
- 2-Py-NP** – 3,3-difenylo-2-(1-pirenylo)-3*H*-nafto[2,1-*b*]piran (pochodna pirenyłowa 3*H*-naftopiranu)
- AP** – forma *o*-allenilo-naftolowa 3*H*-naftopiranu
- BI – całka pasmowa (ang. *band integral*)
- BP – benzofenon
- CF** – forma zamknięta (ang. *closed-form*)
- CI – przecięcie stożkowe (ang. *conical intersection*)
- DAS – widma absorpcji stowarzyszone ze stałymi czasowymi (ang. *decay associated spectra*)
- DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*)
- DTGS – deuterowany siarczan trójgliceryny (ang. *deuterated triglycine sulfate*)
- FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier-transform infrared spectroscopy*)
- FWHM – szerokość połówkowa (ang. *full width at half maximum*)
- GVD – dyspersja prędkości grupowej (ang. *group velocity dispersion*)
- IC – konwersja wewnętrzna (ang. *internal conversion*)
- IRF – funkcja odpowiedzi aparaturowej (ang. *instrument response function*)
- ISC – przejście międzysystemowe (ang. *intersystem crossing*).
- LFP – laserowa fotoliza błyskowa (ang. *laser flash photolysis*)
- MCT – tellurek kadmowo-rtęciowy (ang. *cadmium mercury telluride*)
- NDFG – niewspółliniowy generator częstotliwości różnicowej (ang. *Non-collinear Difference Frequency Generator*)
- NMR – magnetyczny rezonans jądrowy (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*)
- NP, NP-H** – 3,3-difenylo-3*H*-nafto[2,1-*b*]piran (związek modelowy, referencyjny)
- NP-OCH₃** – 10-metoksy-3,3-difenylo-3*H*-nafto[2,1-*b*]piran (pochodna metoksy 3*H*-naftopiranu)
- OPA – optyczny wzmacniacz parametryczny (ang. *optical parametric amplifier*)
- OPO – optyczny oscylator parametryczny (ang. *optical parametric oscillator*)
- PCM – model polaryzowalnego ośrodka ciągłego (ang. *polarizable continuum model*)
- PES - powierzchnie minimalnej energii potencjalnej (ang. *minimum potential energy surface*)
- PMMA – poli(metakrylan metylu)
- PMT – fotopowielacz (ang. *photomultiplier tube*)
- PSS – stan fotostacjonarny (ang. *photostationary state*)
- TC** – *transoid-cis*
- TC-H** – forma *transoid-cis* 3*H*-naftopiranu (modelowego związku)
- TC-OCH₃** – forma *transoid-cis* 3*H*-naftopiranu z grupą metoksyłową
- TO - materiał termo-optyczny
- TT** – *transoid-trans*
- TT-H** – forma *transoid-trans* 3*H*-naftopiranu (modelowego związku)
- TT-OCH₃** – forma *transoid-trans* 3*H*-naftopiranu z grupą metoksyłową

Rozdział I

Fotochromizm

1.1. Wprowadzenie

Zjawisko odwracalnej transformacji indywiduum chemicznego między dwoma stanami w wyniku ekspozycji na promieniowanie elektromagnetyczne¹ zostało odkryte już pod koniec XIX wieku przez Markwalda i nazwane „fototropią”. Dopiero w latach 50-tych ubiegłego stulecia izraelski fizyko-chemik Yehudah Hirshberg zaproponował użyć termin „fotochromizm” (gr. *photo*, czyli światło oraz *chroma* – kolor) opisujący odwracalny proces fotochemiczny, indukowany światłem, którego efektem jest zmiana barwy substancji.²

Ekspozycja materiału fotochromowego na promieniowanie UV powoduje jego zabarwienie, a po ustaniu ekspozycji próbka ulega odbarwieniu. Proces ten można przedstawić następująco:



gdzie **A** i **B** to dwie różne formy tego samego związku. Termodynamicznie trwała forma **A** związku fotochromowego przekształca się w barwną formę **B** na skutek promieniowania aktywującego ($h\nu_1$) zwykle z zakresu UV (300–400 nm). Z kolei reakcja powrotna z formy **B** do **A** (odbarwienie) zazwyczaj zachodzi spontanicznie w tzw. procesie termicznym (Δ) (fotochromizm typu T, ang. *Thermal*) lub fotochemicznie, $h\nu_2$ (fotochromizm typu P, ang. *Photochemical*).³ Zmiany zachodzące w układzie fotochromowym w skali makroskopowej mogą dotyczyć również przemiany fazowej, rozpuszczalności, lepkości, przenikalności elektrycznej, współczynnika załamania światła i innych właściwości fizycznych.⁴⁻⁷

Fotochromizm może występować zarówno w związkach organicznych (spiropirany, spirooksazyny, fulgidy, diaryloeteny i azobenzeny), jak i nieorganicznych (tlenki metali, metale ziem alkalicznych, związki rtęci i związki metali przejściowych).¹

Związki fotochromowe typu T (azobenzeny, spiropirany, spirooksazyny, naftopirany) odgrywają ważną rolę na rynku komercyjnym. W literaturze najszerzej opisane są spiropirany i spirooksazyny.⁸ Co ciekawe, część związków fotochromowych jednocześnie wykazuje cechy typu T i P, tzn. że odbarwienie może następować nie tylko w procesie termicznym, ale również pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Cecha ta odnosi się również do naftopiranów, związków fotochromowych, których dotyczy niniejsza praca.

Fotochromy typu P (fulgidy, diaryloeteny) zwykle zabarwiają się pod wpływem promieniowania UV albo światła widzialnego, a po wyłączeniu światła wzbudzającego pozostają zabarwione na długi czas. Powstałe formy barwne wykazują dobrą stabilność termiczną, skuteczne odbarwienie następuje dopiero po dodatkowym naświetleniu promieniowaniem z zakresu widzialnego. Stąd też tego typu związki fotochromowe można zaliczyć do grupy tzw. przełączników molekularnych (ang. *switches*), których stan (struktura, geometria) jest kontrolowany przez światło, co jest niezwykle ważne dla nowych zastosowań w elektronice czy informatyce.⁹⁻¹¹ Dlatego właśnie fotochromizm typu P, a nie T budzi większe zainteresowanie wśród naukowców.¹²

Inny podział fotochromizmu zależy od zmiany barwy materiału. Wyróżniamy:

- „fotochromizm pozytywny”,¹ czyli batochromowe przesunięcie pasma absorpcji z UV ku czerwieni w wyniku przejścia formy bezbarwnej do barwnej ($\lambda_{\max}(A) < \lambda_{\max}(B)$)

oraz

- „fotochromizm negatywny”, opisujący przejście z formy barwnej do bezbarwnej przy hipsochromowym przesunięciu pasma absorpcji ($\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(B)$).

Poniżej opisane rodziny związków fotochromowych są najczęściej stosowane w praktyce. Rysunek 1.1 podsumowuje różnorodność tych związków pod względem strukturalnym oraz przedstawia ich właściwości fotochromowe.

○ **Fulgidy**

Związki te wykazują fotochromizm typu P. Powrót do formy bezbarwnej możliwy jest jedynie na ścieżce fotochemicznej, natomiast alternatywna ścieżka na drodze termicznej jest nieaktywna. Z uwagi na wysoką trwałość termiczną form barwnych fulgidy znalazły zastosowanie przy produkcji pamięci optycznych, aktynometrii¹³, a także jako tkaniny, farby i tusze fotochromowe wykorzystywane w drukowaniu banknotów i innych ważnych dokumentów (ang. *security printing*).⁵

○ **Diaryloeteny**

Podobnie jak fulgidy wykazują fotochromizm typu P, charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Właściwości fotochromowe tych związków zostały zbadane zarówno w roztworach, jak i w matrycach polimerowych.¹⁴ Głównie stosowane są w systemach do przechowywania danych lub jako przełączniki optyczne, w których istotną cechą jest

bistabilność, tzn. postać jednej z dwóch form/stanów ustalany jest oddziaływaniem czynnika zewnętrznego (światła).⁴

○ **Azobenzeny**

Fotochromizm azobenzenów polega na fotoizomeryzacji *trans*→*cis*, a zmianom geometrii cząsteczki towarzyszy duża zmiana momentu dipolowego.¹⁵ Azobenzeny są stosowane jako przełączniki fotochromowe w zapisie i transmisji informacji.¹⁶

○ **Spiropirany**

Jedna z najbardziej znanych i zbadanych grup związków fotochromowych.¹⁷⁻¹⁸ Ze względu na niską stabilność chemiczną w warunkach ekspozycji na światło UV do matryc polimerowych dodaje się stabilizatory. Pozwala to na wydłużenie czasu stosowania materiału fotochromowego.

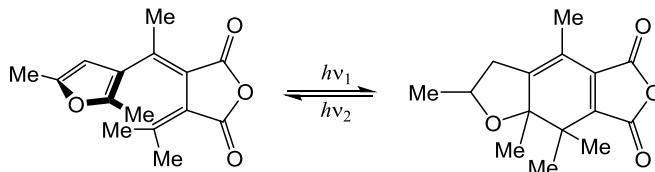
○ **Spirooksazyny**

Swoją strukturą są podobne do spiropiranów (Rysunek 1.1). Wykazują bardzo dobre właściwości fotochromowe, jak i wysoką odporność na fotodegradację, najszerzej stosowane są w soczewkach fotochromowych.¹²

○ **Naftopirany**

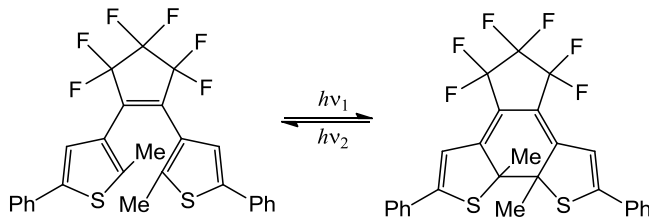
Jeden z najczęściej stosowanych związków w przemyśle do produkcji soczewek fotochromowych. Proces zabarwienia materiału fotochromowego przebiega bardzo efektywnie ze względu na wysoką wydajność kwantową otwierania pierścienia piranowego ($\Phi > 0.8$) na skutek absorpcji światła UV.¹⁹ Przebieg reakcji fotochromowej w naftopiranach jest przedmiotem badań w ramach niniejszej dysertacji.

Fotochromizm typu P

forma otwarta (izomer *E*) (o)

forma zamknięta (c)

Fulgidy

 $\lambda_{\max}(c) = 492 \text{ nm}$
 $\Phi(o \rightarrow c) = 0,18$
 $\Phi(c \rightarrow o) = 0,048$


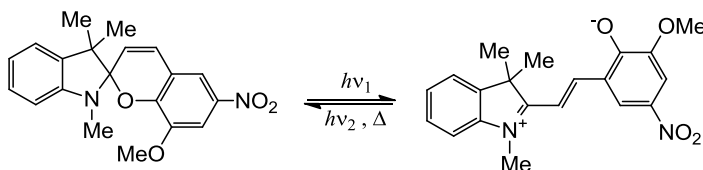
forma otwarta (o)

forma zamknięta (c)

Diaryloeteny

 $\lambda_{\max}(c) = 575 \text{ nm}$
 $\Phi(o \rightarrow c) = 0,59$
 $\Phi(c \rightarrow o) = 0,013$

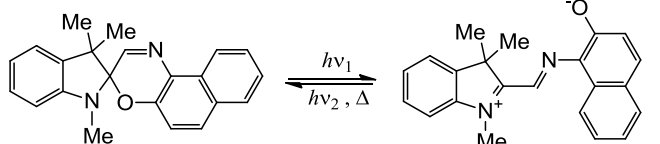
Fotochromizm typu T



forma zamknięta (c)

forma otwarta (o)

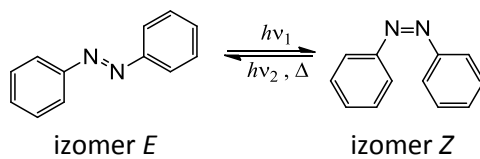
Spiropirany

 $\lambda_{\max}(o) = 615 \text{ nm}$
 $A_0(\lambda) = 4,6$
 $k_{\Delta} = 0,02 \text{ s}^{-1}$
 $t_{1/2} = 7,5 \text{ min}$


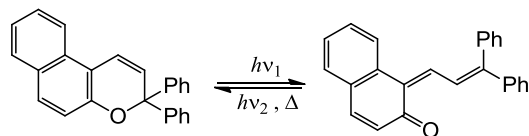
forma zamknięta (c)

forma otwarta (o)

Spirooksazyny

 $\lambda_{\max}(o) = 594 \text{ nm}$
 $A_0(\lambda) = 1,08$
 $k_{\Delta} = 0,54 \text{ s}^{-1}$
 $t_{1/2} = 8,5 \text{ h}$
izomer *E*izomer *Z*

Azobenzeny

 $\lambda_{\max} = 320 (E), 250 (Z) \text{ nm}$
 $\Phi(E \rightarrow Z) = 0,11$
 $\Phi(Z \rightarrow E) = 0,44$
 $t_{1/2}(Z) = 48 \text{ h}$


forma zamknięta (c)

forma otwarta (o)

Naftopirany

 $\lambda_{\max}(o) = 432 \text{ nm}$
 $A_0(\lambda) = 0,84$
 $k_{\Delta} = 0,09 \text{ s}^{-1}$
 $t_{1/2} = 7,5 \text{ h}$

Rysunek 1.1 Najczęściej stosowane w praktyce związki fotochromowe typu P i T, wedle pracy przeglądowej A. Mukhopadhyay et al.²⁰ Φ – wydajność kwantowa reakcji fotochromowej, $A_0(\lambda)$ – poziom absorpcji po wyłączeniu UV (ang. colorability), k_{Δ} – stała szybkości procesu termicznego (25 °C), $t_{1/2}$ – czas połówkowy (czas zaniku absorpcji do połowy wartości początkowej).

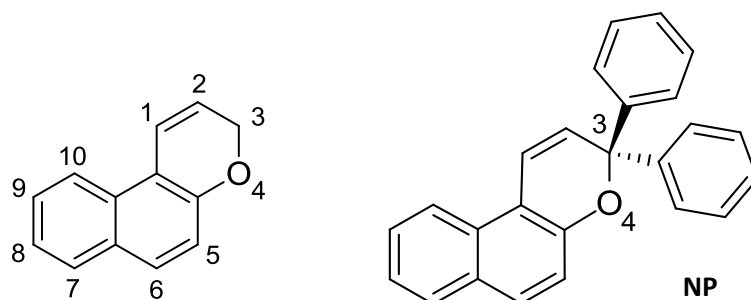
1.2. 3H-naftopirany

Modelowy związek 3H-naftopiranu (3,3-difenylo-3H-nafto[2,1,-b]piran, **NP**, Rysunek 1.2) został zsyntezowany po raz pierwszy już w 1940 roku, ale dopiero 26 lat później, w 1966 roku R. S. Becker i J. Michl opisali mechanizm fotochromizmu dla ponad 25 pochodnych chromenów (benzopiranów), m.in. dla **NP**.²¹ W 1971 roku R. S. Becker opatentował swoje odkrycia i proces fotochemiczny dla **NP** opisał tak: „zmienia się z bezbarwnego do pomarańczowego pod wpływem promieniowania UV w temperaturze poniżej około -40 °C, a następnie wybiela się do bezbarwnej formy w temperaturze pokojowej”.²² Lata 70-te i 80-te ubiegłego stulecia były ubogie w publikacje naukowe i patenty dotyczące związków fotochromowych. Dopiero w 1986 roku Ch. Lenoble wraz z R.S. Beckerem eksperymentalnie potwierdzili i opisali proces fotochromowy dla **NP**. Wykonując eksperyment z wykorzystaniem laserowej fotolizy błyskowej (ang. *laser flash photolysis*, LFP) zaobserwowali tworzenie się produktu w skali czasu poniżej 400 ns oraz stwierdzili, że maksimum pasma absorpcji dla formy barwnej znajduje się przy 430 nm. Dodatkowo wykazali brak wpływu tlenu na kinetykę absorpcji przejściowej w zakresie czasu do 400 μs.²³

Naftopirany, należące do grupy benzo[*f*]chromenów, a jeszcze ogólniej (lecz mniej poprawnie) - chromenów,²⁴ są najważniejszą klasą związków fotochromowych wykorzystywanych w przemyśle, głównie przy produkcji soczewek fotochromowych (więcej na temat zastosowania w podrozdziale 1.3).^{8, 12} Naftopirany znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle dopiero pod koniec ubiegłego wieku, tuż po opisie ich właściwości w literaturze naukowej, jak i patentowej.²⁵

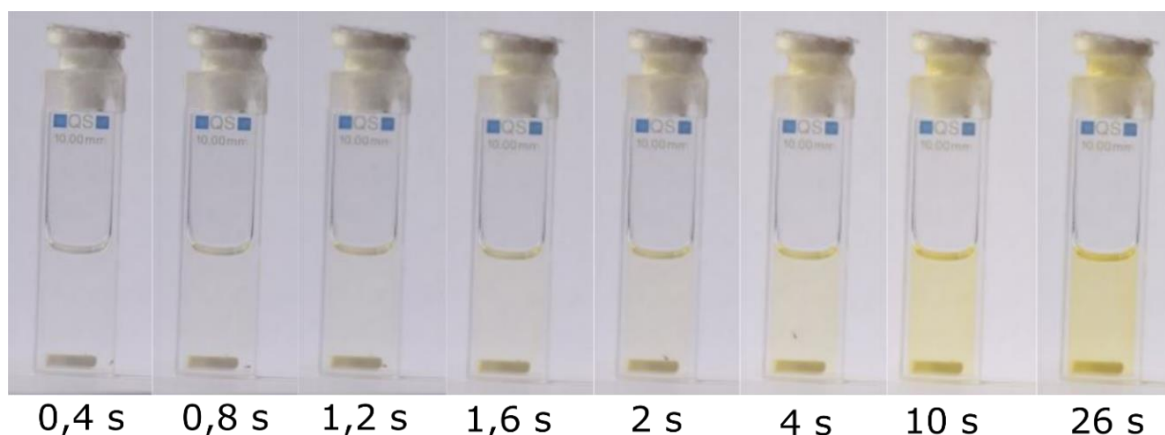
1.2.1. Struktura i właściwości 3H-naftopiranu

3H-naftopiran (Rysunek 1.2) stanowi układ naftalenowy połączony z pierścieniem piranowym. Najczęstszymi spotykanymi podstawnikami przy węglu C3 są grupy fenylowe lub ich pochodne (więcej informacji o wpływie podstawników na właściwości fotochromowe zawarto w podrozdziale 1.2.3).



Rysunek 1.2 Struktura chemiczna i numeracja atomów dla 3H-nafto[2,1-b]piranu (strona lewa) oraz jego pochodnej 3,3-difenylo-3H-nafto[2,1-b]piranu z podstawnikami w pozycji C3 (**NP**, strona prawa)

Pasmo absorpcji **NP** (także znanej komercyjnie jako *Reversacol Rush Yellow*)¹² znajduje się w zakresie UVA (320-400 nm).¹⁹ Niefiltrowane światło słoneczne ($\lambda < 400$ nm) może więc wywołać reakcję fotochromową (Rysunek 1.3). Fotochromizm naftopiranów spełnia kryteria heliochromizmu (gr. *helios* – słońce). Materiał heliochromowy zabarwia się pod wpływem promieniowania UV, wykazuje termiczny zanik barwy, a odbarwienie światłem białym jest nieefektywne.²⁶⁻²⁸ W świecie naukowym przyjęto używać bardziej ogólny termin fotochromizm dla wszystkich materiałów zachowujących się heliochromowo.



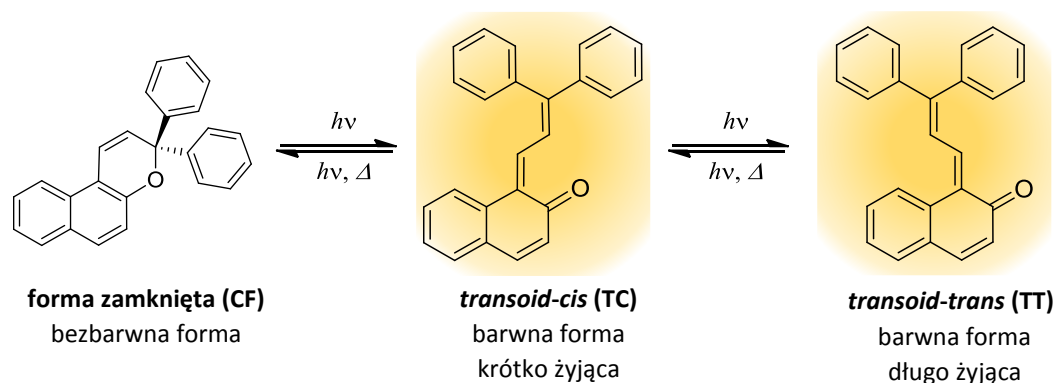
Rysunek 1.3 Reakcja fotochromowa dla **NP** w cykloheksanie ($c \approx 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) wywołana niefiltrowanym promieniowaniem słonecznym. Zdjęcia wykonano słonecznego dnia w czerwcu o godz. 18.00 przy otwartym oknie w Zakładzie Elektroniki Kwantowej Wydziału Fizyki UAM na Kampusie Morasko.

Komercyjnie dostępne naftopirany oferowane są w postaci proszku o czystości $> 98\%$ (TCI).²⁹ Producenci soczewek w procesach polimeryzacji wykorzystują związki fotochromowe rozpuszczone w mieszaninach monomerowych. Naftopirany są związkami bezpiecznymi, nietoksycznymi. Przechowywane w chłodnym, ciemnym i suchym miejscu nie tracą swoich właściwości przez lata. Dostępne na rynku naftopirany wykazują dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach niepolarnych oraz o niskiej polarności, słabą rozpuszczalność w alkoholach i są nierozpuszczalne w wodzie.⁸

1.2.2. Mechanizm reakcji fotochromowej

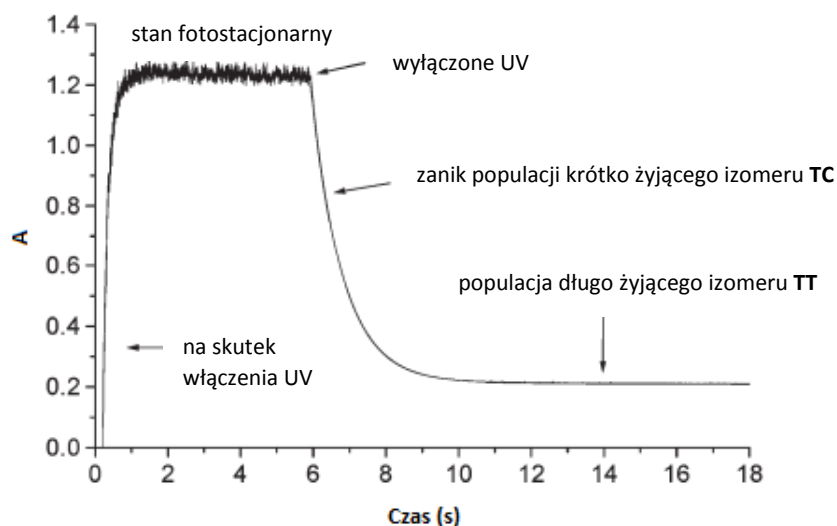
Reakcja fotochromowa w naftopiranach zachodzi pod wpływem naświetlania UV, które skutkuje rozerwaniem wiązania C_3-O_4 (Rysunek 1.2) i powstania ketonu ze względu na grupę karbonylową $C=O$. Procesowi temu towarzyszą duże zmiany w geometrii cząsteczki.¹ Wydajność kwantowa reakcji otwarcia pierścienia piranowego wynosi około $\Phi = 0,8$.¹⁹ Na ścieżce reakcji fotochromowej powstają zwykle dwie merocyjaniny – *transoid-cis* **TC** i *transoid-trans* **TT** (Rysunek 1.4), które są barwnymi izomerami posiadającymi pasmo absorpcji w zakresie widzialnym.³⁰ W ciemności proces termiczny prowadzi do zaniku form barwnych, **TC** zanika w krótszej skali

czasu, a **TT** w dłuższej, procesy te skutkują odbudową bezbarwnego związku 3H-naftopiranu (**CF**) (Rysunek 1.4).



Rysunek 1.4 Reakcja fotochromowa NP indukowana światłem UV.

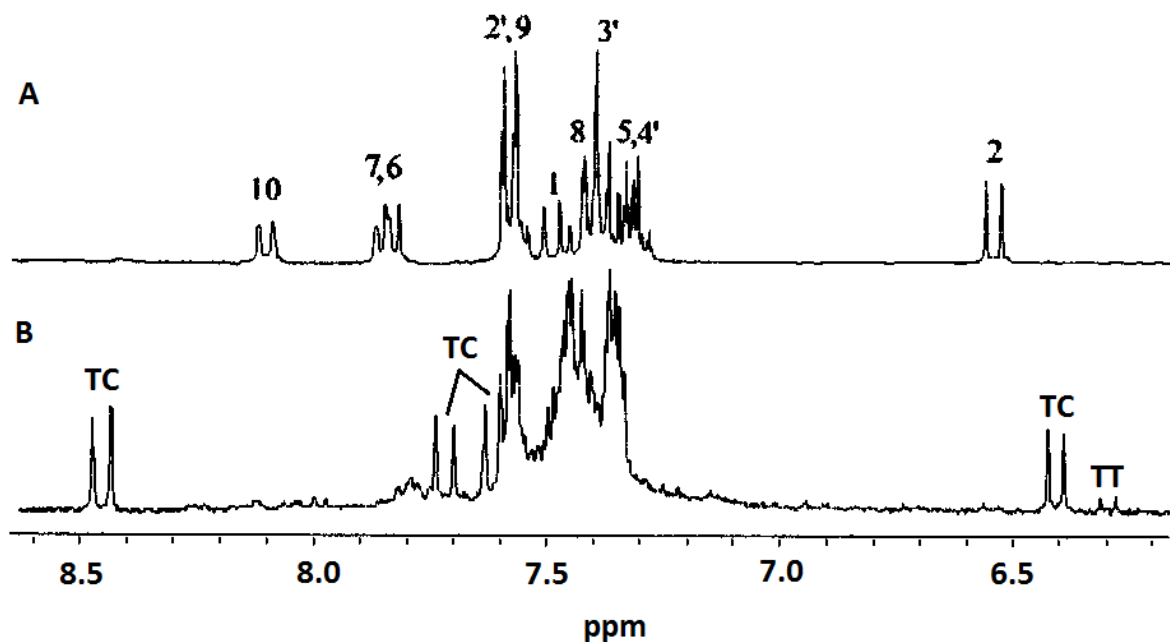
W czasie naświetlania próbki ciągłym światłem UV osiągnany jest stan fotostacjonarny (ang. *photostationary state, PSS*), reprezentujący osiągnięcie stężeniowej równowagi między formą zamkniętą a formami otwartymi (Rysunek 1.5).³¹ W tym stanie szybkości tworzenia i zaniku są sobie równe dla każdego indywiduum chemicznego w fotoreakcji.³² Obie formy barwne **TC** i **TT** wykazują podobne widma absorpcji w zakresie UV-vis ze względu na maksimum pasma absorpcji w okolicy 420 nm.



Rysunek 1.5 Proces zabarwienia i odbarwienia dla naftopiranów w roztworze przy λ_{max} .³³

Badania naukowe nad procesami indukowanymi światłem w naftopiranach są prowadzone już od ponad 30 lat.^{23, 30-31, 34-49} Pierwsze badania strukturalne metodą jądrowego rezonansu magnetycznego (ang. **Nuclear Magnetic Resonance, NMR**) zrealizowano w niskiej

temperaturze (223 K), wykazały one obecność otwartej formy *transoid-cis* **TC** dla **NP**.⁵⁰ Zastosowanie niskiej temperatury było ważne dla stabilizacji populacji izomeru **TC**. W temperaturze pokojowej badania NMR są utrudnione ze względu na krótki czas życia formy **TC**. Z kolei obecność izomeru **TT** została stwierdzona w badaniach NMR w roku 1998 (Rysunek 1.6).³⁷



Rysunek 1.6 Widmo ¹H NMR dla populacji formy zamkniętej **CF** (A) i dla próbki po wzbudzeniu UV (B) przy temperaturze 228 K.³⁷

Relacje stężeniowe formy **TC** względem **TT** zależą nie tylko od podstawników w strukturze prekursora **NP** (podrozdział 1.2.3), ale również od warunków eksperymentalnych (temperatura, natężenie światła UV, rozpuszczalnik/matryca polimerowa). Wybór ośrodka ma duży wpływ nie tylko na właściwości spektralne, ale także na kinetykę reakcji fotochromowej. Niezależnie od tego, gdzie zachodzi reakcja – w roztworze czy matrycy polimerowej – fotoizomer **TT** jest termicznie bardziej stabilny w porównaniu do **TC**. Forma **TT** zanika odbudowując formę bezbarwną **CF** w bardzo długiej skali czasu w procesie **TT**→**TC**→**CF**. Stanowi to duży problem przy stosowaniu tych związków w soczewkach fotochromowych, gdyż tuż po przerwaniu ekspozycji materiału na światło UV przebiega wolny proces odbarwiania kontrolowany przez reakcję termiczną **TT**→**CF**. Obecność długożyjącej formy **TT** w soczewkach fotochromowych skutkuje utratą ich responsywności na zmiany warunków oświetleniowych.

Dlatego w celach aplikacyjnych szczególnie cenne są pochodne naftopiranowe, które cechuje proces fotochromowy z niskim udziałem długo żyjącej formy **TT**. Przykładowo, dodanie grupy alkilenodioksy do naftalenu nie tylko dwukrotnie obniża ilość utworzonego na drodze reakcji fotochromowej izomeru **TT** do 6-8 %, ale także przyspiesza reakcję odbudowy formy **CF**

spowodowaną zanikiem populacji izomeru **TC**.⁴⁵ Z drugiej strony, szybkie zaniki populacji **TC** i **TT** skutkują niepożądanym efektem, ponieważ uzyskanie intensywnego stopnia zabarwienia materiału (ang. *strong photocoloration*)³ w czasie ekspozycji na UV jest utrudnione (ze względu na mało wydajną akumulację stężeń form barwnych). Uzyskanie kompromisu stanowi wciąż aktualne zagadnienie w zastosowaniu naftopiranów do soczewek fotochromowych (szersza dyskusja w podrozdziale 1.3).

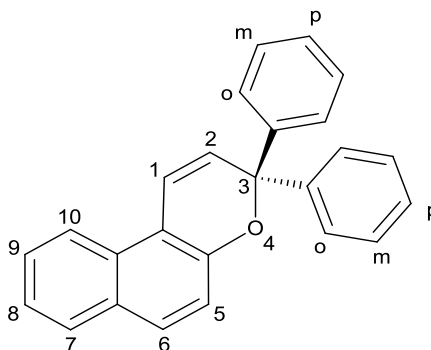
Pomimo wieloletnich badań spektroskopowych prowadzonych nad pochodnymi **NP**, złożoność mechanizmu reakcji fotochromowej nadal budzi zainteresowanie wśród naukowców.⁵¹ Szczególnie ciekawym zagadnieniem jest proces powstawania barwnej formy **TT**, która może zostać utworzona na drodze procesu jednofotonowego lub w wyniku sekwencyjnej absorpcji dwóch fotonów.⁴⁹ Dlatego jednym z głównych celów niniejszej pracy jest wyjaśnienie mechanizmu powstawania długo żyjącej formy **TT**.

1.2.3. Wpływ podstawników na przebieg reakcji fotochromowej

Modelowy związek **NP** (Rysunek 1.2) jest często wykorzystywany w badaniach pochodnych 3H-naftopiranu jako związek referencyjny.^{30-31, 34-36, 40, 42-44, 46, 52} Celem syntezy nowych pochodnych 3H-naftopiranów jest uzyskanie optymalnych właściwości fotochromowych, które mogą okazać się cenne w zastosowaniach aplikacyjnych. W kontekście ogólnie pojmowanej syntezy organicznej metody syntezy pochodnych 3H-naftopiranów uznawane są często jako proste procedury.⁸

Podstawienie atomu wodoru grupą funkcyjną w układzie naftalenowym bądź pierścieniu piranowym może nie tylko zmienić widmo absorpcji form barwnych, ale również wpłynąć na kinetykę reakcji, np. na szybkość odbarwienia próbki po wyłączeniu światła wzbudzającego UV.⁸ ⁵³ Pod względem komercyjnym, cenne są barwniki fotochromowe nadające materiałowi neutralne lub trzeciorzędowe odcienie, tzn. połączenie koloru podstawowego (czerwony, niebieski lub żółty) z najbliższym mu kolorem drugorzędowym (purpurowy, pomarańczowy lub zielony). Ponadto związki naftopiranowe wybrane dla zastosowań komercyjnych powinny wykazywać nie tylko wysoką stabilność, ale także niską wrażliwość na zmiany temperaturowe otoczenia.²⁸

Wpływ podstawników w 3H-naftopiranach na mechanizm i kinetykę reakcji fotochromowych został opisany w istniejącej literaturze. Poniżej umieszczona jest struktura modelowej cząsteczki **NP** z numerycznie oznaczonymi atomami (Rysunek 1.7), a kluczowe parametry fotofizyczne pochodnych **NP** zawiera Tabela 1.1.



Rysunek 1.7 Struktura cząsteczki **NP** z oznaczonymi atomami.

Często idealną kombinacją właściwości fotochromowych naftopirany do zastosowań komercyjnych jest intensywny stopień zabarwienia w warunkach ekspozycji na światło nadfioletowe, jak i szybkie odbarwienie materiału tuż po wyłączeniu światła UV.⁵⁴ Szybkość zaniku formy **TC** kanałem termicznym wpływa na stopień zabarwienia materiału w warunkach ciągłego naświetlenia UV. Uzyskanie bardziej intensywnego zabarwienia możliwe jest przez modyfikację modelowej struktury **NP** (Rysunek 1.7) - dodanie podstawników do pierścieni fenylowych w pozycji *para* (p) i/lub naftalenu.^{3, 55} Ponadto materiał powinien wykazywać dużą odporność na fotodegradację w warunkach wielokrotnie powtarzającego się cyklu reakcji fotochromowej.

Obecność grupy elektronodonorowej w pozycji *para* przesuwa pasmo absorpcji formy barwnej w kierunku czerwieni, co pozwala uzyskać barwę pomarańczową lub czerwoną, ale jednocześnie drastycznie skraca czas połówkowy $t_{1/2}$,¹ tzn. czas potrzebny do osiągnięcia połowy poziomu absorbancji początkowej w chwili wyłączenia światła UV. Krótki czas $t_{1/2}$ skutkuje też niższym stężeniem form barwnych w warunkach naświetlania światłem UV, a więc obniżeniem intensywności zabarwienia próbki, co w zastosowaniach komercyjnych jest efektem niepożądanym. Zatem stosowanie podstawników elektronodonorowych (grupy metoksyłowej czy amin trzeciorzędowych) w pozycji *para* nie budzi zainteresowania w kontekście zastosowań praktycznych.

Istnieje natomiast inna strategia, zakładająca wydłużenie czasu połówkowego $t_{1/2}$ wraz z mniejszymi zmianami w położeniu pasm absorpcji na widmie form barwnych. W tym celu stosuje się jako podstawniki: grupę aminową lub alkoksyłową w pozycji C6 (Rysunek 1.7).³ Mimo że takie podstawienie powoduje przesunięcie hipsochromowe, to jeśli dodatkowo w pozycji *para* zostanie dodany podstawnik z grupy elektronodonorowej, maksimum pasma absorpcji ulegnie przesunięciu w kierunku czerwieni. Metoda ta stosowana jest w przemyśle od ponad 20 lat.⁵⁶

Obecność grupy elektronoakceptorowej jako podstawnika może spowodować przesunięcie widma absorpcji form barwnych w kierunku UV jednocześnie zwiększając

intensywność zabarwienia, a tym samym wydłużając czas połówkowy $t_{1/2}$. Na przykład dodanie grupy trifluorometylowej w pozycji *para* wydłuża czas połówkowy $t_{1/2}$ o 4 s (z 14 s do 18 s) oraz delikatnie przesuwa maksimum pasma absorpcji w kierunku UV (z 429 nm do 421 nm) w porównaniu do związku referencyjnego **NP**.³

W celu zwiększenia intensywności barwy próbki należy wprowadzić grupę metylową lub metoksyłową w pozycję *orto* (o), co spowoduje powstanie zawady sterycznej i znacznie spowolni proces odbarwiania się próbki.^{5, 57-58} To z kolei może prowadzić do sytuacji, kiedy w stanie fotostacjonarnym stężenie cząsteczek formy barwnej jest zdecydowanie większe od bezbarwnej.³ Grupa metylowa lub metoksyłowa w pozycji *orto* nieznacznie wpływa na położenie maksimum pasma absorpcji na widmie form barwnych w porównaniu do **NP**.

Z kolei dodanie podstawników w pozycji *meta* (m) nie wpływa znacząco na formy barwne, ani na ich właściwości spektralne, ani kinetyczne.⁵

Podstawniki elektronodonorowe w pozycjach C6 i/lub C8 (Rysunek 1.7) pozwalają na zwiększenie intensywności zabarwienia materiału, a dodatkowa grupa metoksyłowa w tych pozycjach pozwala przesunąć pasmo absorpcji formy zamkniętej (**CF**) ku czerwieni.⁵⁹⁻⁶⁰ Warto zaznaczyć, że grupa aminowa w pozycji C6 bardziej stabilizuje formę otwartą w porównaniu do pochodnej **NP** z grupą metoksyłową podstawioną w tejże pozycji.²⁰ Natomiast stosowanie podstawników w pozycjach C5, C7 lub C9 nie wpływa na maksimum pasma absorpcji form barwnych.

Tabela 1.1 przedstawia wybrane dane literaturowe dla pochodnych **NP** różniące się charakterem podstawnika, jak i jego miejscem w cząsteczce. W literaturze brakuje danych dla pochodnych **NP** z pojedynczym podstawieniem w pozycji *meta*, C1 i C5 (wiersze szare w tabeli). Nie zaleca się wprowadzania podstawnika w pozycję C1, ponieważ grozi to zmniejszeniem efektywności fotochromizmu.²⁵ Warto dodać, że część literatury naukowej opisuje wpływ podstawników jedynie na zmiany w widmie absorpcji form barwnych (bez podania czasu $t_{1/2}$ lub τ).^{50, 54, 61-63} Istnieje również bogata literatura opisująca wpływ obecności dwóch lub więcej podstawników w **NP**.^{3, 42, 54, 61-62, 64-65}

Tabela 1.1. Podsumowanie wpływu podstawników dla NP ($t_{1/2}$ – czas połówkowy, τ – czas życia formy barwnej TC uzyskany z dopasowania funkcją wykładniczą, Py – grupa pirenolowa, Me – grupa metylowa, Et – grupa etylowa, Th – tiofen, Tf – grupa trifluorometylosulfonowa, podwójne podstawniki w pozycji para oznaczają, że są w obu pozycjach pierścieni fenylowych). Na zielono zaznaczono dane dla modelowego związku NP.

| Pozycja | Podstawnik | λ_{\max} [nm] | $t_{1/2}$ [s] | τ [s] | Referencja (T [°C], rozpuszczalnik) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|--|
| - | - | 422 | | 6,7 | ¹⁹ (25, acetonitryl) |
| o | F | 421 | 108 | | ³ (20, toluen) |
| m | | | | | |
| p | N | 412 | | 2,4 | ⁴⁶ (20, toluen) |
| | CF ₃ | 421 | | 25,8 | ³¹ (20, toluen) |
| | CF ₃ | 422 | 28 | | ⁶⁶ (19, toluen) |
| | F | 424 | | 6 | ³⁷ (20, acetonitryl) |
| | F, F | 430 | | 13,3 | ³¹ (20, toluen) |
| | F | 431 | | 5,7 | ³¹ (20, toluen) |
| | Br | 432 | | 20,3 | ³¹ (20, toluen) |
| | F | 448 | | 16,3 ^a ; 3,6 ^b | ⁶⁷ (10 ^a ; 30 ^b , toluen) |
| | F | 450 | | 17,2 ^a ; 3,6 ^b | ⁶⁷ (10 ^a ; 30 ^b , etanol) |
| | MeO | 458 | 8 | | ⁶⁶ (19, toluen) |
| | MeO, MeO | 475 | 3 | | ⁶⁶ (19, toluen) |
| | grupa morfolinowa | 502 | 8,6 | | ⁵⁴ (20, toluen) |
| | grupa piperydynowa | 514 | 6,7 | | ⁵⁴ (20, toluen) |
| | NMe ₂ | 528 | 10,1 | | ⁵⁴ (20, toluen) |
| | grupa piperolidynowa | 538 | 5 | | ⁵⁴ (20, toluen) |
| NEt ₂ | 544 | 4,8 | | ⁵⁴ (20, toluen) | |
| grupa homopiperydynowa | 549 | 4,8 | | ⁵⁴ (20, toluen) | |
| NEt ₂ , NEt ₂ | 580 | 6 | | ⁴² (20, polistyren) | |
| 1 | | | | | |
| 2 | Py | 452 | 46 x 10 ⁻⁶ | | ⁶⁸ (25, benzen) |
| 5 | | | | | |
| 6 | grupa morfolinylowa | 420 | 15 | | ⁴² (20, polistyren) |
| 7 | N | 436 | | 7,7 | ³⁰ (25, toluen) |
| | Th | 445 | | 4 | ⁶⁹ (25, toluen) |
| | N | 447 | | 4,35 | ³⁰ (25, etanol) |
| 8 | C(O)OCH ₂ Th ₃ | 438 | | 2,5 | ⁶⁹ (25, toluen) |
| | C(O)OCH ₂ Th ₂ | 441 | | 2,6 | ⁶⁹⁻⁷⁰ (25, toluen) |
| | OTf | 446 | | 3,45 | ⁵² (25, toluen) |
| | COOH | 447 | | 2,07 | ⁷¹ (20, dichlorometan) |
| | C(O)OCH ₂ Th | 448 | | 2,9 | ⁶⁹⁻⁷⁰ (25, toluen) |
| | C(O)OCH ₂ CHCHTh | 455 | | 2,9 | ⁷⁰ (25, toluen) |
| | CHCHC(O)Th | 465 | | 4,55 | ⁷⁰ (25, toluen) |
| OCH ₂ CH ₂ OH | 467 | | 2,44 | ⁷¹ (20, dichlorometan) | |
| 9 | OC(O)Th | 431 | | 3,45 | ⁷⁰ (25, toluen) |
| | OC(O)Th ₂ | 432 | | 3,7 | ⁷⁰ (25, toluen) |
| | OC(O)CH ₂ Th | 436 | | 4,76 | ⁶⁹⁻⁷⁰ (25, toluen) |
| | OC(O)CHCHTh | 440 | | 4,35 | ⁶⁹⁻⁷⁰ (25, toluen) |
| | N | 443 | | 3,45 | ³⁰ (25, toluen) |
| | OTf | 445 | | 3,85 | ⁵² (25, toluen) |
| | N | 454 | | 2,44 | ³⁰ (25, etanol) |
| 10 | Br | 419 | 0,36 | | ⁴⁰ (25, toluen) |
| | MeO | 450 | 9,5 | | ⁴⁰ (25, toluen) |

Najnowsze doniesienia literaturowe dla pochodnych naftopiranu **NP** przedstawiają zaskakujący wpływ podstawników w pozycji C2 na właściwości spektralne i kinetyczne form otwartych (barwnych) utworzonych w reakcji fotochromowej.^{68, 72} Obecność atomu bromu, grupy fenylowej lub pirenylowej w pozycji C2 skraca czas życia formy **TC**. Przykładowo, stosowanie grupy pirenylowej w pozycji C2 skutkuje rekordowo szybkim termicznym zanikiem izomeru **TC** do formy zamkniętej w skali czasu dziesiątek mikrosekund. Wyznaczenie krótkiego czasu połówkowego **TC** (46 μ s w benzenie) wymagało zastosowania aparatury do pomiaru absorpcji przejściowej z nanosekundową rozdzielczością czasową.⁶⁸ W badaniach nie stwierdzono obecności izomeru **TT** w reakcji fotochromowej dla pochodnych zmodyfikowanych w pozycji C2.

Przedmiotem badań były również pochodne **NP** z podstawnikami tiofenowymi, które wykazały, że obecność tego podstawnika w pozycji 7 nie wpływa na zmianę stabilności termicznej form barwnych.⁶⁹

Przeprowadzono również badania pochodnych **NP** sprzężonych z fluorescencyjnymi grupami stilbazoliowymi w pozycji C8.⁷³ Powstawanie formy barwnej **TC** w fotoreakcji obserwowano w polarnych rozpuszczalnikach. Powstałej formie barwnej towarzyszy spadek intensywności fluorescencji w porównaniu do formy bezbarwnej **CF**. Związki wykazują więc możliwość przełączania fluorescencji „on-off”.

Syntezę nowych pochodnych **NP** przeprowadził Frigoli i wsp. Są to helikalne cząsteczki **NP**, dla których utworzone w reakcji fotochromowej formy barwne zanikają w procesie termicznym bardzo wolno (czas życia formy **TC** vs. **TT** w acetonitrylu wynosi odpowiednio około 9.3 min vs. 2.9 lat).⁷⁴

1.2.4. Wpływ ośrodka na reakcję fotochromową

Rozpuszczalnik. Odwracalna zmiana właściwości absorpcyjnych lub emisyjnych substancji chemicznej indukowana przez rozpuszczalnik jest nazywana solwatochromizmem.¹ Na skutek ekspozycji roztworu 3H-naftopiranów na promieniowanie nadfioletowe powstałe merocyjaniny (formy **TC** i **TT**) wykazują solwatochromizm, ponieważ polarność rozpuszczalnika w znaczący sposób wpływa na położenie maksimum pasma absorpcji. Większość opisanych w literaturze merocyjanin wykazuje pozytywny solwatochromizm, czyli przesunięcie maksimum pasma absorpcji ku czerwieni wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.^{3, 30} W dużej mierze to batochromowe przesunięcie wynika ze zmiany elektrycznego momentu dipolowego między elektronowym stanem podstawowym a wzbudzonym. Jednak nie tylko barwa próbki jest zależna od właściwości rozpuszczalnika. Kinetyka reakcji fotochromowej związana z termicznym zanikiem

populacji formy barwnej może mocno zależeć od polarności, jak i od lepkości rozpuszczalnika.^{51, 75} Ponadto, jeśli w wyniku fotoreakcji powstaje forma barwna o wysokiej wartości elektrycznego momentu dipolowego, to zastosowanie polarnego rozpuszczalnika może wydłużyć jej czas życia (efekt stabilizacji).⁷⁶

Polimer. W literaturze badania fotochromizmu 3*H*-naftopiranów realizowano zarówno dla roztworów, jak i polimerów. Opis właściwości fotochromowych w matrycy polimerowej jest istotny ze względu na zastosowanie 3*H*-naftopiranów w tworzeniu soczewek fotochromowych (więcej w podrozdziale 1.3). Typowo w takich soczewkach poziom 80 % maksymalnej intensywności zabarwienia można osiągnąć w ciągu 2 min przy ciągłym naświetlaniu UV i blisko tyle samo czasu zajmuje odbarwienie do poziomu połowy intensywności.⁸ Pod względem molekularnym proces odbarwienia materiału związany jest z zanikiem formy barwnej na skutek odtworzenia pierścienia piranowego, a więc jest to proces, w którym dochodzi do znaczącej zmiany geometrii cząsteczki. Sztywne otoczenie matrycy polimerowej utrudnia zmiany strukturalne, dlatego proces odbarwienia próbki zachodzi wolniej w polimerach w porównaniu do roztworów. W celu otrzymania materiału fotochromowego stosuje się dwie metody: domieszkowanie lub wbudowanie związku fotochromowego do polimeru.⁷⁷ Matryca polimerowa w porównaniu do rozpuszczalnika znacząco wydłuża czas $t_{1/2}$ procesu odbarwienia próbki, ale nie wnosi istotnych zmian w widmie absorpcji form barwnych **TC** i **TT**.^{66, 78-82} Istnieją też doniesienia literaturowe wskazujące na wpływ polarności matrycy polimerowej na odcień barwy próbki, jak i na wartość $t_{1/2}$.¹² Najlepsze parametry materiałów (intensywność barwy, krótki czas $t_{1/2}$) są osiąmane w polimerach o elastycznych łańcuchach i niskiej temperaturze zeszklenia (T_g), tj. polietylen, polipropylen, poliuretan, poliolefin czy plastyfikowany poliwinyl.^{12, 83} Z kolei należy unikać matryc polimerowych, takich jak poliwęglany ze względu na ich wysoką sztywność, która obniża wydajność reakcji fotochromowej.¹² W literaturze opisane są polimery z dodatkiem naftopiranów to PVP⁷¹, PAA i PNVP⁷⁸, PEG i PDMS⁸¹, a także PMMA⁸⁴. Na fotostabilność próbki wpływa bezpośrednio ilość padającego promieniowania UV, natomiast mniejsze znaczenie ma liczba cykli przejść między formami bezbarwnymi i barwnymi. Niekorzystny efekt zmęczenia (ang. *fatigue*) materiału fotochromowego można zredukować na drodze właściwego doboru rodzaju tworzywa sztucznego, związku fotochromowego, a także dodatków polimerowych (stabilizatorów).⁸⁵ Warto dodać, że stężenie związku fotochromowego w matrycy musi zostać starannie dobrane. Co ciekawe, nadmiar może skutkować zanikiem efektu fotochromowego.¹² Syntetyczne wstawienie oligomerów do naftopiranów^{81, 86-88} pozwala otrzymać cenne właściwości materiału fotochromowego. W ten sposób uzyskano nie tylko wysoką intensywność barwy, ale również krótszy czas przełączania między formami barwna—bezbarwna.

1.3. Zastosowanie materiałów fotochromowych

W latach 60-tych XX wieku rozpoczęła się produkcja soczewek fotochromowych jako okularów korekcyjnych tworzonych na bazie mikrokryształów halogenku srebra.^{83, 89} Jednak ze względu na podatność na uszkodzenia mechaniczne i znaczącą wagę soczewek szklanych zostały one w dużej mierze zastąpione polimerami, które są zdecydowanie lżejsze i bardziej odporne. Dlatego już od lat 70-tych prowadzone były równoległe prace nad syntezą nowych związków fotochromowych, jak i materiałów do produkcji soczewek. Przełom nastąpił w 1996 roku, kiedy w USA pod marką *Transitions III* po raz pierwszy użyto naftopiranów do produkcji soczewek fotochromowych o neutralnej barwie, co pozwoliło na zastąpienie niebieskiej formy fotochromowej spirooksazyn, których niepożądaną cechą była też wrażliwość na temperaturę.⁹⁰⁻⁹¹ Warto zaznaczyć, że w celu otrzymania soczewek fotochromowych zabarwiających się na szaro początkowo używano mieszaniny kilku związków fotochromowych. Materiał zabarwiony powinien wykazywać intensywne, szerokie pasmo absorpcji, jak również jednakową szybkość zabarwiania i odbarwiania.⁸³ Niespełnienie tego „kinetycznego” warunku skutkowało niepożądanymi efektami, np. zmianami barwy soczewki w procesie termicznego zaniku form barwnych o różnym czasie życia. Uzyskanie materiału fotochromowego zabarwiającego się na szaro z wykorzystaniem jednego związku naftopiranu miało miejsce w 1999 roku, po czym nastąpił znaczący wzrost zainteresowania tymi związkami.⁹²

Wielu światowych producentów (*Corning, Essilor (Transitions Optical), Zeiss, Hoya, Rodenstock*) stosuje pochodne naftopiranowe przy konstrukcji polimerowych soczewek fotochromowych (ponad 95 % zużycia naftopiranów).^{8, 93-94} Produkcja soczewek fotochromowych, pomimo innych obiecujących dziedzin aplikacyjnych, nadal stanowi główną gałąź na rynku komercyjnym. Materiały fotochromowe stosowane w przemyśle powinny spełniać następujące kryteria: (1) szybki wzrost intensywności barwy przy ekspozycji na światło UV, jak i możliwie szybki powrót do transparentności materiału w nieobecności UV; (2) niewielka wrażliwość na zmiany temperatury; (3) wielokrotna powtarzalność procesu zabarwienie-odbarwienie, czyli tzw. odporność na zmęczenie; (4) niskie koszty produkcji i bezpieczeństwo w użytkowaniu tych materiałów.^{12, 28} Równoczesne spełnienie tych wszystkich kryteriów stanowi olbrzymie wyzwanie, które pozostaje aktualne również w dzisiejszych czasach.

Stosowanie w praktyce materiałów fotochromowych wymaga wielokrotnego powtarzania cykli zabarwienie-odbarwienie. Niestety, częstą przeszkodą przy komercjalizacji materiałów fotochromowych jest ich zbyt szybkie zmęczenie na skutek degradacji fotochemicznej i utraty zdolności do intensywnego zabarwienia.^{1, 95} Mimo że fotochromizm z definicji jest procesem

powtarzalnym, to występujące reakcje uboczne (fotochemia) mogą utworzyć produkty niezdolne do włączenia się w reakcję fotochromową. Użycie stabilizatorów w materiałach polimerowych obniża wpływ fotodegradacji materiału.¹² Przy zastosowaniu związków fotochromowych w produkcji soczewek zwykle wymagana jest 2-letnia żywotność.¹² Aktywność patentowa w dziedzinie fotochromizmu w ostatnim roku była związana z innowacyjnym podejściem pod kątem doboru struktury barwników fotochromowych, jak i metod produkcji soczewek.⁹⁶⁻⁹⁷

Komercyjnie stosowane nefotochromowe barwniki (np. farby) zazwyczaj wykazują wyższą fotochemiczną stabilność w porównaniu do naftopiranów.⁸ Dlatego potencjalne pola zastosowania, takie jak architektura (różnego rodzaju powłoki czy szkła), wymagające dużej trwałości związków fotochromowych niestety zostają poza zasięgiem naftopiranów. Poza tym, cena rynkowa naftopiranów jest tysiąckrotnie większa w porównaniu do podstawowych barwników znajdujących zastosowanie w przemyśle.¹² Obniżenie kosztów syntezy naftopiranów pozostaje aktualnym problemem do rozwiązania.

Obecnie wyróżnić można kilka ważnych kierunków badań naukowych nad naftopiranami związanych z wykorzystaniem ich jako barwników funkcjonalnych,⁹⁸ w technikach informatycznych, elektronice czy też nanorobotyce.^{8, 20} Inne przykłady zastosowania materiałów fotochromowych dotyczą np. lalek, które „opalają się” pod wpływem światła dziennego czy też zabawek, np. samochodów, które zmieniają kolor, kiedy dioda LED UV oświetla ich powierzchnię.^{12, 99} Ciekawym przykładem jest też żyłka wędkarska utworzona z bezbarwnego polimerowego fluorocarbonu wraz z dodaniem barwnika fotochromowego. Pod wodą żyłka pozostaje przezroczysta, a nad powierzchnią wody staje się dobrze widoczna dla wędkarzy w warunkach obecności światła słonecznego.¹⁰⁰ Ponadto związki fotochromowe są dodawane do farb i tuszów stosowanych przy druku np. paszportów Stanów Zjednoczonych,⁸³ Malty czy Estonii¹⁰¹ w celu uwierzytelnienia i zabezpieczenia ich przed podrobieniem. Opatentowano również tusze do tatuaży, które są niewidoczne, dopóki nie zostaną poddane ekspozycji na promienie słoneczne.¹⁰² Związki fotochromowe są również stosowane w przemyśle włókienniczym (np. nadruki na tkaninie), futrzarskim, papierniczym, drzewnym, kosmetycznym (farby do włosów, balsamy do opalania), jako znaczniki paliwa, czy nawet w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikami (ang. *dye-sensitized solar cell, DSSC*).^{12, 103-105}

Oprócz pochodnych syntetycznych, chromeny występują także w formie naturalnej, ale w warunkach tych nie wykazują fotoaktywności. Ekstrakty z różnego rodzaju roślin leczniczych znajdują zastosowanie również podczas produkcji leków.²⁴ Jedną z pochodnych naftopiranowych wyizolowaną z afrykańskiej rośliny *Pentas bussei* K. Krause znajduje zastosowanie w leczeniu

1.3 Zastosowanie materiałów fotochromowych

rzeżączki, kiły czy czerwonki.¹⁰⁶ Inny naftopiran, conocurvon, obecny w ekstrakcie z australijskiego krzewu *Conospermum* (Srebrnikowate), może hamować efekty cytopatyczne przy zakażeniu HIV-1.¹⁰⁷⁻¹⁰⁸

Rozdział II

Metody eksperymentalne i obliczeniowe

2.1. Wprowadzenie

Niniejszy rozdział prezentuje metody spektroskopii optycznej zarówno elektronowej, jak i wibracyjnej. W prowadzonych badaniach stosowano techniki spektroskopowe zarówno stacjonarne, jak i czasowo-rozdzielcze. Metody stacjonarne pozwoliły wyznaczyć widma absorpcji badanych naftopiranów w zakresie UV (przejścia elektronowe $S_0 \rightarrow S_n, n > 1$) i średniej podczerwieni (przejścia oscylacyjne) oraz widma emisji ze stanu wzbudzonego S_1 ($S_1 \rightarrow S_0$), a także określić wydajność kwantową fluorescencji Φ_f . Z kolei eksperymenty przeprowadzone z wykorzystaniem techniki czasowo-rozdzielczej absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni umożliwiły zbadanie dynamiki procesów zachodzących od momentu fotowzbudzenia naftopiranu: tworzenia form barwnych i następnie ich zaniku na drodze odbudowy pierścienia piranowego.

2.2. Czasowo-rozdzielcza spektroskopia absorpcyjna

Absorpcja przejściowa jest niezwykle wartościową techniką w badaniach fotochemicznych i fotofizycznych. Stosując tę technikę można dokładnie zbadać dynamikę procesów zachodzących w cząsteczce w elektronowym stanie wzbudzonym oraz zarejestrować sygnały związane z powstającymi produktami fotoreakcji. Ultraszybka spektroskopia czasowo-rozdzielcza pozwala zbadać procesy zachodzące w szerokiej skali czasu: od setek femtosekund do nanosekund. W dłuższej skali czasu (sekundy, minuty) badania absorpcji przejściowej dla **NP** są również konieczne w celu charakteryzacji procesu odbarwienia próbki zachodzącego po wyłączeniu światła UV.

Metoda fotolizy błyskowej polega na wzbudzeniu próbki poprzez naświetlenie krótkim impulsem laserowym, tzw. pompą, a następnie próbka jest monitorowana światłem ciągłym o niskim natężeniu (światło impulsowe lub ciągłe), tzw. sondą. Zmiany absorpcji próbki mogą być również indukowane przez zastosowanie światła UV diody LED włączonej typowo na okres kilku-kilkudziesięciu sekund, a do sondowania próbki w skali czasu od pojedynczych sekund do godzin stosuje się ciągłe światło w zakresie UV-vis lub średniej podczerwieni.

2.3 Absorpcja stacjonarna w zakresie UV-vis

Widma absorpcji stacjonarnej UV-vis zostały wyznaczone z wykorzystaniem dwuwiązkowego spektrofotometru Jasco V-550. Spektrofotometr wyznacza absorbancję badanej próbki (np. roztwór naftopiranu) dla danej sondowanej długości fali λ na podstawie zależności:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (2)$$

gdzie I_0 oznacza natężenie światła przechodzącego przez kuwetę z rozpuszczalnikiem, a I jest natężeniem światła przechodzącego przez badany roztwór.

Zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez próbkę w zakresie widzialnym i bliskim UV opisuje prawo Lamberta-Beera:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl \quad (3)$$

gdzie $\varepsilon(\lambda)$ jest molowym współczynnikiem ekstynkcji ($M^{-1}cm^{-1}$) przy danej długości fali λ , c to stężenie molowe cząsteczek (M), a l jest grubością absorbującej próbki (cm).

Zwykle w celu wyznaczenia widm absorpcji stacjonarnej stosowano następujące parametry: zakres spektralny 200 – 800 nm, rozdzielczość spektralna 2 nm, szybkość skanowania 200 nm/min.

Próbki były przygotowywane w kuwetkach kwarcowych *Hellma*[®] o długości drogi optycznej równej 10 mm (10 mm × 10 mm, $V = 3,5$ ml). W przypadku roztworów o dużym stężeniu stosowano również kuwety 2 mm (2 mm × 10 mm, $V = 0,7$ ml). Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem był cykloheksan lub acetonitryl. Pomimo wysokiej stabilności badanych związków fotochromowych, praktycznie przed każdym eksperymentem próbki były świeżo przygotowywane.

Typowa procedura wyznaczenia widm absorpcji w zakresie UV-vis z wykorzystaniem spektrofotometru dwuwiązkowego (Jasco V-550) przebiegała w sposób następujący. Po wykonaniu kalibracji instrumentu (uzyskanie linii bazowej $A(\lambda) = 0$ dla pustej komory pomiarowej), wstawiano w tor sondujący kuwetkę z roztworem związku fotochromowego i wyznaczono widmo absorpcji próbki względem powietrza (pusty tor referencyjny). Następnym krokiem był pomiar widma absorpcji dla kuwety z rozpuszczalnikiem (również pusty tor referencyjny). Na podstawie zebranych widm absorpcji dla roztworu $A_s(\lambda)$ i rozpuszczalnika $A_r(\lambda)$, wyznaczano widmo badanego związku fotochromowego:

$$A(\lambda) = A_s(\lambda) - A_r(\lambda) \quad (4)$$

Takie podejście może umożliwić stwierdzenie ewentualnych zanieczyszczeń, które mogły znajdować się w rozpuszczalniku lub na ściance kuwety.

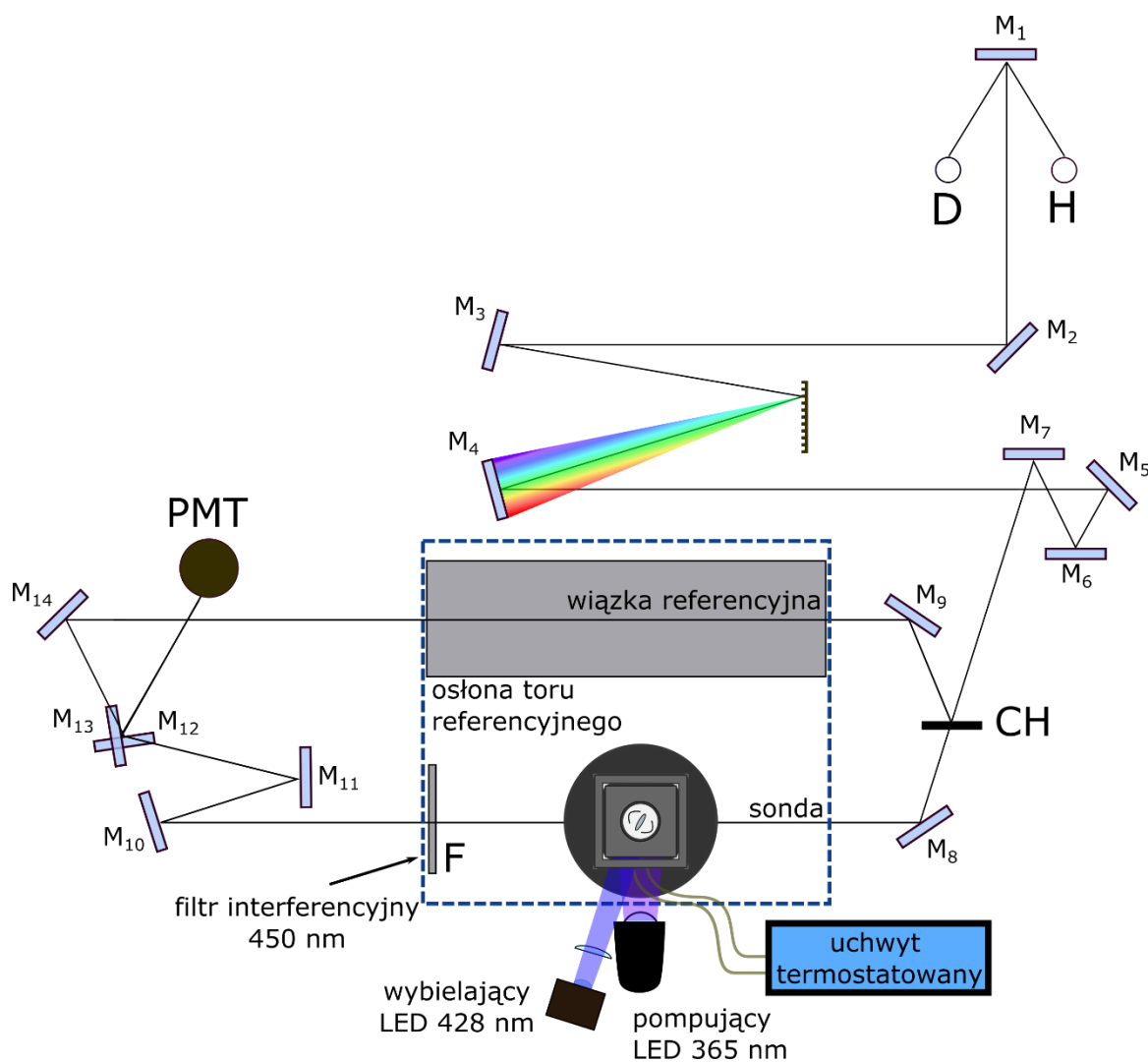
W przypadku badań warstwy polimerowej zawierającej dodany związek fotochromowy przy wyznaczeniu widm absorpcji **NP** stosowano próbkę referencyjną w postaci warstwy czystego

polimeru. Do tworzenia warstw polimerowych stosowano poli(metakrylan metylu) PMMA zakupiony w *Merck* ($M_n = 46\,000$, $M_w = 97\,000$). 0,04 g PMMA rozpuszczono w 5 ml 1,2-dichloroetanu. Następnie do otrzymanego roztworu dodano 0,8 mg naftopiranu (**NP**) i całość dobrze wymieszano. Otrzymana mieszanina została nakropiona pipetą na płytkę CaF_2 o grubości 2 mm (procedura ta znana jest jako odlewanie). Następnie próbkę pozostawiano w ciemności na kilkanaście godzin do wyschnięcia. Procedurę tę wielokrotnie powtarzano. Otrzymana grubość warstwy polimerowej zmierzona mikrometrem wynosiła około 50 μm . Dla tej cienkiej warstwy PMMA domieszkowanej naftopiraniem osadzonej na płytce CaF_2 realizowano badania spektroskopowe z wykorzystaniem uchwytu *Harrick Scientific*.

2.4 Kinetyki i widma zmian absorpcji próbki w zakresie UV-vis indukowane światłem diody LED UV

W celu przeprowadzenia badań absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis w skali sekund zmodyfikowano spektrofotometr *Jasco* (Rysunek 2.1) poprzez zastosowanie dodatkowych diod LED do naświetlania próbki i uchwytu termostatowanego. Pomiarów czasowo-rozdzielcze realizowano w tzw. trybie kinetycznym, wybierając długość fali wiązki sondującej (najczęściej $\lambda = 450\text{ nm}$) i częstość próbkowania (1 s). Światło wzbudzające było emitowane z diody LED o centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 365\text{ nm}$ (*Thorlabs*, M365LP1). Tor referencyjny był pusty. W celu zapewnienia stabilnej temperatury w trakcie trwania eksperymentu kuwetę z roztworem umieszczano w uchwycie termostatowanym ogniwnem Peltier'a (Flash 300, *Quantum Northwest*).

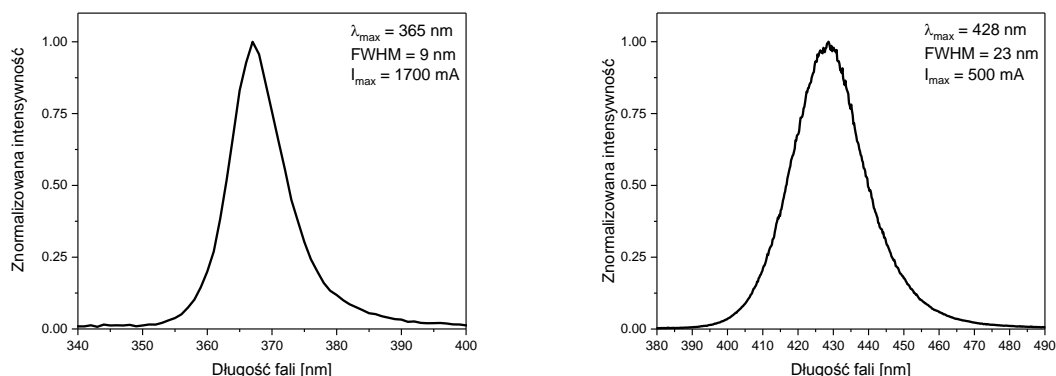
Próbki były przygotowane w kuwetach kwarcowych *Hellma*[®] (10 mm × 10 mm, $V = 1,5\text{ ml}$) o absorpcji wynoszącej około 0,3 przy długości fali wzbudzenia ($\lambda = 365\text{ nm}$). W kuwecie z roztworem umieszczano mieszadełko magnetyczne z powłoką teflonową, aby zapewnić przestrzenie jednolite zabarwienie próbki w czasie naświetlania UV. W celu wykluczenia pasożytniczego udziału światła z diod LED, tor wiązki referencyjnej był odpowiednio osłonięty. Z kolei w torze wiązki sondującej stosowano filtr interferencyjny ustawiony za próbką, transmitujący tylko światło sondy (FB450-10, *Thorlabs*, 450nm, FWHM 10 nm). Kinetyki absorpcji przejściowej były typowo rejestrowane z 1-sekundowym krokiem, co określa rozdzielczość czasową tych eksperymentów. Tuż przed rozpoczęciem pomiaru kinetyki absorpcji, już w obecności próbki w komorze pomiarowej, ale jeszcze przed wzbudzeniem ją światłem LED, dokonywano zerowania poziomu absorpcji. Następnie rejestrowano kinetykę zmian absorpcji próbki w wyniku jej zabarwienia pod wpływem UV, jak i odbarwienia po wyłączeniu UV.



Rysunek 2.1 Układ optyczny zmodyfikowanego spektrofotometru Jasco V-550 (*D* – lampa deuterowa, *H* – lampa halogenowa, *M*₁₋₁₄ – lustra, *CH* – obrotowy dysk z lustrami i szczelinami, *F* – filtr interferencyjny 450 nm, *PMT* – fotopowielacz. Przerwana linia określa komorę aparatu.

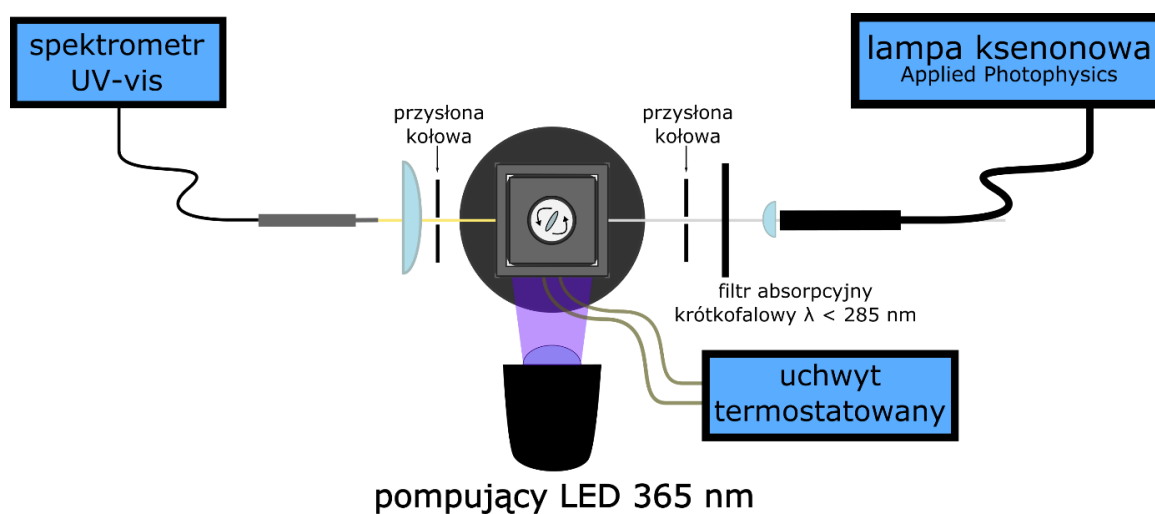
Pomiar kinetyki zmian absorpcji próbki 3*H*-naftopiranolu można było przeprowadzać wielokrotnie uzyskując doskonałą powtarzalność ze względu na nikły wpływ fotodegradacji. W procesie fotochromowym utworzoną populację **TT** charakteryzuje często długi czas życia, jednak może być ona przekonwertowana do formy **CF** pod wpływem ekspozycji na światło niebieskie LED (długość fali $\lambda_{\text{cent}} = 428 \text{ nm}$, PK2N-3LLE-L PROLIGHT OPTO, Rysunek 2.2).

2.4 Kinetyki i widma zmian absorpcji próbki w zakresie UV-vis indukowane światłem diody LED UV



Rysunek 2.2 Widma emisji stosowanych diod LED o centralnej długości fali 365 nm i 428 nm wyznaczone za pomocą spektrofotometru Ocean Optics.

Oprócz prowadzonych badań kinetyk zmian absorpcji na spektrofotometrze Jasco, realizowano również badania z wykorzystaniem spektrometru FLAME-T-VIS-NIR-ES (Ocean Optics) umożliwiającym rejestrację widm w zakresie UV-vis z rozdzielczością czasową sięgającą 0,1 s. Typowy układ pomiarowy przedstawiono na Rysunku 2.3. Stosowano go do rejestracji widm absorpcji przejściowej w warunkach ustalonej temperatury z zakresu 10-70 °C.



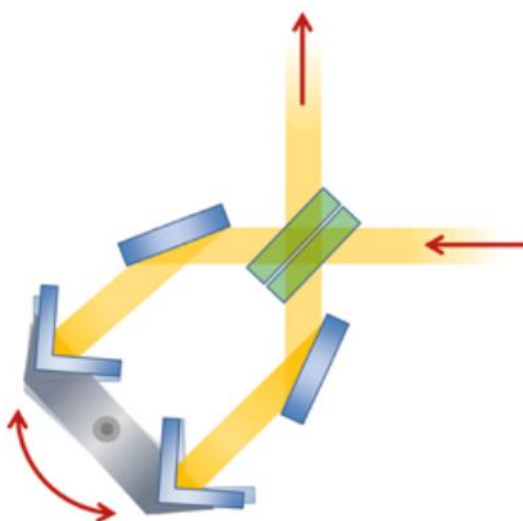
Rysunek 2.3 Schemat układu do pomiaru zmian absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis.

Do wzbudzenia próbki stosowano diodę LED UV ($\lambda_{\text{cent}} = 365 \text{ nm}$), natomiast sondowanie realizowano za pomocą światła białego z lampy ksenonowej (Applied Photophysics). Intensywność światła białego była silnie zredukowana przed próbką poprzez przymknięcie przysłony, co z jednej strony chroniło detektor przed nasyceniem, a z drugiej minimalizowało ewentualny efekt fotowypielenia próbki. W układzie stosowano dwa światłowody, jeden do prowadzenia światła z lampy ksenonowej, a drugi do doprowadzenia światła sondującego do spektrometru UV-vis.

2.5 Absorpcja stacjonarna w zakresie średniej podczerwieni

Spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni jest szeroko stosowaną techniką analityczną do jakościowej i ilościowej analizy substancji chemicznych. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego z zakresu średniej podczerwieni jest związana z przejściami między poziomami oscylacyjnymi w cząsteczkach. Otrzymane widmo oscylacyjne staje się pewnego rodzaju „odciskiem palca” (ang. *fingerprint*), gdyż analiza położenia wąskich spektralnie pasm, jak i ich względne natężenie pozwala uzyskać informacje o strukturze badanej substancji chemicznej.

Widma absorpcji stacjonarnej w zakresie podczerwieni zostały wyznaczone z wykorzystaniem spektrometru FT-IR *Tensor 27 Bruker*. Źródłem światła podczerwonego jest tzw. Globar – pręt z węgliku krzemu, który podgrzany elektrycznie do temperatury powyżej 1000 °C emituje światło o widmie, które odpowiada w przybliżeniu promieniowaniu ciała doskonale czarnego. Istotną rolę w działaniu spektrometru odgrywa interferometr ROCKSOLID.¹⁰⁹ ROCKSOLID wykorzystuje opatentowany mechanizm obrotowy dźwigni dwustronnej, na końcach której zamocowane są dwa retroreflektory (Rysunek 2.4).

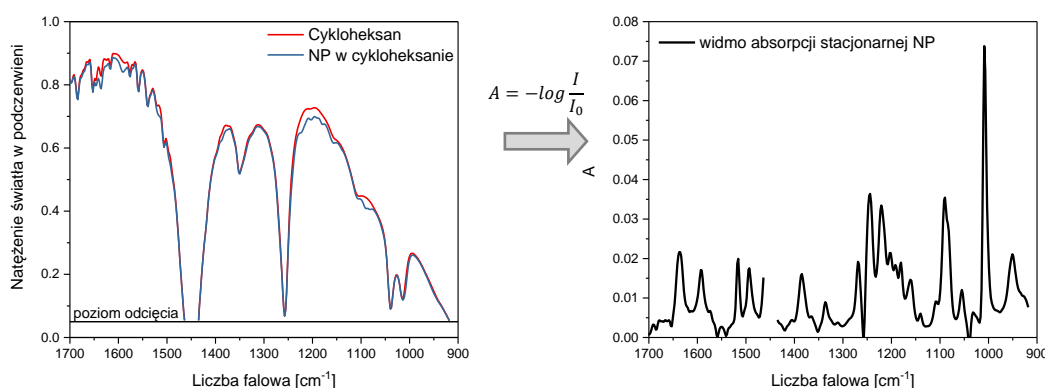


Rysunek 2.4 Poglądowy szkic interferometru RockSolid Bruker [katalog techniczny].

Na wyjściu interferometru uzyskuje się dwie współbieżne interferujące wiązki, które przechodzą przez okienko KBr, następnie przez próbkę i są rejestrowane przez detektor MCT (tellurek kadmowo-rtęciowy) lub DTGS (deuterowany siarczan trójgliceryny). Detektor rejestruje przebieg interferogramu jako zależność intensywności promieniowania I od różnicy dróg wiązek światła w interferometrze. Pomiar różnicy dróg optycznych dokonywany jest równocześnie przez laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). W czasie sesji pomiarowej rejestrowane interferogramy są na bieżąco poddane obróbce z zastosowaniem transformaty Fouriera w środowisku programu OPUS 6.5

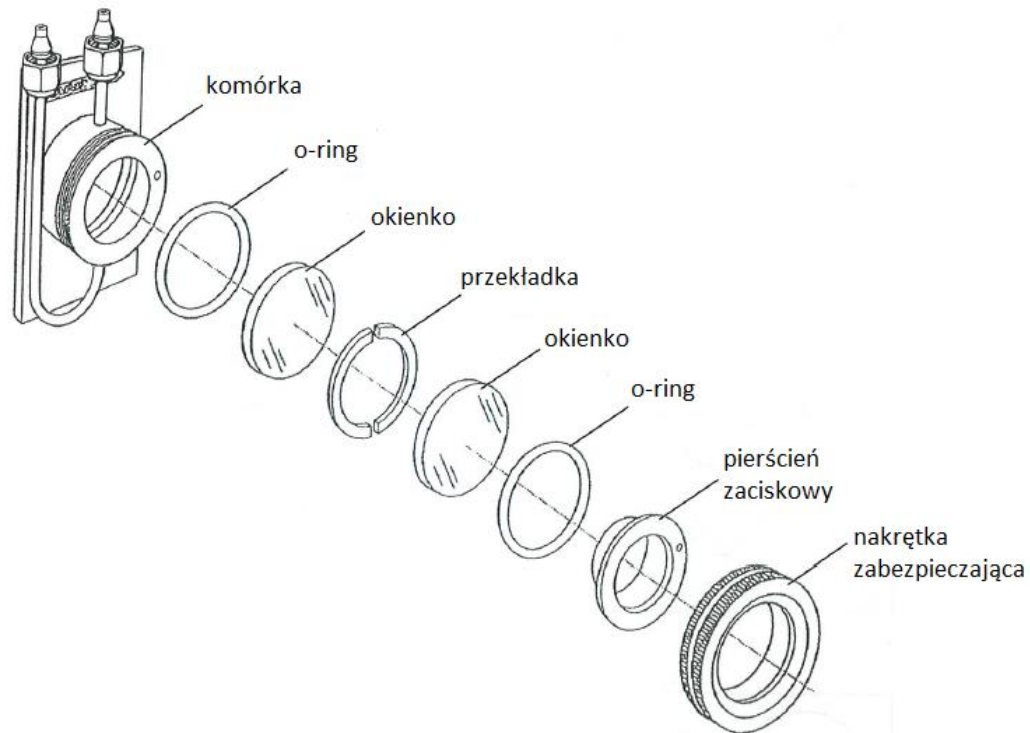
w celu wyznaczenia i wizualizacji widma intensywności światła w podczerwieni. Wyznacza się widma natężenia: $I_0(\tilde{\nu})$ dla próbki referencyjnej (kuweta z rozpuszczalnikiem lub warstwa polimeru) i $I(\tilde{\nu})$ dla próbki badanej (roztwór naftopiranu lub polimer domieszkowany związkiem fotochromowym). Dane te pozwalają wyznaczyć widmo absorpcji naftopiranu (Rysunek 2.5) na podstawie zależności:

$$A(\tilde{\nu}) = -\log \left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \right) \quad (5)$$



Rysunek 2.5 Na podstawie zarejestrowanych widm natężeń światła dla roztworu i rozpuszczalnika wyznacza się widma absorpcji stacjonarnej w zakresie podczerwieni dla NP w cykloheksanie.

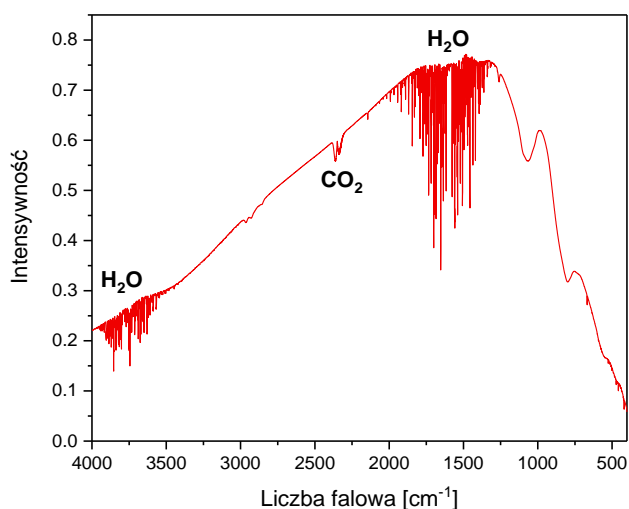
Standardowo pomiary absorpcji stacjonarnej wykonywano w zakresie średniej podczerwieni stosując następujące ustawienia: zakres spektralny 600 – 4000 cm^{-1} , rozdzielczość spektralna 1 cm^{-1} , liczba skanów – 64 (uśredniano dla polepszenia stosunku sygnał/szum (S/N) rejestrowanych widm). W przypadku pomiarów prowadzonych dla roztworów naftopiranów stosowano kuetę DLC-S25 *Harrick Scientific* (Rysunek 2.6). Pozwala ona uzyskać cienką warstwę roztworu pomiędzy okienkami CaF_2 . Szczelność mocowania okienek zapewniały gumowe pierścienie (o-ring Karlez, perfluoroelastomer FFKM). Między okienkami o grubości 2 mm wykorzystano przekładki o grubości 0,95 mm lub 0,14 mm. Zaletą stosowania cieńszej warstwy (0,14 mm) jest zmniejszenie udziału absorpcji rozpuszczalnika w rejestrowanych widmach intensywności $I(\tilde{\nu})$, co może „odsłonić” pasma absorpcji naftopiranów.



Rysunek 2.6 Budowa kuwety DLC-S25 Harrick Scientific [katalog techniczny].

Procedura analizy zarejestrowanych danych obejmowała dane o wartości intensywności $I_0(\tilde{\nu})$ wyższej niż 0,05 (linia odcięcia zaznaczona jest na Rysunku 2.5). Stosowanie progu odcięcia miało na celu wyznaczenie widma w sposób rzetelny, co przejawia się dobrą powtarzalnością wyników opracowanych dla kilku sesji pomiarowych.

Wykonując pomiary na spektrometrze FT-IR należy pamiętać o wpływie pary wodnej na uzyskiwane wyniki. Zarówno woda, jak i CO_2 , których cząsteczki są w powietrzu, absorbują promieniowanie podczerwone (Rysunek 2.7). Układ optyczny spektrometru FT-IR jest stale przedmuchiwany powolnym przepływem suchego powietrza w celu obniżenia udziału pary wodnej w obrębie źródła światła podczerwieni, interferometru i detektora. Moment włożenia próbki do spektrometru wiąże się z otwarciem komory próbki, co skutkuje wzrostem stężenia pary wodnej w torze wiązki w podczerwieni. Dlatego ważne jest „odczekanie” kilkunastu minut (zwykle około 15-20 min), aby istotnie zmniejszyć i ustabilizować wkład pary wodnej w mierzonych widmach intensywności w średniej podczerwieni.



Rysunek 2.7 Ubytki w widmie intensywności światła w podczerwieni na skutek CO_2 i pary wodnej w torze wiązki pomiarowej. Udział pary wodnej można zmniejszyć przez przedmuchiwanie komory spektrometru suchym powietrzem.

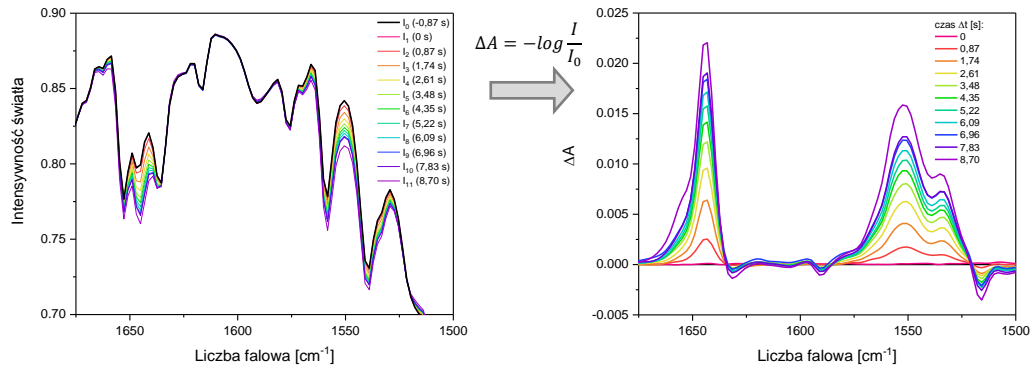
2.6 Pomiary czasowo-rozdzielcze z wykorzystaniem spektrometru FT-IR

W celu realizacji absorpcyjnych eksperymentów czasowo-rozdzielczych w zakresie średniej podczerwieni konieczna była modyfikacja spektrometru FT-IR. Jako źródło światła UV zastosowano diodę LED o centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 365 \text{ nm}$ (Thorlabs, M365LP1, Rysunek 2.9), którą umieszczono w komorze spektrometru FT-IR. We wstępnych badaniach do rejestracji widm w średniej podczerwieni stosowano detektor piroelektryczny DTGS, ale wymiana detektora na półprzewodnikowy MCT pozwoliła osiągnąć lepsze możliwości pomiarowe ze względu na czułość i możliwość rejestracji widm z wyższą częstotliwością próbkowania ($0,877 \text{ s}^{-1}$ dla MCT vs. $1,7 \text{ s}^{-1}$ dla DTGS przy rozdzielczości spektralnej 4 cm^{-1}).

Rejestrowane widma w zakresie średniej podczerwieni pozwalały na sondowanie zachodzących zmian absorpcji w próbce. Do obliczenia $\Delta A(\tilde{\nu}, t)$ stosowano wzór:

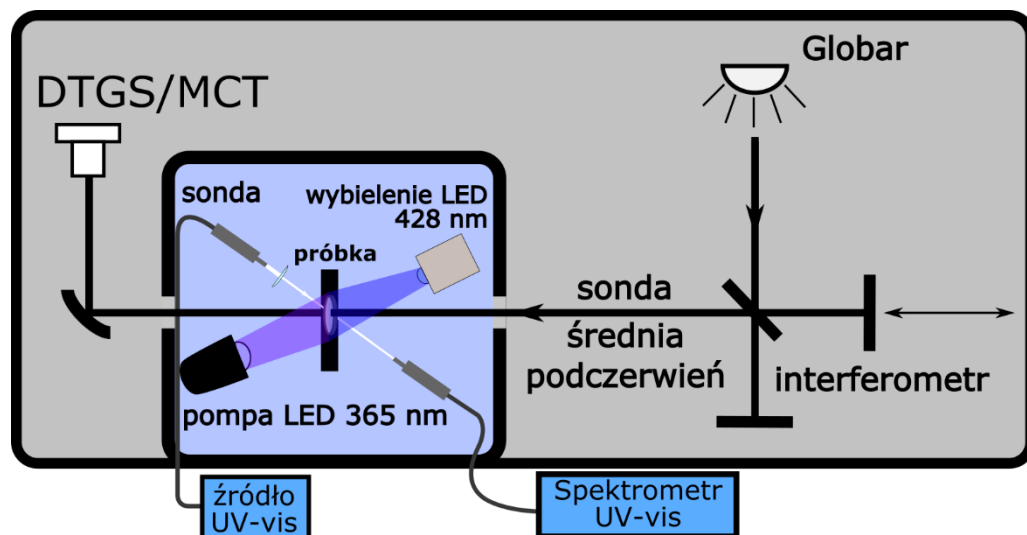
$$\Delta A(\tilde{\nu}, t) = -\log \left(\frac{I(\tilde{\nu}, t)}{I_0(\tilde{\nu})} \right) \quad (6)$$

gdzie $I_0(\tilde{\nu})$ jest widmem natężenia światła w podczerwieni dla próbki przed wzbudzeniem UV (średnia pierwszych 5 widm), a $I(\tilde{\nu}, t)$ to zarejestrowane widmo intensywności dla późniejszych czasów. Przykładowy zestaw zarejestrowanych w ten sposób danych przedstawia Rysunek 2.8.



Rysunek 2.8 (A) Ewolucja widm intensywności światła w podczerwieni na skutek włączenia światła UV w chwili $t = 0$ s, (B) widma absorpcji przejściowej wyznaczone wedle wzoru (6) związane z powstającymi formami barwnymi (dodatnie pasma), jak i depopulacją formy CF (ujemne pasma).

Jednym z najważniejszych postawionych celów naukowych było przeprowadzenie jednoczesnych pomiarów w zakresie średniej podczerwieni i UV-vis. W tym celu konieczna była kolejna modyfikacja komory spektrometru FT-IR (Rysunek 2.9). W tym przypadku, oprócz diody wzбудzającej ($\lambda_{\text{cent}} = 365$ nm) zamontowano światłowód, który doprowadzał do próbki światło białe pochodzące ze źródła halogenowo-deuterowego (AvaLight-DH-S-BAL) lub lampy ksenonowej (*Applied Photophysics*). To światło sondujące, po przejściu przez próbkę, trafiało do kolejnego światłowodu połączonego ze spektrometrem FLAME-T-VIS-NIR-ES (*Ocean Optics*). Rozdzielczość czasowa rejestrowanych widm w zakresie UV-vis wynosiła 0,3 s. Takie rozwiązanie umożliwiło jednoczesną rejestrację absorpcji przejściowej zarówno w zakresie UV-vis, jak i średniej podczerwieni.

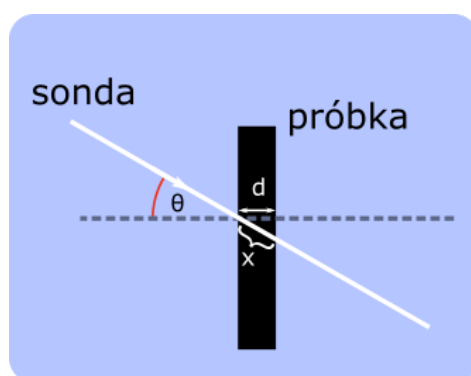


Rysunek 2.9 Zmodyfikowana komora spektrometru Tensor 27 do jednoczesnych pomiarów z zakresu UV-vis i średniej podczerwieni. Na schemacie interferometr przedstawiono w sposób uproszczony (był to interferometr RockSolid).

2.7 Fluorescencja stacjonarna

Dodatkowo w komorze spektrometru FT-IR ustawiono tor naświetlania próbki światłem niebieskim (dioda o centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 428 \text{ nm}$), który stosowano w celu: (1) badania fotoindukowanego procesu zaniku formy **TT** (2) zapewnienia całkowitego odbarwienia próbki przed kolejną sesją pomiarową.

Zgodnie z Rysunkiem 2.10 wiązka światła białego pada na próbkę pod innym kątem niż wiązka w średniej podczerwieni, co skutkuje różnicą w grubości sondowanej warstwy roztworu. Na etapie analizy danych istotne było uwzględnienie tej różnicy poprzez skorygowanie widm absorpcji zarejestrowanych w zakresie UV-vis. W tym celu goniometrem zmierzono kąt padania wiązki sondującej, który był równy $\theta = 30^\circ$ (Rysunek 2.10).



Rysunek 2.10 Schemat wyjaśniający różnicę grubości sondowanej warstwy wiązki UV-vis (wartość x) i wiązki średniej podczerwieni (grubość d).

Znając kąt θ i grubość badanej warstwy, która wynosiła $d = 140 \mu\text{m}$, można wyznaczyć drogę optyczną x wiązki sondującej: $x = \frac{d}{\cos 30^\circ} = \frac{140 \mu\text{m}}{0,866} \approx 162 \mu\text{m}$. Zatem widma absorpcji z zakresu UV-vis należy skorygować czynnikiem 0,866, co pozwala na ich porównanie z widmami absorpcji rejestrowanymi w zakresie średniej podczerwieni.

2.7 Fluorescencja stacjonarna

Pomiary fluorescencyjne zostały przeprowadzone we współpracy z prof. dr. hab. Markiem Sikorskim w Zakładzie Spektroskopii i Magnetyzmu Wydziału Chemii UAM. Użyty spektrofluorymetr to *Jobin-Yvon-Spex Fluorolog 3-221*, którego producentem jest firma *Horiba*.

W pomiarach widm fluorescencji i emisji użyto kuwet kwarcowych *Hellma*[®] o długości drogi optycznej równej 10 mm (10 mm × 10 mm, $V = 3,5 \text{ ml}$). Absorbancja przygotowanych próbek nie przekraczała wartości $A = 0,1$ przy wybranej długości fali wzbudzenia. Badane próbki poddano dwóm pomiarom:

- Widma emisji – próbka wzbudzana światłem monochromatycznym o ustalonej długości fali, a rejestruje się zależność intensywności światła emitowanego w funkcji długości fali emisji (widmo fluorescencji)

oraz

- Widma wzbudzenia – zależność intensywności fluorescencji przy ustalonej długości fali w funkcji długości fali wzbudzenia. Zazwyczaj można oczekiwać, że widmo wzbudzenia pokrywa się z widmem absorpcji UV-vis badanej próbki (jeśli w próbce znajduje się jednorodna populacja badanego związku chemicznego, bez obecności zanieczyszczeń).

Najczęściej stosowane parametry przy wyznaczaniu wyżej wspomnianych widm to: czas integracji 0,5 s, szerokość spektralna wiązki światła wzbudzającego – 1 nm, szerokość spektralna wiązki światła emitowanego – 5 nm.

Jedną z istotnych właściwości fotofizycznych 3*H*-naftopiranołów jest ich wydajność kwantowa fluorescencji Φ_f . Jest to stosunek liczby fotonów wyemitowanych w procesie fluorescencji do liczby fotonów zaabsorbowanych przez próbkę. W celu wyznaczenia wydajności kwantowej fluorescencji Φ_f badanej próbki należy użyć związku referencyjnego. W naszych badaniach był to 9,10-difenyloantracen, którego wydajność kwantowa wynosi $\Phi_r = 0,97$ w cykloheksanie.¹¹⁰ Wydajność kwantowa fluorescencji Φ_{sf} 3*H*-naftopiranołów została wyznaczona na podstawie wzoru:

$$\Phi_s = \Phi_r \cdot \frac{\int I_s(\bar{\nu}) d\nu}{(1 - 10^{-A_s})} \cdot \frac{(1 - 10^{-A_r})}{\int I_r(\bar{\nu}) d\nu} \cdot \left(\frac{n_s}{n_r}\right)^2 \quad (7)$$

a

$$I(\bar{\nu}) = \lambda^2 I(\lambda) \quad (8)$$

gdzie indeksy *r* oraz *s* odnoszą się odpowiednio do związku referencyjnego i badanej próbki, Φ_r jest wydajnością kwantową fluorescencji związku referencyjnego, *A* to wartość absorbancji przy długości fali wzbudzenia, $I(\bar{\nu})$ – intensywność emisji fluorescencji, *n* – współczynnik załamania światła zastosowanego rozpuszczalnika.

Oprócz badań widm fluorescencji i widm wzbudzenia pochodnych **NP** w formie **CF**, przebadano również produkty reakcji fotochromowej – formy **TC**. Wstępnie roztwór **NP**

przygotowano w metylocykloheksanie i umieszczono w próbówce stosowanej w badaniach NMR (Wilmad®). Próbkę naświetlono UV z zastosowaniem diody LED o centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 365$ nm. Następnie, natychmiast po naświetleniu UV, próbkę wstawiano do ciekłego azotu w naczyniu dewara (FL-1013, *Horiba*) w celu znaczącego spowolnienia procesu wybarwienia próbki, co praktycznie „zamraża” populację formy **TC**. Dla tak przygotowanej próbki (stan szklisty) można było wykonać pomiary widm fluorescencji i widm wzbudzenia według standardowych procedur.

2.8 Absorpcja przejściowa w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni indukowana impulsem laserowym

2.8.1 Femtosekundowa absorpcja przejściowa w zakresie UV-vis

Pomiary czasowo-rozdzielcze w skali od setek femtosekund do trzech nanosekund realizowano z wykorzystaniem komercyjnie dostępnego układu. Impuls o czasie trwania ≈ 70 fs (FWHM), centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 800$ nm, szerokości spektralnej 11 nm (FWHM) i częstotliwości repetycji 84 MHz jest generowany w oscylatorze tytanowo-szafirowym *Mai-Tai* (*Spectra Physics*). W celu zwiększenia energii impulsu stosuje się wzmacniacz regeneratywny *Spitfire Ace* (*Spectra Physics*), który jest pompowany nanosekundowym laserem impulsowym *Empower* (*Spectra Physics*, $\lambda = 527$ nm, czas trwania impulsu to 100 ns (FWHM), częstotliwość repetycji 1 kHz). Na wyjściu wzmacniacza regeneratywnego otrzymujemy wzmocnione impulsy o energii 5 mJ, o czasie trwania około 100 fs (FWHM), centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 800$ nm, częstotliwości repetycji 1 kHz. Wiązka ta dzielona jest na dwie części przez płytkę światłodzielną, w celu utworzenia impulsu wzbudzającego (pompy) i impulsu sondującego próbkę (sondy). Wartość opóźnienia pompa-sonda w próbce jest ustalona przez zastosowanie optycznej linii opóźniającej.

Właściwą długość fali impulsu pompującego próbkę uzyskuje się dwuetapowo. Wzmacniacz parametryczny *Topas Prime* (ang. *Optical Parametric Amplifier*, OPA) generuje wiązkę sygnałową i jałową (ang. *idler*). Następnie obie te wiązki, sygnałowa i jałowa, trafiają do modułu tzw. mieszacza częstotliwości *Niruviz*. Moduł ten umożliwia wybór długości fali impulsu z zakresu 240 – 800 nm tak, aby efektywnie wzbudzić próbkę. Czas trwania impulsów wzbudzających wynosi około 150 fs w zakresie widzialnym, natomiast ok. 250 fs w zakresie UV. Wpływa to na ograniczenie rozdzielczości czasowej aparatury (ang. *Instrument Response Function*, IRF). Impuls wzbudzający wraz z sondującym (odbitym od płytki światłodzielną) trafiają do spektrometru do pomiaru absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis-NIR (*Helios*, *Ultrafast Systems*) przedstawionego na Rysunku 2.11. Układ ten składa się z: (1) linii opóźniającej, która ustala opóźnienie impulsu

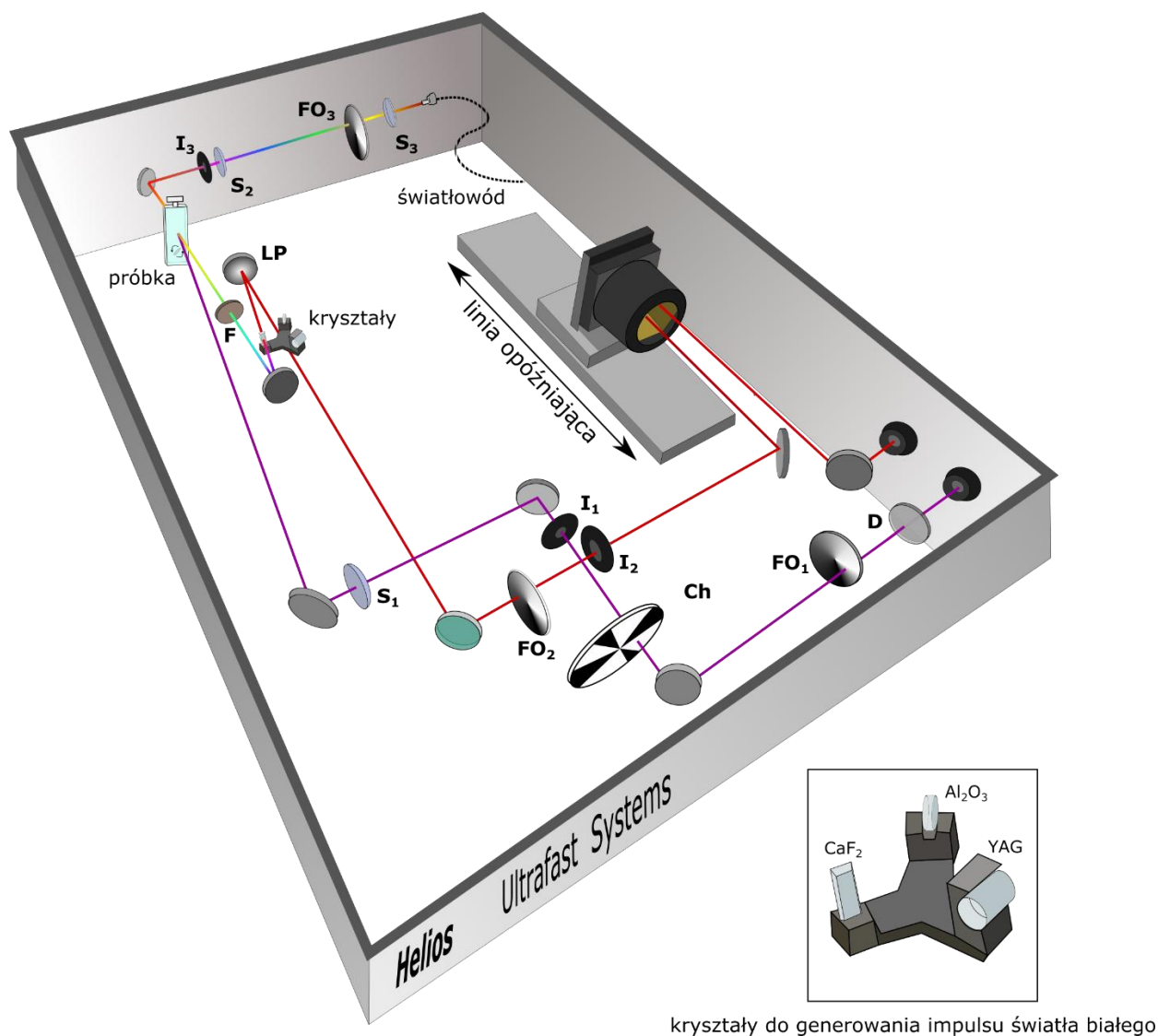
sondy względem pompy, (2) sekcji generującej impuls sondujący – światło białe tzw. superkontinuum, (3) próbki i (4) detektorów widm w zakresie UV-vis (linijka CMOS) i NIR (linijka InGaAs).

Na drodze wiązki pompującej trafiającej do próbki znajdują się:

1. Depolaryzator (**D**)
2. Szary filtr obrotowy (**FO₁**), służący do zmniejszenia energii impulsów wzbudzających (do 0,5 – 1 μJ)
3. Modulator (**Ch**, ang. *chopper*) – obrotowy dysk ze szczelinami. Blokuję co drugi impuls wzbudzający, zatem częstość repetycji impulsów maleje dwukrotnie (z 1000 Hz do 500 Hz)
4. Przystona kołowa (**I₁**)
5. Soczewka skupiająca (**S₁**) o ogniskowej $f = 0,5$ m, ognisko wiązki pompującej znajduje się 3-4 cm przed próbką. Przekrój wiązki pompującej wynosi ok. 250 μm (FWHM) w próbce.

Natomiast na drodze wiązki sondującej są:

1. Optyczna linia opóźniająca – zbudowana z retroreflektora, czyli zestawu 3 prostopadłych do siebie zwierciadeł, umocowanych na sterowanym, zmotoryzowanym, przesuwym stoliku (*Newport*). Istotną właściwością retroreflektora jest to, że kierunek wiązki wychodzącej z retroreflektora jest zawsze równoległy do wiązki na niego padającej. Ułatwia to utrzymanie przekrywania wiązki pompującej z sondującą w próbce, niezależnie od pozycji retroreflektora na linii opóźniającej.
2. Przystona kołowa (**I₂**)
3. Szary filtr obrotowy (**FO₂**) umożliwia precyzyjny dobór energii impulsu 800 nm (wpływa to na stabilność i kształt widma intensywności generowanych impulsów światła białego).
4. Kryształ, w którym generowany jest impuls światła białego. Dostępne są trzy kryształy używane w celu uzyskania widma superkontinuum: fluorek wapnia CaF_2 (330 – 660 nm), szafir Al_2O_3 (430 – 780 nm) lub granat itrowo-glinowy YAG (830 – 1390 nm).
5. Lustro paraboliczne (**LP**), które skupia wiązkę sondującą w próbce (przekrój ok. 150 μm FWHM).
6. Filtr (**F**) CG BG 38 dla światła białego z CaF_2 lub filtr SPF-750 przy użyciu kryształu szafirowego, natomiast FGL1000M i FGL850M w przypadku kryształu YAG, użyte w celu minimalizacji pozostałości wiązki fundamentalnej (800 nm) w generowanym widmie światła białego.



Rysunek 2.11 Spektrometr do pomiaru absorpcji przejściowej w skali femtosekund w zakresie UV-vis-NIR (Helios).

Obie wiązki, pompująca i sondująca, trafiają na próbkę tworząc niewielki kąt (ok. 5°).¹¹¹ Impuls sondujący przechodzi przez próbkę, a następnie przez przysłonę kołową (I₃), która minimalizuje wkład rozproszonych fotonów pompy trafiających do detektora. Następnie soczewka S₂ ($f = 0,25$ m) kolimuje wiązkę sondującą. Intensywność impulsów wiązki sondującej regulowana jest przez obrotowy filtr szary FO₃, co pozwala zapobiec przesyleniu wielokanałowego detektora. Soczewka S₃ ($f = 0,05$ m) skupia wiązkę sondującą na wejściu do światłowodu, który prowadzi światło do polichromatora wyposażonego w detektor wielokanałowy (spektrometr). Detektor rejestruje widmo każdego impulsu sondującego z osobna (co 1 ms). Natomiast wzbudzenie próbki następuje co 2 ms. Tak więc rejestrowane są naprzemiennie widma impulsu światła białego – kolejno, dla próbki wzbudzonej i niewzbudzonej. Dla wybranego opóźnienia t między pompą a sondą dokonuje się akwizycja danych, standardowo w oknie czasowym 1 s, co pozwala na rejestrację kolejno 1000 widm w zakresie UV-vis. W ten sposób uzyskuje się dwa zestawy danych

po 500 widm, które pozwalają wyznaczyć uśrednione widma $I_{przy\ wzbudzeniu}(\lambda, t)$, jak i $I_{bez\ wzbudzenia}(\lambda)$. Uśrednienie poprawia stosunek sygnału do szumu w wyznaczanym widmie absorpcji przejściowej wg wzoru:

$$\Delta A(\lambda, t) = -\log \frac{I_{przy\ wzbudzeniu}(\lambda, t)}{I_{bez\ wzbudzenia}(\lambda)} \quad (9)$$

Standardowo realizowano pomiary $\Delta A(\lambda, t)$ dla kilkuset opóźnień t , co stanowi jeden cykl pomiarowy. Cykle pomiarowe powtarzano kilkakrotnie, co umożliwia nie tylko dalsze polepszenie jakości widm absorpcji przejściowej, ale też pozwala ocenić czy dane pomiarowe cechuje powtarzalność (wykluczyć degradację próbki w trakcie eksperymentu). Procedura pomiarowa jest realizowana przez program dostarczony z systemem *Helios*.

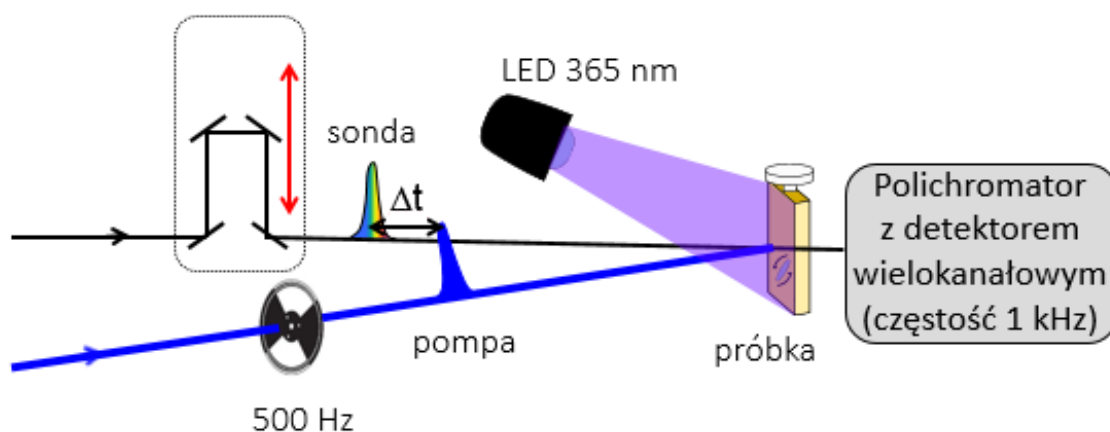
Aby uniknąć efektów związanych z procesami anizotropowymi wpływającymi na przebieg kinetyk absorpcji przejściowej, należy ustawić tzw. kąt magiczny ($54,7^\circ$) między kierunkami polaryzacji wiązki pompującej a sondującej.¹¹² Można to zrobić poprzez odpowiednie ustawienie półfalówki w torze wiązki wzbudzającej. Innym sposobem zminimalizowania wpływu anizotropii na kinetyki absorpcji przejściowej jest ustawienie depolaryzatora na drodze wiązki wzbudzającej.

Zanim impuls światła sondującego trafi do próbki, przechodzi przez różne ośrodki mające właściwości dyspersyjne, tj. kryształ, filtr czy też okienko wejściowe kuwety, wskutek czego impuls świetlny ulega poszerzeniu w czasie. „Czerwone” składowe impulsu docierają do próbki wcześniej niż „niebieskie”. Efekt ten można zmniejszyć poprzez zminimalizowanie liczby elementów dyspersyjnych przed próbką, w szczególności optyki refrakcyjnej. Zarejestrowane dane absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis muszą być poddane korekcji na efekt dyspersji prędkości grupowej (ang. *Group Velocity Dispersion, GVD*). W tym celu korzystano z programu komercyjnego *SurfaceExplorer*.

Najczęściej próbki były przygotowane w kuwetkach kwarcowych *Hellma*[®] o długości drogi optycznej 2 mm (2 mm × 10 mm, $V = 0,7$ ml). W pomiarach tych stosowano także mieszadełko magnetyczne z powłoką teflonową, aby część roztworu naświetlana impulsem wzbudzającym była cały czas odświeżana w trakcie eksperymentu. Jeśli cykl reakcji fotochromowej zachodzi wolno (w skali czasu > 1 ms) wtedy należy zastosować kuwetę przepływową z cyrkulacją roztworu o znacznej objętości (> 20 ml). Szybkość przepływu takiego roztworu wynosi 1 ml/s. Sondowana jest warstwa roztworu o grubości 1,5 mm.

Badania czasowo-rozdzielcze w warstwie polimerowej **NP** zostały przeprowadzone z wykorzystaniem zmotoryzowanego uchwytu translacyjnego (*Standa*), aby uzyskać efekt odświeżania sondowanej części próbki przez przesuwanie jej w płaszczyźnie *XY* prostopadłej do kierunku wiązki wzbudzającej.

Eksperymenty absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis mogą być realizowane nie tylko dla *3H*-naftopiranów, ale również dla barwnych izomerów **TC** lub **TT**. W przypadku formy **TC** należało utworzyć w próbce stałe stężenie **TC** (tzw. stan fotostacjonarny) w warunkach ciągłego naświetlenia roztworu **NP** światłem UV (dioda LED o centralnej długości fali $\lambda_{cent} = 365$ nm). Wówczas przeprowadza się pomiary widm absorpcji przejściowej stosując impulsy pompujące o długości fali 475 nm w celu efektywnego i selektywnego fotowzbudzenia populacji **TC** (Rysunek 2.12).



Rysunek 2.12 Badania absorpcji przejściowej dla barwnych izomerów **TC** i **TT** realizowane z wykorzystaniem ciągłego naświetlenia UV (LED $\lambda_{cent} = 365$ nm).

Analiza zarejestrowanych danych polegała głównie na wyznaczeniu czasu życia indywiduów powstałych na skutek fotowzbudzenia *3H*-naftopiranów. W uproszczeniu polega to na dopasowaniu funkcji wykładniczej do kinetyki zaniku/narastania absorbancji ΔA dla wybranej długości fali impulsu sondującego. Zwykle badane procesy są złożone, zarówno ze względu na współistnienie kilku indywiduów przejściowych, jak i procesy towarzyszące, takie jak chłodzenie oscylacyjne czy solwatacja. Wówczas stosuje się funkcję wielowykładniczą do analizy kinetyki absorpcji przejściowej:

$$\Delta A(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + \dots \quad (10)$$

Przy takim dopasowaniu można otrzymać nie tylko stałe czasowe $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$, ale również związane z nimi amplitudy sygnału A_1, A_2, A_3, \dots . Na wstępnym etapie analizy danych należy uzyskać dobrą jakość dopasowania krzywej do kinetyki absorpcji przejściowej, stosując minimalną ilość stałych

czasowych. Uzyskane wyniki stanowią następnie podstawę do budowy mechanizmu fotoreakcji. Należy zachować ostrożność przy analizie stałych czasowych na poziomie czasu odpowiedzi funkcji aparaturowej IRF lub krótszej. Wówczas do danych eksperymentalnych $\Delta A(t)$ dopasowuje się konwolucję funkcji wielo/jedno-wykładniczej oraz IRF.

Czasy życia indywiduów w procesie fotoreakcji można również wyznaczać na drodze analizy globalnej, gdzie dopasowanie odbywa się jednocześnie dla wszystkich zarejestrowanych kinetyk (wszystkich sondowanych długości fali). Dla danych w postaci macierzy $\Delta A(\lambda, t)$, przeprowadza się procedurę globalnego dopasowania powierzchni z wykorzystaniem kinetycznej funkcji jedno lub wielo-wykładniczej:

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_i A_i(\lambda) \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right] \quad (11)$$

gdzie indeks i jest liczbą stałych czasowych niezbędnych do opisu zbioru danych, $A_i(\lambda)$ to widmo amplitudowe związane ze stałą czasową τ_i . W ten sposób można uzyskać widma absorpcji $A_i(\lambda)$ stowarzyszone z i -tymi stałymi czasowymi τ_i (ang. *Decay Associated Spectra*, DAS). Taką analizę przeprowadzono z wykorzystaniem programu *Asufit*.

Ważnym aspektem jest też określenie czy dany sygnał pochodzi od zaniku/narastania populacji badanych indywiduów czy od solwatacji i/lub chłodzenia oscylacyjnego.¹¹³ Dlatego zazwyczaj dodatkowo wyznaczana jest całka pasmowa (ang. *band integral*, BI) i jej przebieg w czasie określony wzorem:

$$BI(t) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \Delta A(t, \lambda) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (12)$$

gdzie λ_a i λ_b są odpowiednio dolną i górną granicą pasma absorpcji przejściowej, dla którego liczona jest całka. Efekty związane z zawężeniem pasma w czasie (typowe dla chłodzenia oscylacyjnego) lub ze spektralnym przesunięciem pasma absorpcji przejściowej (typowe dla solwatacji) są często w całce pasmowej niwelowane, wówczas uzyskana kinetyka $BI(t)$ przedstawia jedynie zmiany populacji indywiduów przejściowych.

2.8.2. Nanosekundowa fotoliza błyskowa w zakresie UV-vis

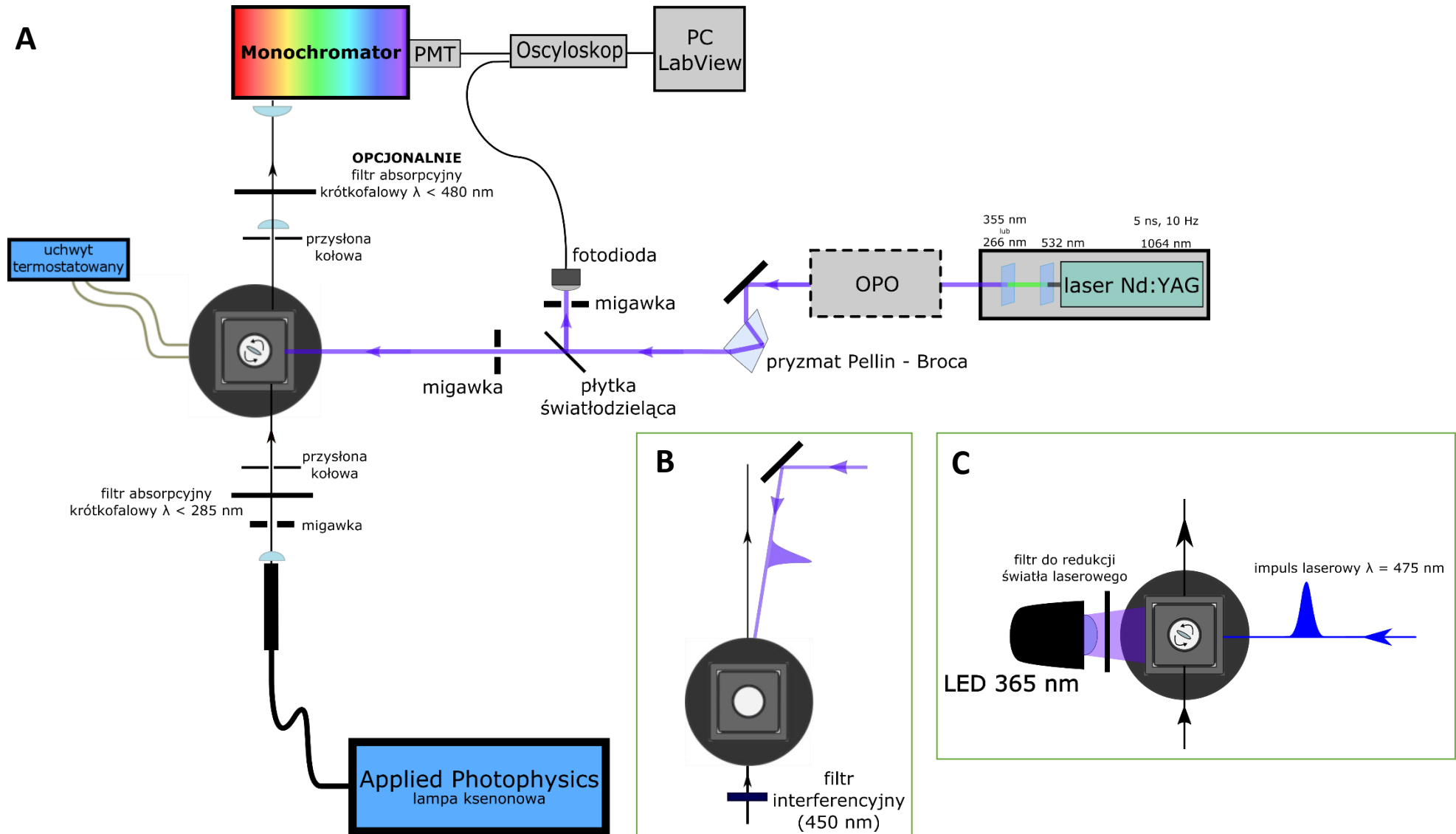
Pomiary absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis w skali nano i mikrosekund przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru do fotolizy błyskowej (Rysunek 2.13). Wiązka lasera nanosekundowego (FWHM ≈ 5 ns) o długości fali 1064 nm jest generowana z wykorzystaniem kryształu Nd:YAG. Następnie z pomocą odpowiednich kryształów BBO (β -boran

baru) mogą być generowane długości fali 532nm (II harmoniczna), 355 nm (III harmoniczna) lub 266 nm (IV harmoniczna). Opcjonalnie można też korzystać z modułu OPO (ang. *Optical Parametric Oscillator, Continuum Surelite II*), który umożliwia generację długości fali z zakresu 410–2200 nm.¹¹⁴ Częstość repetycji układu laserowego wynosi 10 Hz, a zastosowanie migawki ustala częstość wzbudzenia próbki na 0,5 Hz lub 0,05 Hz. W przypadku wzbudzenia próbki impulsami laserowymi o długości fali 355 nm lub 266 nm stosuje się pryzmat typu Pellin-Broca w celu przestrzennej separacji wiązki wzbudzającej od wiązki reszkowej (532 nm, 1064 nm). W badaniach standardowo stosuje się impulsy laserowe wzbudzające próbkę o energii 1 mJ. Z kolei wiązka sondująca wygenerowana jest przez lampę ksenonową (150 W, *Applied Photophysics*), działającą w trybie ciągłym lub ciągłym z pulserem (dopalaczem), który jest wyzwany w momencie pomiaru i powoduje zwiększenie mocy wiązki o około rząd wielkości, trwające około 0,5 ms. Użycie pulsera jest konieczne w trakcie pracy w krótkiej skali czasu (ns- μ s) aby uzyskać wystarczająco dobry stosunek sygnał/szum, natomiast w skali milisekundowej pracuje się bez układu dopalacza. Układ eksperymentalny można skonfigurować wedle trzech schematów (Rysunek 2.13):

- (A)** sondowanie światłem UV-vis w układzie prostopadłym pomiędzy wiązką wzbudzającą próbkę i sondującą;
- (B)** sondowanie światłem monochromatycznym w konfiguracji równoległej (kolinearnej) pomiędzy wiązką wzbudzającą próbkę i sondującą;
- (C)** z dodatkową diodą LED o centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 365$ nm do naświetlania roztworu **NP** i osiągnięcia stanu fotostacjonarnego w próbce.

W przypadku konfiguracji B, przy rejestrowaniu kinetyk w oknie czasowym kilkudziesięciu sekund, mieszania roztworu nie stosuje się, aby wzbudzona objętość roztworu nie dyfundowała z obszaru sondowanego w trakcie pomiaru pojedynczej kinetyki. Ponadto często stosuje się kwazimonochromatyczną wiązkę sondującą o niskiej intensywności (nie powodującą zmian fotochemicznych w próbce) poprzez wstawienie na drodze wiązki z lampy ksenonowej dodatkowego filtra interferencyjnego (np. FB450-10, transmisja przy 450 nm, FWHM 10 nm, *Thorlabs*).

W celu ustalenia temperatury roztworu w trakcie trwania eksperymentu stosowano termostatowany uchwyt do próbki (Flash 300, *Quantum Northwest*).



Rysunek 2.13 Budowa spektrometru fotolizy błyskowej z nanosekundową rozdzielczością czasową w konfiguracji prostopadłej (A), równoległej (B) i z dodatkowym naświetleniem UV (C).

W przypadku rejestracji światła sondującego UV-vis z lampy ksenonowej należy wziąć pod uwagę ewentualny wpływ drugiego rzędu siatki dyfrakcyjnej w monochromatorze (SpectraPro-300i *Acton Research*). Dlatego przy rejestracji światła sondującego o długości fali powyżej 500 nm stosuje się dodatkowy filtr absorpcyjny (blokujący $\lambda < 480$ nm) wstawiony na drodze wiązki sondującej przed szczeliną wejściową monochromatora.

Intensywność światła sondującego jest rejestrowana przez fotopowielacz PMT (*R928 Hamamatsu*), znajdujący się na wyjściu monochromatora. Detektor PMT jest podłączony przez interfejs GPIB z cyfrowym oscyloskopem (*Tektronix TDS 680C*), umożliwiającym próbkowanie z maksymalną częstotliwością 5GS/s (ang. *Giga Samples/s*). Oscyloskop wyzwala się poprzez sygnał z fotodiody (*S1722-02 Hamamatsu*), na którą pada impuls laserowy odbity od płytki światłodzielnącej.

Pomiar zmian absorpcji odbywa się poprzez rejestrację kinetyk intensywności światła sondującego. Kinetyki są mierzone co 1 sekunda (lub 40 sekund) naprzemiennie – z i bez wzbudzenia próbki impulsem laserowym – i wyznaczane na podstawie wzoru:

$$\Delta A(t) = -\log \frac{I(t)}{I_0(t)} \quad (13)$$

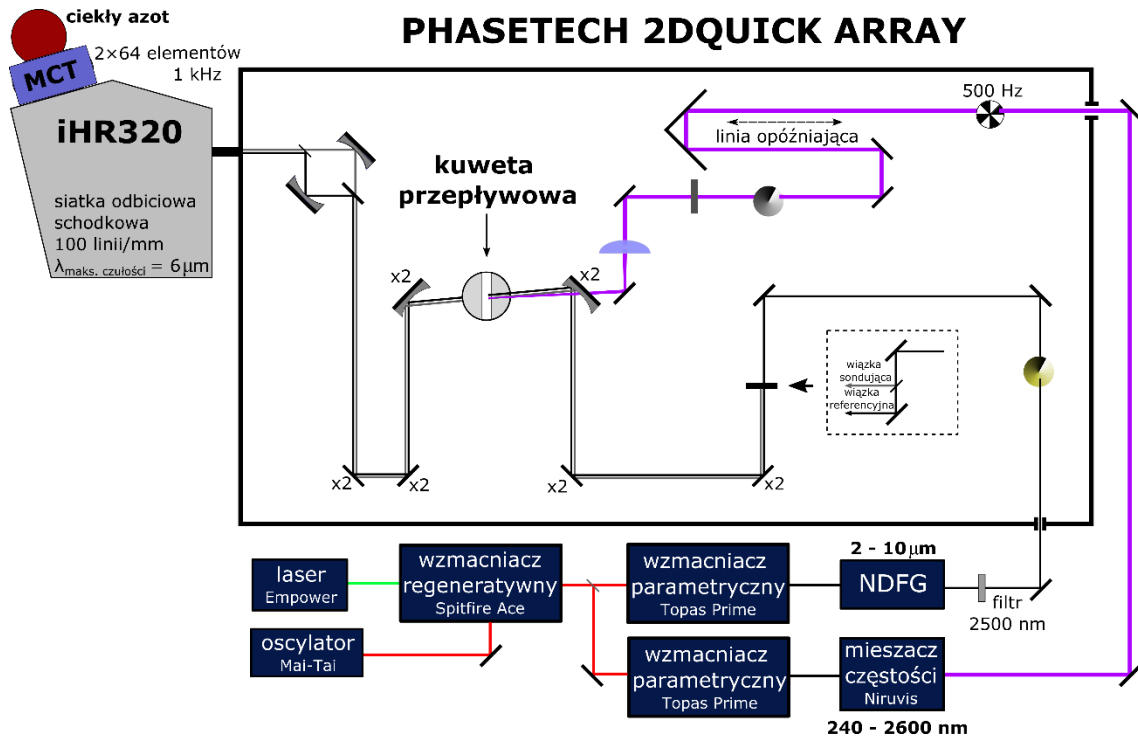
gdzie $I(t)$ jest intensywnością światła sondującego w obecności impulsu pompującego, a $I_0(t)$ to intensywność światła sondującego bez wzbudzenia próbki.

Aby uzyskać lepszy stosunek sygnał-szum kinetyki absorpcji przejściowej dla wybranej długości fali impulsu sondującego pomiary powtarza się 30 razy i przeprowadza się procedurę uśredniania (stosuje się średnie wartości $I(t)$ i $I_0(t)$ we wzorze 13).

Próbki były przygotowywane w kuwetach kwarcowych *Hellma*[®] o długości drogi optycznej równej 10 mm (10 mm × 10 mm, $V = 3,5$ ml). W przypadku badań dla próbek odtlenionych stosowano nasycenie roztworu argonem o czystości 99,999 % i specjalną kuwetę z uszczelniającym zamknięciem typu *Rotaflo*.

2.8.3 Ultraszybka spektroskopia absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni

Układ do pomiarów absorpcji przejściowej w zakresie podczerwieni metodą pompa-sonda przedstawiono na Rysunku 2.14.



Rysunek 2.14 Schemat femtosekundowego spektrometru Phasetech 2DQuick Array do pomiarów widm absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni.

Wiązka podstawowa (800 nm, 1 kHz, 5 mJ) wychodząca ze wzmacniacza regeneratywnego (*Spitfire Ace Spectra Physics*) dzielona jest na dwie. Jedną z nich wykorzystuje się do utworzenia wiązki pompującej, a drugą do sondującej. Wiązka pompująca jest generowana w optycznym wzmacniaczu parametrycznym (*Topas Prime*) i w module tzw. mieszaczu częstotliwości (*Niruvis*). Otrzymujemy impuls o czasie trwania około 250 fs (w zakresie UV) lub 150 fs (w zakresie widzialnym). Z kolei impuls sondujący generowany jest przez moduł generacji częstotliwości różnicowej NDFG (ang. *Non-collinear Difference Frequency Generator*) z wykorzystaniem wiązki sygnałowej i wiązki jałowej ze wzmacniacza parametrycznego *Topas Prime*. Pozwala to uzyskać impulsy sondujące w zakresie średniej podczerwieni o centralnej długości fali z zakresu 2 – 10 μm . Wiązki sondująca i pompująca trafiają do komercyjnego spektrometru 2DQuick Array (*Phasetech*). Wiązce sondującej często towarzyszy współbieżna wiązka lasera He-Ne, co ułatwia justowanie niewidzialnej wiązki w podczerwieni.

Droga wiązki **pompującej** do próbki przebiega przez kolejne elementy opto-mechaniczne:

1. Modulator, który blokuje co drugi impuls wzbudzający, zmniejszając dwukrotnie częstotliwość repetycji (500 Hz)
2. Optyczna linia opóźniająca – umocowane dwa retroreflektory na przesuwym, zmotoryzowanym stoliku *Newport*

3. Filtr szary obrotowy służący do regulacji intensywności impulsu laserowego
4. Depolaryzator
5. Soczewka skupiająca ($f = 0,15$ m)

Na drodze wiązki **sondującej** do próbki zastosowano:

1. Filtr absorpcyjny dla długości fali $\lambda < 2500$ nm
2. Filtr absorpcyjny obrotowy służący do regulacji intensywności impulsu z zakresu średniej podczerwieni (wykonany z ZnSe)
3. Płytką światłodzielną, gdzie powstają dwie wiązki – sondująca i referencyjna
4. Lustro paraboliczne, które tworzy wiązkę sondującą o małym przekroju w próbce

Widma intensywności impulsów sondujących i referencyjnych rejestrowane są z częstotliwością 1 kHz przez dwie linijki (każda po 64 elementy światłoczułe) detektorów MCT chłodzonych ciekłym azotem. Detektor umocowany jest na spektrometrze siatkowym *Horiba iHR 320*. Do znalezienia przykrywania pompa-sonda w miejscu próbki można użyć małego otworu (apertury) o średnicy 100 μm w precyzyjnym uchwycie XYZ. Wówczas centrujemy otworek tak, aby zmaksymalizować intensywność przechodzącej wiązki sondującej. Następnie wiązka pompująca kierowana jest na otworek za pomocą lustra w uchwycie kinematycznym. Przed właściwą sesją pomiarową należy wykonać pomiary wstępne absorpcji przejściowej np. dla płytki germanowej.

Badaną próbkę stanowił roztwór w kuwecie przepływowej DLC-S25 *Harrick Scientific* (Rysunek 2.6) z teflonowymi przekładkami o kształcie półkola i grubości 1,5 mm. Jako okienka do kuwety stosowano okrągłe płytki wykonane z BaF_2 o grubości 2 mm i średnicy 25 mm (*Korth*). Dodatkowo kuwетка była podłączona do mikro pompki zębatej MZR-7255 (*HNP Mikrosysteme GmbH*) w celu zapewnienia cyrkulacji objętości roztworu w zamkniętym obiegu. Stosowano dość dużą objętość roztworu (ok. 22 ml), co pozwala obniżyć ewentualny wpływ fotodegradacji próbki.

2.9. Obliczenia kwantowo-chemiczne

W celu uzyskania rzetelnej interpretacji wyników badań eksperymentalnych często pomocne są również wyniki obliczeń teoretycznych. Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych można przypisać chemiczne indywidua obecne na ścieżce fotoreakcji do eksperymentalnych sygnałów spektroskopowych, ewentualnie wyjaśnić niemożność ich detekcji (np. na podstawie bardzo małej wartości współczynnika ekstynkcji). Na podstawie obliczeń

kwantowo-mechanicznych można uzyskać informacje np. o geometrii cząsteczek w elektronowym stanie podstawowym i wzbudzonym, jak również o drganiach normalnych cząsteczki obserwowalnych w zakresie podczerwieni.¹¹⁵⁻¹¹⁶

Metody numeryczne można podzielić na dwie główne grupy: *ab initio* oraz półempiryczne. W metodach *ab initio* (łac. od podstaw) równanie Schrödingera rozwiązuje się korzystając z trzech uniwersalnych stałych fizycznych, tj. ładunku elektronu, prędkości światła oraz stałej Plancka. Natomiast w metodach półempirycznych stosuje się dodatkowe parametry półempiryczne oraz wielkości otrzymane z badań eksperymentalnych.

Stosując metody chemii kwantowej można określić różne formy cząsteczki (np. jej izomery i tautomery) w jej różnych stanach elektronowych oraz procesy zachodzące między tymi formami pod wpływem różnych czynników zewnętrznych, np. światła lub temperatury. Badania teoretyczne należy rozpocząć od wyznaczenia poprawnej geometrii cząsteczki przy pomocy odpowiedniej metody numerycznej. W zadaniu tym ważny jest również wybór odpowiedniej bazy funkcyjnej, od której zależy jakość otrzymanych wyników. Dodatkowo, jednym z najważniejszych parametrów wyznaczanych drogą obliczeniową jest elektryczny moment dipolowy badanych cząsteczek w jej różnych formach, zarówno w stanie S_0 , jak i S_1 . Posiadając informacje o równowagowej geometrii cząsteczki w stanie S_0 można dodatkowo wyznaczyć dla niej elektronowe widmo absorpcji, zaś dla geometrii zoptymalizowanej w stanie S_1 - energię emisji z tej formy.

W celu sprawdzenia zgodności symulacji teoretycznych z wynikami otrzymanymi drogą eksperymentalną wykonano obliczenia stosując metody półempiryczne. W przypadku wyznaczenia geometrii cząsteczki w stanie podstawowym S_0 była to metoda DFT (ang. *density functional theory*),¹¹⁷⁻¹²⁰ a do symulacji widm absorpcji wykorzystano metodę TD-DFT (ang. *time-dependent DFT*).¹²¹

W celu przeprowadzenia obliczeń kwantowo-chemicznych w ramach niniejszej pracy wykorzystano pakiet oprogramowania Gaussian 09.¹²² Obliczenia zostały wykonane w infrastrukturze PL-Grid na klastrze Prometheus, stosując funkcjonal hybrydowy B3LYP z bazą funkcyjną typu Pople'a 6-311++G(d,p). W tej bazie obecne są funkcje rozmyte i polaryzacyjne, co pozwala uzyskać dobrą zgodność wysymulowanych widm absorpcji z wynikami eksperymentalnymi.¹²³⁻¹²⁶ Dodatkowo wykorzystywano model PCM (ang. *polarizable continuum model*) w celu uwzględnienia efektu rozpuszczalnika: niepolarny (cykloheksan) lub polarny

(acetonitryl). W modelu tym uwzględniana jest dodatkowo stała dielektryczna ϵ (dla niepolarnego cykloheksanu $\epsilon = 2,02$, a dla polarnego acetonitrylu $\epsilon = 35,69$).¹²⁷

Prowadzenie obliczeń kwantowo-mechanicznych składa się z następujących kroków. W pierwszej kolejności należy zoptymalizować geometrię badanej cząsteczki, czyli znaleźć równowagową pozycję jąder atomowych tworzących strukturę cząsteczki, odpowiadającą najniższej energii potencjalnej. Następnie można dokonać obliczeń właściwości spektroskopowych, np. wyznaczyć długości fali dla przejść elektronowych i/lub częstości oscylacyjnych. Wykonując obliczenia warto pamiętać o istotnym kompromisie między czasem niezbędnym do wykonania obliczeń (dostępną mocą obliczeniową) a dokładnością otrzymywanych wyników. Dużą zaletą metody DFT jest jej relatywnie krótki czas obliczeń.

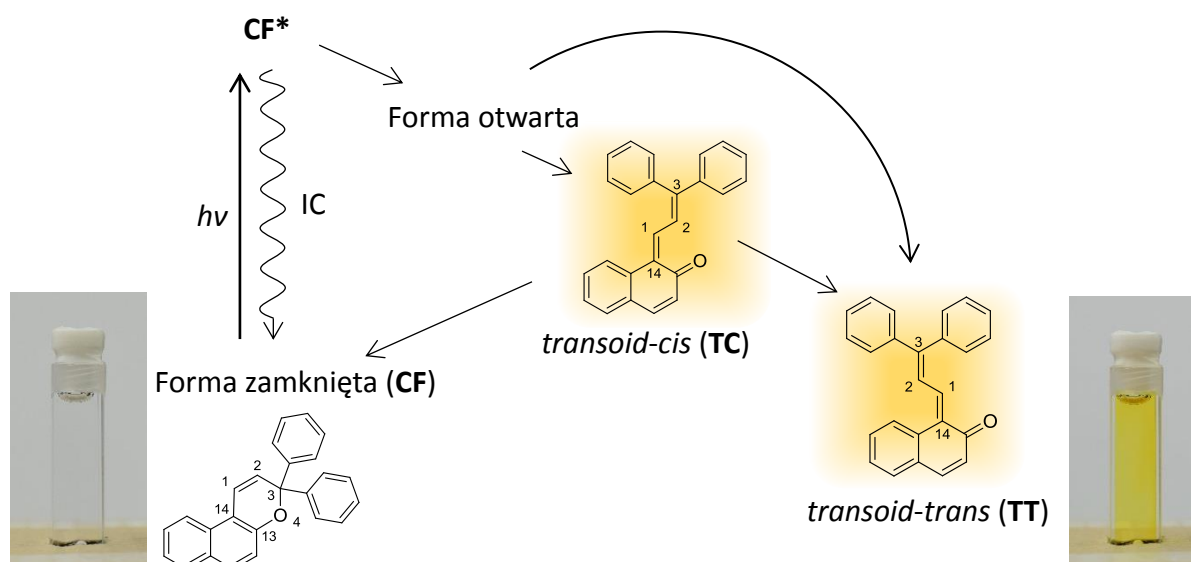
Dla pełnego obrazu fotofizycznego cząsteczek potrzebne było wyznaczenie barier energetycznych w stanie podstawowym i wzbudzonym. Zaawansowane obliczenia teoretyczne ukierunkowane na wyznaczenie profili energetycznych badanych cząsteczek w różnych stanach elektronowych zostały wykonane przez dra hab. Michała F. Rode z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie z wykorzystaniem metod *ab initio*, tj. MP2 dla stanu podstawowego S_0 ,¹²⁸ oraz metody CC2¹²⁹⁻¹³⁰ lub ADC(2)¹³¹⁻¹³² dla wzbudzonego stanu elektronowego S_1 .

Rozdział III

Modelowy związek 3,3-difenylo-3*H*-nafto[2,1-*b*]piran

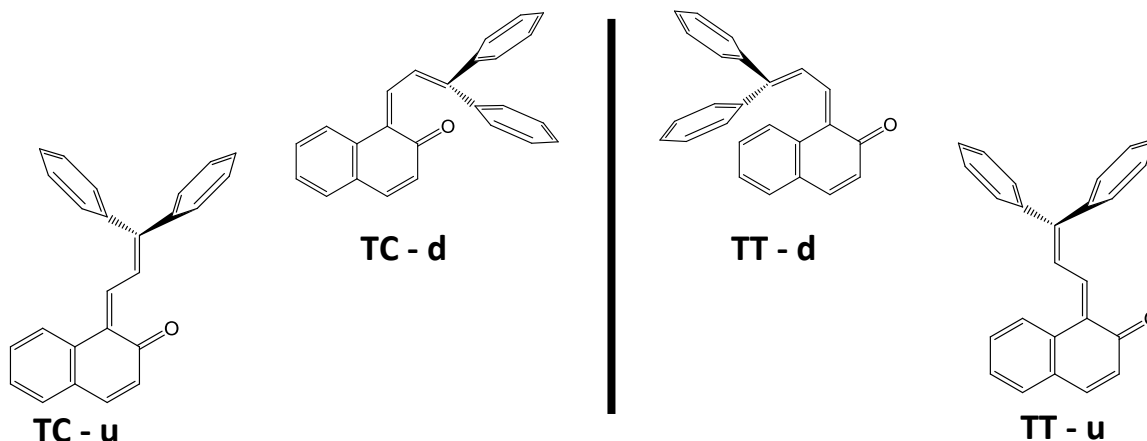
3.1. Wprowadzenie

Fotoindukowane procesy w 3*H*-naftopiranych były przedmiotem licznych badań podstawowych,^{23, 30-31, 34-40, 42-43, 84} jednak złożoność mechanizmu reakcji fotochromowej wciąż wymaga dodatkowych studiów zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych. Zgodnie z dostępną literaturą, w fotoreakcji (Schemat 3.1) w wyniku absorpcji fotonu UV przez formę zamkniętą (**CF**) powstaje cząsteczka w singletowym stanie wzbudzonym S_1 . Następnie stan S_1 relaksuje na dwóch konkurencyjnych drogach: konwersji wewnętrznej IC (ang. *internal conversion*) $S_1 \rightarrow S_0$ lub dochodzi do pęknięcia pierścienia piranowego (C_3-O_4) z wydajnością kwantową $\Phi_r = 0,8$.¹⁹ W fotoreakcji tworzy się mieszanina form barwnych *transoid-cis* (**TC**) i *transoid-trans* (**TT**). Roztwór 3,3-difenylo-3*H*-nafto[2,1-*b*]piranu (**NP**) ulega zabarwieniu na żółto pod wpływem naświetlania UV (365 nm, Schemat 3.1).



Schemat 3.1 Proponowany mechanizm reakcji fotochromowej 3,3-difenylo-3*H*-nafto[2,1-*b*]piranu w cykloheksanie.

Dla modelowego związku **NP** opisanego w dalszej części rozprawy rozpatrywane będą nie dwie, lecz cztery formy barwne przedstawione na Rysunku 3.1,³⁰ gdzie indeksy „u” i „d” w nazwach struktur oznaczają odpowiednio „w górę” (ang. *up*) i „w dół” (ang. *down*), i są związane z pozycją pierścieni fenylowych w odniesieniu do naftalenonu.³⁰ Uczestnictwo formy **TC-d** (pod względem formalnym to *cisoid-cis*, **CC**) na drodze fotoreakcji było przedmiotem rozważań w literaturze, ale jak dotąd nie ma danych doświadczalnych potwierdzających istnienie form „d”.⁵¹ Przypuszcza się, że zawady steryczne utrudniają tworzenie **TC-d** i **TT-d** w reakcji fotochromowej.³⁰ W niniejszej pracy oznaczenie **TC** lub **TT** bez indeksu dotyczy odpowiednio formy **TC-u** i **TT-u**.



Rysunek 3.1 Konformery **TC** i **TT** zgodnie z publikacją Pozzo et al.³⁰

Spektroskopia oscylacyjna była rzadko stosowana w badaniach reakcji fotochromowej 3H-naftopiranów.^{54,74} Jednoznaczny opis form **TC** i **TT** uzyskano na podstawie badań NMR, podczas których stosowano niską temperaturę (≈ 228 K) w celu wydłużenia czasu życia formy **TC**, co ułatwiało rejestrację danych.³⁷⁻³⁸ Zazwyczaj przyjmuje się, że forma **TC** tworzy się bezpośrednio z fotowzbudzonej formy zamkniętej **NP** na skutek otwarcia pierścienia.^{19, 49, 51} Mechanizm powstania formy **TT** jest mniej znany i budzi kontrowersje.³⁹ Jeden scenariusz zakłada, że forma **TT** tworzy się bezpośrednio z fotowzbudzonej formy zamkniętej **CF**,¹⁹ inny – że na ścieżce sekwencyjnej absorpcji dwóch fotonów, gdzie w wyniku absorpcji pierwszego fotonu przez **CF** tworzy się forma **TC**, a drugi foton indukuje fotoizomeryzację **TC**→**TT**.⁴⁹

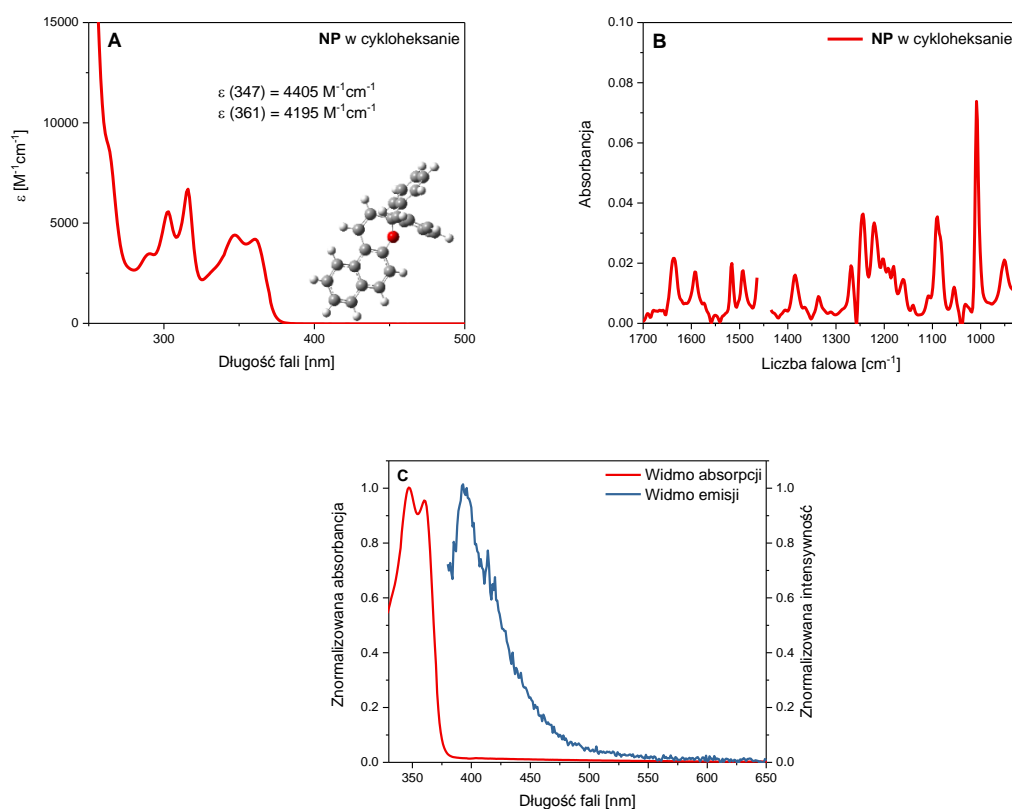
Zarówno izomer **TC**, jak i **TT** wykazują bardzo podobne pasma absorpcji z maksimum przy ok. $\lambda = 420$ nm (współczynniki ekstynkcji odpowiednio $\epsilon_{max} = 18\,100$ i $16\,900$ M⁻¹cm⁻¹)¹³³, jednak różnią się czasem życia τ . W roztworze w temperaturze pokojowej proces odbarwienia związany z depopulacją termiczną formy **TC** zachodzi w ciągu kilkadziesiąt sekund.^{19, 49} Udział formy **TC** rejestrować można po wyłączeniu światła UV jako częściowy zanik sygnału absorpcji mierzonego przy $\lambda \approx 430$ nm.^{19, 49} Natomiast resztkowy sygnał (tzw. offset) absorpcji spowodowany jest obecnością formy **TT**, która zanika w procesie termicznym w znacznie dłuższej skali czasu (godziny).¹⁹

Celem prowadzonych badań w ramach pracy doktorskiej było pogłębienie wiedzy na temat reakcji fotochromowej zachodzącej w **NP** poprzez równoczesne zastosowanie zarówno czasowo-rozdzielczej spektroskopii oscylacyjnej, jak i elektronowej. Obserwacja charakterystycznych sygnałów w podczerwieni związanych z obecnością grupy karbonylowej w formach barwnych, a także silnych przejść elektronowych barwnych fotoizomerów pozwoliło na jednoznaczną identyfikację indywiduów zaangażowanych w fotoreakcję i określenie stałych czasowych ich tworzenia, jak również zaniku. Szczególnie ciekawym zagadnieniem jest wyjaśnienie

mechanizmu reakcji fotochromowej prowadzącej do powstania długo żyjącej formy **TT** (rozstrzygnięcie zagadkowego charakteru tworzenia w procesie jednofotonowym bądź dwufotonowym). Badany związek fotochromowy (**NP**) o czystości > 98,0 % został zakupiony od producenta TCI Chemicals (CAS 4222-20-2).²⁹ Pokażna ilość związku (5 g) pozwoliła na przeprowadzenie licznych eksperymentów.

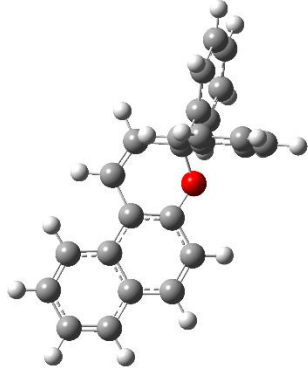
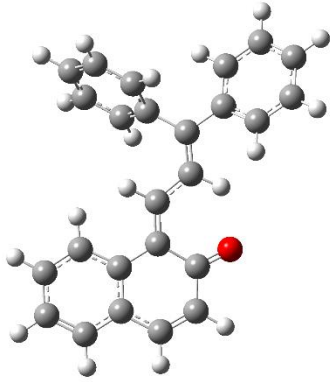
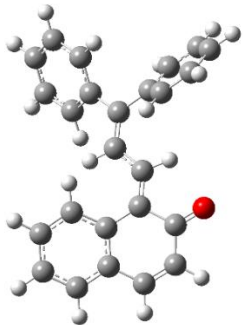
3.2. Widma absorpcji stacjonarnej w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni

Widmo absorpcji UV-vis dla **NP** w roztworze przedstawia Rysunek 3.2A. Maksimum pasma absorpcji przy ok. 355 nm związane jest z przejściem elektronowym $S_0 \rightarrow S_1$ wedle obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanych metodą TD-DFT (B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)), zgodnie z Tabelą 3.1. Z kolei w zakresie średniej podczerwieni **NP** wykazuje silne pasmo absorpcji przy 1009 cm^{-1} odpowiadające drganiom oddychającym pierścienia fenylowego (Rysunek 3.2B). Badania fluorescencyjne nad **NP** w cykloheksanie pozwoliły uzyskać widmo fluorescencji z maksimum przy $\approx 395 \text{ nm}$, a wyznaczona wydajność kwantowa fluorescencji wynosi jedynie $\Phi_f \approx 5 \cdot 10^{-5}$.



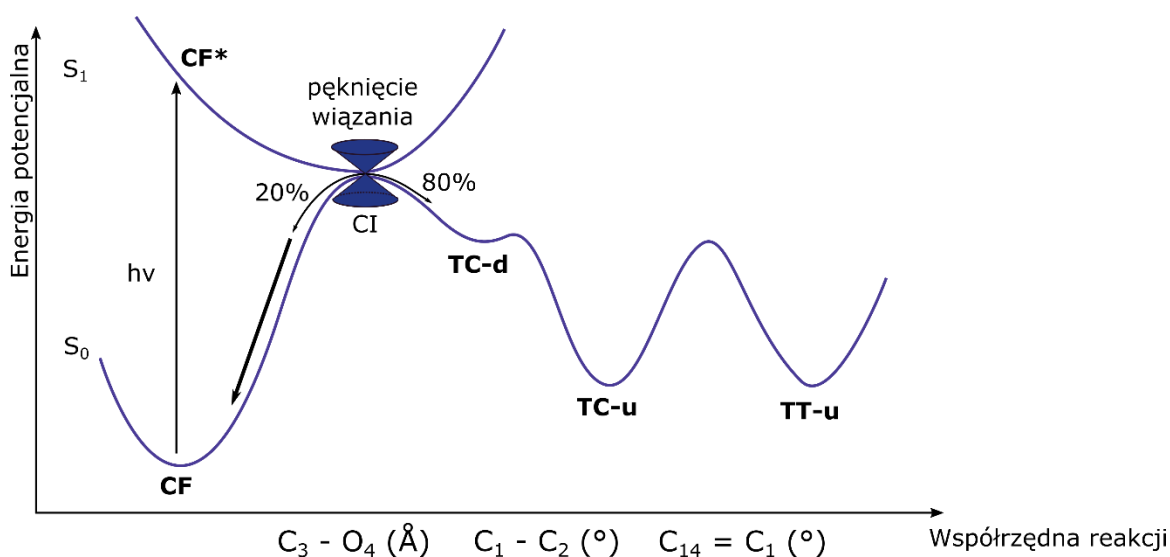
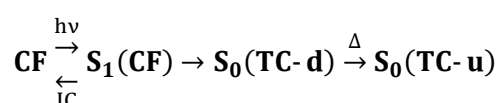
Rysunek 3.2 Stacjonarne widmo absorpcji w zakresie UV-vis (A) i średniej podczerwieni (B) dla modelowego związku **NP** w cykloheksanie. Geometria **NP** w podstawowym stanie elektronowym S_0 została zoptymalizowana na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych na poziomie metody B3LYP w bazie 6-311++G(3df, 3pd). (C) Znormalizowane widma absorpcji i emisji fluorescencji (przy wzbudzeniu $\lambda_{wzb} = 370 \text{ nm}$) dla **NP** w cykloheksanie.

Tabela 3.1 Zoptymalizowane geometrie form **CF**, **TC** i **TT** modelowego związku naftopiranu na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych na poziomie metody B3LYP w bazie 6-311++ G(3df, 3pd). Obliczone energie wzbudzenia, maksimum pasma absorpcji oraz siła oscylatora wyznaczone metodą TD-DFT z PCM w cykloheksanie.

| Forma | | E [eV] | λ [nm] | Siła oscylatora f |
|--|-----------------------|--------|----------------|---------------------|
| CF $\mu(S_0) = 0,9$ D  | $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,50 | 355 | 0,1563 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 4,11 | 301 | 0,0476 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 4,26 | 291 | 0,0157 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,38 | 283 | 0,0512 |
| TC $\mu(S_0) = 4,2$ D  | $S_0 \rightarrow S_1$ | 2,56 | 485 | 0,6300 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 2,72 | 456 | 0,1268 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,06 | 406 | 0,1308 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,66 | 339 | 0,0059 |
| TT $\mu(S_0) = 4,7$ D  | $S_0 \rightarrow S_1$ | 2,59 | 478 | 0,5870 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 2,88 | 431 | 0,1442 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,17 | 391 | 0,0649 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,69 | 336 | 0,0182 |

3.3. Tworzenie formy TC rejestrowane przez ultraszybką spektroskopię

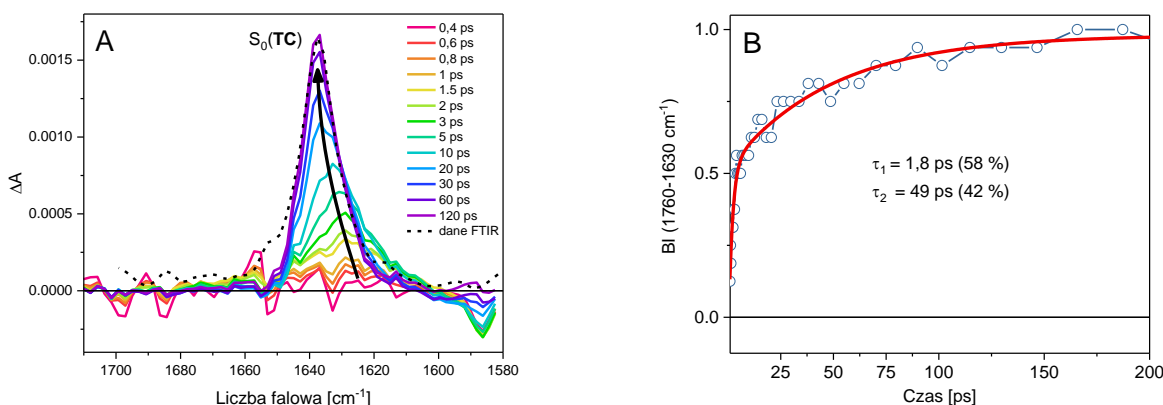
Teoretyczny opis procesu transformacji formy **CF** do formy **TC** został opracowany przez dr. hab. M. F. Rode na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych. Na skutek absorpcji fotonu powstaje forma **CF*** w stanie elektronowo wzbudzonym. Stan ten nie posiada minimum energetycznego. Na drodze wzrostu odległości C₃-O₄ nie ma bariery potencjału, co prowadzi do efektywnego otwarcia pierścienia piranowego (Schemat 3.2). Cząsteczka ewoluuje do formy przejściowej – konformeru **TC-d**, który znajduje się w dosyć płytkim minimum energetycznym. Dalszy etap reakcji przebiega na skutek obrotu wokół wiązania pojedynczego C₁-C₂ i przejścia przez niską barierę energetyczną (+ 0,2 eV).¹³⁴ W ten sposób powstaje forma **TC-u** (Schemat 3.2):



Schemat 3.2 Wczesne etapy reakcji fotochromowej NP na podstawie obliczeń teoretycznych.

W celu wyjaśnienia początkowych etapów reakcji fotochromowej przeprowadziliśmy badania w zakresie średniej podczerwieni stosując impuls laserowy (czas trwania około 250 fs FWHM) wzbudzający roztwór **NP** w acetonitrylu-d₃ przy długości fali 365 nm (Rysunek 3.3). Deuterowany rozpuszczalnik wykazuje większą transparentność dla światła w średniej podczerwieni (1700-1580 cm⁻¹). Dobór długości fali dostosowany jest do przejścia elektronowego S₀→S₁(π,π*) w formie **CF** (Rysunek 3.2A). W eksperymencie czasowo-rozdzielczym dla opóźnienia ok. 1 ps obserwujemy charakterystyczne pasmo absorpcji przy 1625 cm⁻¹ (Rysunek 3.3A), które można przypisać do drgania rozciągającego C=O związanego z grupą karbonylową w formie **TC**. Następnie, w oknie czasowym około 60 ps, pasmo to ulega przesunięciu w kierunku wyższych częstości, do 1638 cm⁻¹, co można tłumaczyć chłodzeniem oscylacyjnym (o czym świadczy

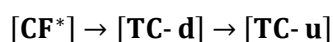
charakterystyczne zawężanie pasma), jak i relaksacją strukturalną formy **TC**. Ewentualny wpływ solwatacji jest znikomy, ponieważ podobne wyniki obserwuje się w roztworze niepolarnym (**NP** w cykloheksanie).¹³⁵



Rysunek 3.3 (A) Dane absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni zarejestrowane w oknie czasowym 0,4-120 ps po wzbudzeniu **NP** w acetonitrylu- d_3 ($\lambda_{wzb} = 365$ nm). Dodano również przeskalowane widmo absorpcji FT-IR dla formy **TC** w acetonitrylu- d_3 (B) Kinetyka całki pasmowej BI wykazuje narastanie dwueksponencjalne.¹³⁵

Analiza kinetyki całki pasmowej BI liczonej w zakresie spektralnym od 1760 do 1630 cm^{-1} (Rysunek 3.3B) wskazuje na krótką stałą czasową narastania, która wynosi 1,8 ps. Wartość ta opisuje narastanie populacji formy **TC**, jak również pozwala nam oszacować czas życia prekursora **CF*** w stanie wzbudzonym S_1 . Wynik ten jest bliski wartości literaturowej (1,5 ps w acetonitrylu) wyznaczonej na podstawie czasowo-rozdzielczych pomiarów zaników fluorescencji z wykorzystaniem układu Kerra.⁵¹ Z kolei druga stała czasowa (49 ps, Rysunek 3.3B) dotyczy procesów relaksacji strukturalnej formy **TC**, jak i oddawania ciepła do otoczenia (ang. *vibrational cooling*).

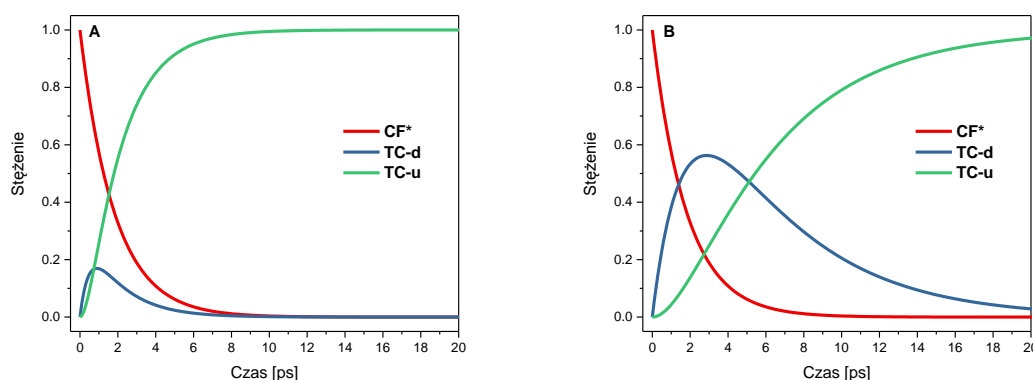
Zgodnie ze Schematem 3.2 zasadne jest pytanie, czy eksperyment może wykazać istnienie formy **TC-d** jako prekursora formy **TC-u**? Obliczenia teoretyczne wskazują na położenie pasma pochodzącego od drgania rozciągającego C=O o 12 cm^{-1} wyższą dla formy **TC-d** względem formy **TC-u** (odpowiednio 1653 cm^{-1} vs. 1641 cm^{-1} , na podstawie obliczeń metodą B3LYP w bazie 6-311++G(3df, 3pd)). Natomiast dane na Rysunku 3.3A wykazują powstawanie dodatkowego pasma w podczerwieni, które można przypisać jedynie do **TC-u**. Prekursora, formy **TC-d**, nie obserwuje się najprawdopodobniej ze względu na jego małe stężenie. Świadczy o tym analiza ewolucji stężeń indywidualów na drodze fotoreakcji od **CF*** przez **TC-d** do **TC-u** (Rysunek 3.4):



Przyjmując, że znormalizowana suma stężeń indywidualów nie zmienia się w czasie, otrzymuje się:

$$[\text{CF}^*](t) + [\text{TC-d}](t) + [\text{TC-u}](t) = 1 \quad (14)$$

Wyniki symulacji (Rysunek 3.4A) obrazują przebieg stężenia **TC-d** zakładając, że czas życia **TC-d** jest krótszy od 1 ps, np. $\tau = 0,5$ ps. Wówczas amplituda sygnału związana z populacją **TC-d** jest niska. Zatem wnioskujemy, że bezpośrednia rejestracja tego sygnału w eksperymencie czasowo-rozdzielczym jest utrudniona. Jeśli założymy, że czas życia formy **TC-d** jest dłuższy, np. $\tau = 5$ ps (Rysunek 3.4B), wówczas jej chwilowe stężenie w próbce byłoby wyższe, co mogłoby ułatwić obserwację eksperymentalną.



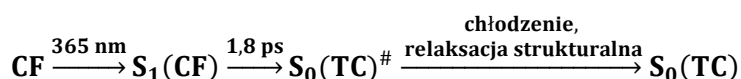
Rysunek 3.4 Wpływ hipotetycznego czasu życia **TC-d** na przebieg stężenia w czasie przy założeniu, że w chwili zero jest obecna tylko forma **CF***. Zakłada się, że czas życia **CF*** w stanie S_1 wynosi 1,8 ps, a czas życia formy **TC-d** wynosi (A) $\tau = 0,5$ ps lub (B) $\tau = 5$ ps.

Zmiana rozpuszczalnika na cykloheksan nieznacznie wpływa na stałe czasowe uzyskane w zakresie średniej podczerwieni (Tabela 3.2).

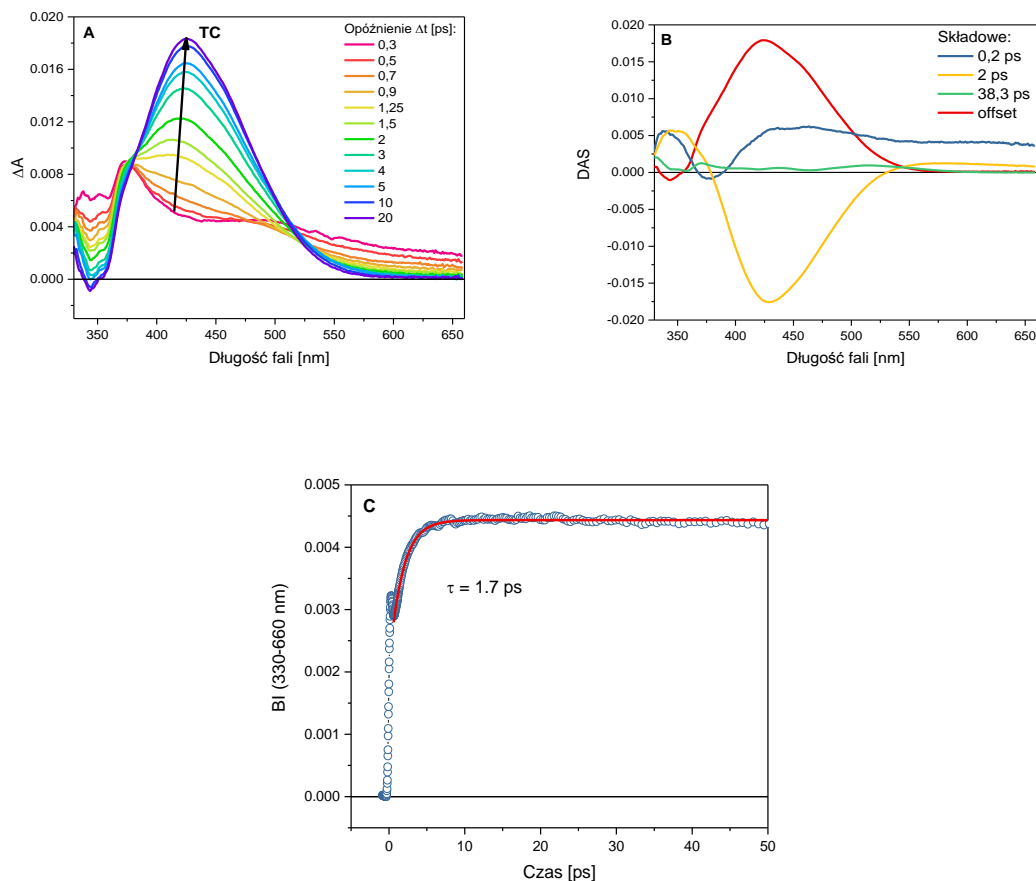
Tabela 3.2 Stałe czasowe otrzymane na podstawie kinetyk całki pasmowej BI liczonej w zakresie spektralnym od 1760 cm^{-1} do 1630 cm^{-1} w acetonitrylu- d_3 i cykloheksanie.

| Rozpuszczalnik | τ_1 , ps | τ_2 , ps |
|--------------------|---------------|---------------|
| acetonitryl- d_3 | 1,8 | 49 |
| cykloheksan | 1,1 | 23 |

Zatem wyłania się następujący schemat reakcji fotochromowej na podstawie wyników eksperymentalnych:



Potwierdzenie powyższego schematu można znaleźć również w wynikach przeprowadzonych eksperymentów absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis, które zostały przedstawione na Rysunku 3.5.

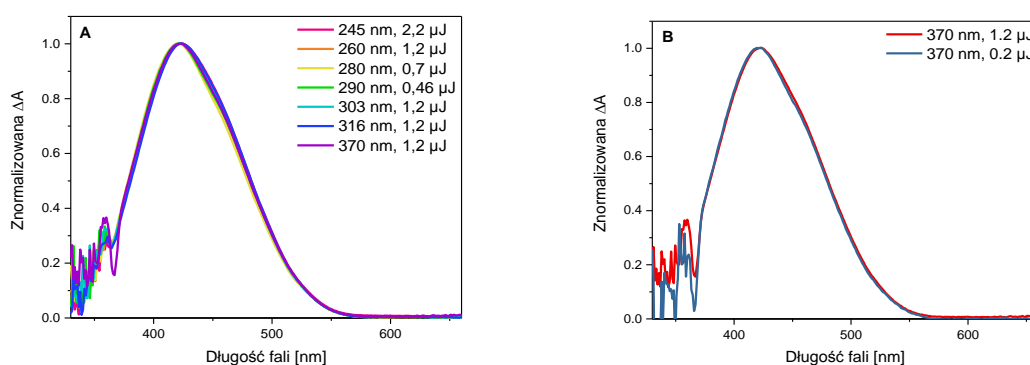


Rysunek 3.5 (A) Widma absorpcji przejściowej UV-vis dla **NP** w acetonitrylu ($c \approx 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l) zarejestrowane w oknie czasowym 0,3-20 ps po wzbudzeniu impulsem (250 fs FWHM) przy $\lambda_{wzb} = 270$ nm. (B) Widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi na podstawie analizy globalnej (model wieloeksponencjalny). (C) Kinetyka całki pasmowej BI liczonej w zakresie spektralnym 330-660 nm wraz z dopasowaniem funkcją wykładniczą.

Już dla opóźnienia 0,3 ps (Rysunek 3.5A) zarejestrowano szerokie dodatnie pasmo absorpcji przejściowej z maksimami przy 373 nm i 490 nm, które można przypisać do przejścia $S_1 \rightarrow S_n$ ($n > 1$) wzbudzonej formy zamkniętej **CF***. W zakresie 390-500 nm można się spodziewać udziału emisji wymuszonej (pasmo ujemne). W dłuższym oknie czasowym ($> 0,3$ ps) widoczne są dwa procesy: (1) na drodze konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ w **CF** powstaje populacja w stanie gorącym $S_0^\#(\mathbf{CF})$ oraz (2) na skutek otwarcia pierścienia piranowego tworzy się forma **TC** w elektronowym stanie gorącym $S_0^\#(\mathbf{TC})$. Analiza globalna (Rysunek 3.5B) ujawniła trzy stałe czasowe. Zgodnie z publikacją Herzog *et al.*,⁵¹ gdzie przedstawiono czasowo-rozdzielcze widma fluorescencji wyznaczone z zastosowaniem układu Kerra, zarówno najkrótszą składową (0,2 ps), jak i stałą czasową 2 ps można przyporządkować do zaniku populacji formy zamkniętej **CF** w stanie S_1 . Natomiast trzecia, najdłuższa składowa (38,3 ps), związana jest z procesami chłodzenia i relaksacji strukturalnej formy **TC** w stanie podstawowym S_0 . Należy zauważyć, że otrzymane wyniki absorpcji przejściowej na Rysunku 3.5A są bardzo podobne do wyników opublikowanych przez Herzog *et al.*⁵¹

Kinetyka całki pasmowej BI (330–660 nm) wykazała monoeksponencjalne narastanie ze stałą czasową $\tau = 1,7$ ps (Rysunek 3.5C), która się zgadza z wynikiem otrzymanym w zakresie średniej podczerwieni (Rysunek 3.3B), jak również z wynikami zaniku fluorescencji opisanymi w literaturze.⁵¹ Ta stała czasowa związana jest z czasem życia prekursora **CF*** w stanie wzbudzonym S_1 , jak i procesem tworzenia formy **TC**.

Zmiana warunków eksperymentalnych przy zastosowaniu innej długości fali wzbudzenia, jak i zmiana energii impulsu wzbudzającego nie wpływają na rejestrowany kształt widma absorpcji przejściowej dla **TC** (Rysunek 3.6) przy opóźnieniu 1 ns.



Rysunek 3.6 Znormalizowane widma absorpcji przejściowej UV-vis dla **TC** przy opóźnieniu 1 ns. Eksperyment realizowano dla **NP** w cykloheksanie przy (A) różnej długości fali wzbudzenia próbki oraz (B) różnej energii impulsu wzbudzającego.

Ciekawym zagadnieniem jest też zależność wydajności kwantowej reakcji fotochromowej od długości fali wzbudzenia λ_{wzb} . W tym celu w badaniach wykorzystano związek referencyjny, jakim jest benzofenon (**BP**). Im krótsza długość fali wzbudzenia **NP**, tym niższa jest wydajność kwantowa tworzenia formy **TC** (Rysunek 3.7, Tabela 3.3). Zależność ta była już obserwowana w literaturze (Gentili *et al.*).¹³⁶ Względna wydajność kwantowa reakcji fotochromowej została wyznaczona na podstawie wzoru:

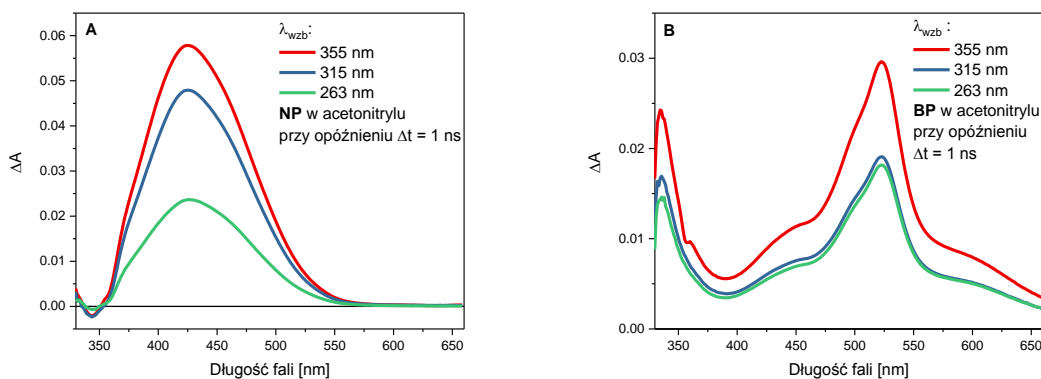
$$\phi = \frac{\Delta A_{425}(\text{TC})}{\Delta A_{522}(T_1 \text{ BP})} \cdot \frac{1 - 10^{-A(\lambda_{wzb}, \text{BP})}}{1 - 10^{-A(\lambda_{wzb}, \text{NP})}} \quad (15)$$

gdzie:

$\Delta A_{425}(\text{TC})$ to wartość ΔA w maksimum pasma absorpcji **TC** ($\lambda = 425$ nm);

$\Delta A_{522}(T_1 \text{ BP})$ jest wartością ΔA w maksimum pasma absorpcji benzofenonu **BP** w stanie trypletowym T_1 ($\lambda = 522$ nm) przy wzbudzeniu λ_{wzb} ;

$A(\lambda_{wzb}, \text{BP})$ i $A(\lambda_{wzb}, \text{NP})$ to wartości absorbancji przy długości fali wzbudzenia λ_{wzb} odpowiednio dla benzofenonu i naftopiranu.



Rysunek 3.7 Wpływ długości fali wzbudzenia na widma absorpcji przejściowej UV-vis dla **TC** w acetonitrylu (A) oraz **BP** w stanie T_1 w acetonitrylu (B).

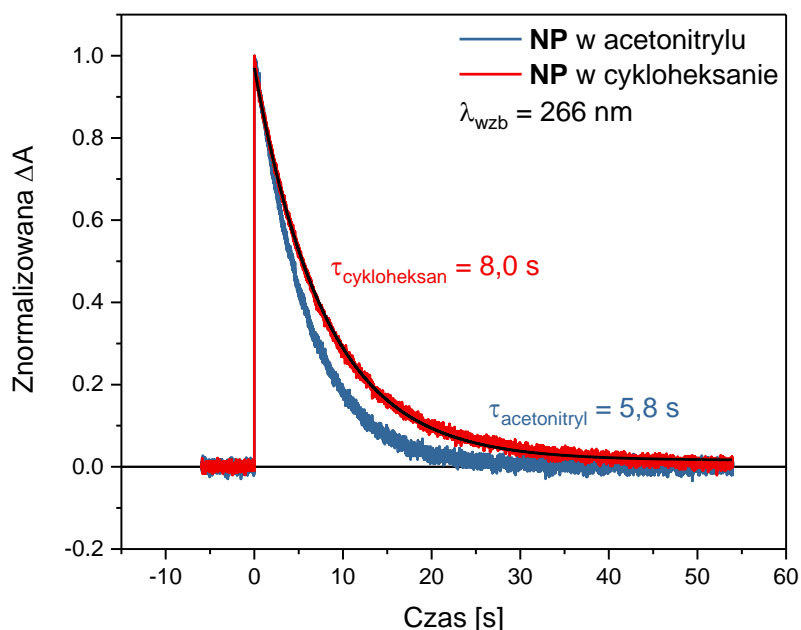
Tabela 3.3 Oszacowana względna wydajność Φ tworzenia populacji formy **TC** w zależności od długości fali wzbudzenia λ_{wzb} . $A(\lambda_{wzb})$ to wartości stacjonarnej absorpcji przy długości fali wzbudzenia. ΔA_{max} to wartość sygnału absorpcji przejściowej w maksimum pasma $S_0(\mathbf{TC})$ i $T_1(\mathbf{BP})$ w acetonitrylu.

| Związek | λ_{wzb} | $A(\lambda_{wzb})$ | ΔA_{max} | Φ |
|-----------|-----------------|--------------------|------------------|--------|
| NP | 355 | 0,65 | 0,0578 | 1,89 |
| BP | | 0,61 | 0,0296 | |
| NP | 315 | 0,92 | 0,0479 | 1,88 |
| BP | | 0,47 | 0,0191 | |
| NP | 263 | 0,84 | 0,0237 | 1,52 |
| BP | | 2,85 | 0,0182 | |

3.4. Zanik populacji **TC** powstałej na skutek wzbudzenia próbki impulsem laserowym

Zastosowanie nanosekundowej spektroskopii absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis dla **NP** w acetonitrylu przy wzbudzeniu $\lambda_{wzb} = 266$ nm (energia impulsu 1 mJ) pozwoliło wyznaczyć stałą czasową zaniku populacji formy barwnej **TC**. Wzbudzoną próbkę sondowano światłem lampy ksenonowej przy $\lambda_{sondy} = 450$ nm (na drodze wiązki sondującej umieszczono filtr interferencyjny 450 nm przed próbką). Analiza zarejestrowanej kinetyki absorpcji przejściowej (Rysunek 3.8) pozwoliła wyznaczyć czas zaniku populacji formy **TC**, który wynosi 5,8 s w acetonitrylu i 8,0 s w cykloheksanie ($T = 23^\circ\text{C}$). W oknie czasowym 40 s sygnał spada do zera, bez obecności żadnego resztkowego sygnału (offsetu) związanego z populacją **TT**. Zatem uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że przy wzbudzeniu nanosekundowym impulsem laserowym mechanizm reakcji fotochromowej jest wolny od długo żyjącej formy barwnej **TT**. Bardziej złożony przebieg reakcji fotochromowej zachodzi w warunkach stosowania ciągłego światła UV.

3.5 Tworzenie form TC i TT w warunkach ciągłego naświetlania próbki

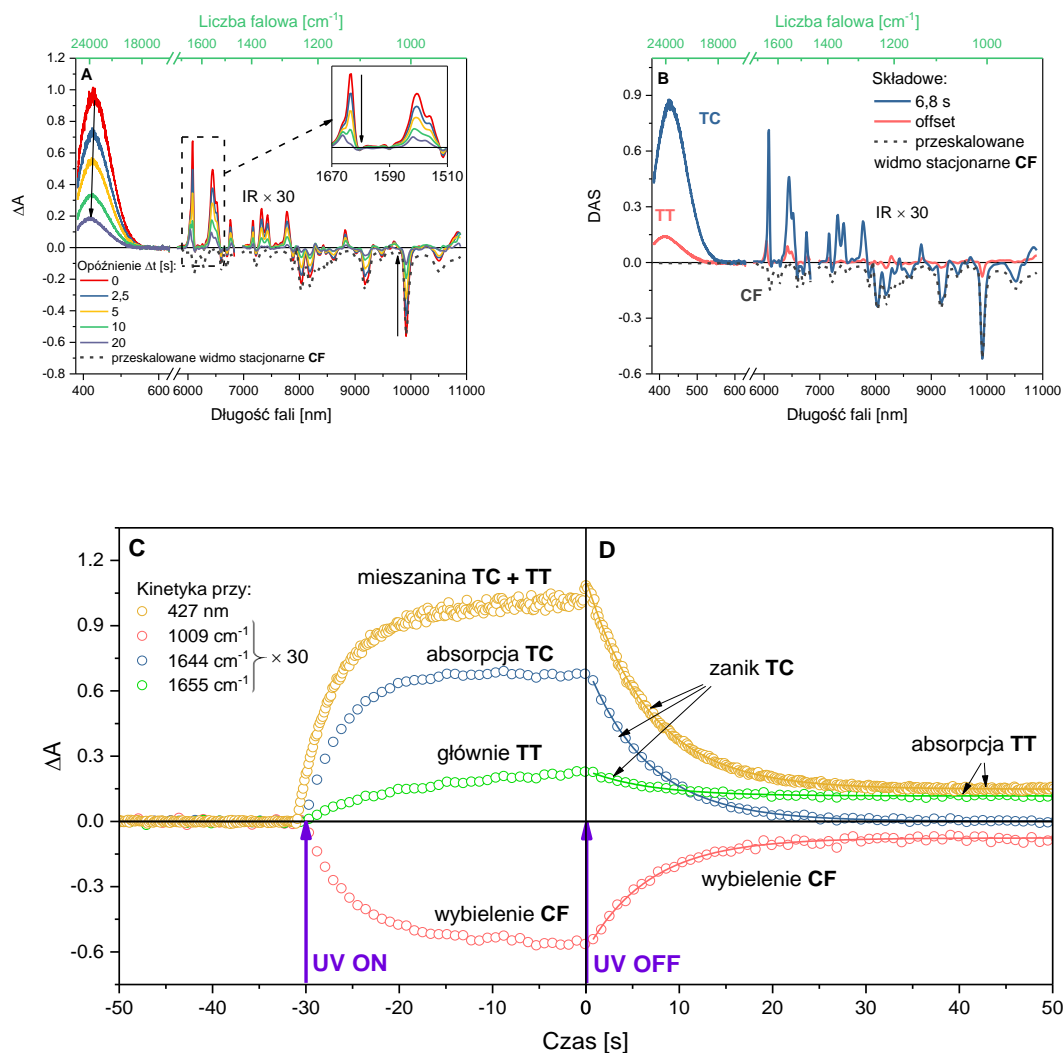


Rysunek 3.8 Znormalizowane kinetyki absorpcji przejściowej dla roztworu **NP** w acetonitrylu i cykloheksanie (stężenie obu próbek $c = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) zarejestrowane przy wzbudzeniu 266 nm i długości fali sondującej $\lambda_{\text{sondy}} = 450 \text{ nm}$. W dopasowaniach zastosowano funkcję eksponencjalną.

3.5. Tworzenie form TC i TT w warunkach ciągłego naświetlania próbki

Zmiana rodzaju światła UV wzbudzającego próbkę (impuls laserowy vs. ciągłe światło LED) ma istotne znaczenie dla przebiegu reakcji fotochromowej. W przypadku wzbudzenia impulsem laserowym obserwowano jedynie zanik populacji formy **TC**, natomiast w typowych warunkach naświetlania próbki światłem ciągłym UV obserwuje się dodatkowo formę **TT**.^{19, 37, 49, 134} Rysunek 3.9A przedstawia zarejestrowane zmiany absorpcji próbki na skutek włączenia światła UV LED (centralna długość fali $\lambda_{\text{cent}} = 365 \text{ nm}$).

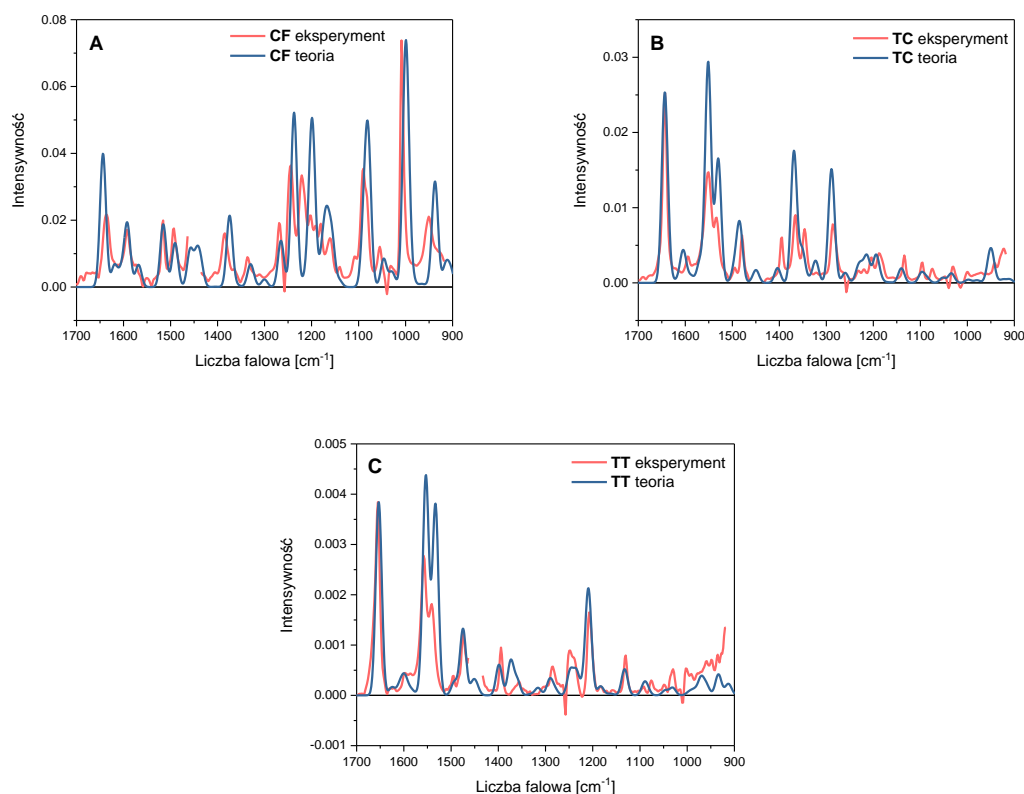
Spektrometr FT-IR został rozbudowany w celu rejestracji przebiegu reakcji fotochromowej jako zmiany w widmach absorpcji zarówno w średniej podczerwieni oraz w zakresie UV-vis (Rysunek 2.9). Maksima pasm absorpcji form **TC** i **TT** zarejestrowano odpowiednio przy 427 nm oraz 412 nm w cykloheksanie (Rysunek 3.9A). Spektralna bliskość położenia maksimum pasm absorpcji nie jest zaskakująca, geometrie form **TC** i **TT** różnią się jedynie obrotem wokół wiązania podwójnego $C_1=C_{14}$ (Schemat 3.1). Wyznaczone na drodze obliczeń teoretycznych metodą B3LYP siły oscylatora f dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ formy **TC** ($f = 0,6300$, Tabela 3.1) i **TT** ($f = 0,5870$) tłumaczą różnicę w wartościach współczynników ekstynkcji odpowiednio $\epsilon_{\text{max}} = 18\,100$ i $16\,900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.¹³³



Rysunek 3.9 (A) Naświetlenie UV (LED, 365 nm) roztworu **NP** w cykloheksanie ($c \approx 1,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l) tworzy populacje form barwnych **TC** i **TT**, jak i częściowo wybiela populację formy **CF**. Wybrane widma absorpcji przejściowej dotyczą opóźnień względem momentu wyłączenia światła UV. (B) Analiza globalna pozwala wyznaczyć widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi: 6,8 s i offset. Ocena udziału pasm wybielenia **CF** ułatwia dodanie przeskalowanego (czynnikiem $\times -0,25$) stacjonarnego widma absorpcji **CF** w cykloheksanie (widmo kropkowane). (C) Narastanie sygnałów na skutek włączenia światła UV. **TC** posiada pasma absorpcji przy 1644 cm^{-1} i 427 nm. Ujemny sygnał przy 1009 cm^{-1} związany jest wybieleniem populacji **CF**. (D) Przebieg kinetyk ΔA zarejestrowanych po wyłączeniu światła UV.¹³⁴

Charakterystyczne pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=O dla formy **TC** znajduje się przy 1644 cm^{-1} , z kolei dla **TT** jest ono nieco przesunięte i wypada przy 1655 cm^{-1} (Rysunek 3.9A). Wyniki te wykazują dobrą zgodność z przeprowadzonymi obliczeniami kwantowo-mechanicznymi wykonanymi na poziomie metody B3LYP w bazie 6-311++G(3df, 3pd), gdzie charakterystyczne liczby falowe dla drgań rozciągających C=O wynoszą 1641 cm^{-1} oraz 1655 cm^{-1} , odpowiednio dla formy **TC** i **TT** (Rysunek 3.10). Różnica w położeniu pasm pozwala zatem na jednoznaczną identyfikację form **TC** i **TT** w danych eksperymentalnych. Zmiana rozpuszczalnika nie wpływa na przesunięcia spektralne pasm związanych z drganiem rozciągającym grupy C=O (Tabela 3.4).

3.5 Tworzenie form TC i TT w warunkach ciągłego naświetlania próbki



Rysunek 3.10 Wyniki obliczeń teoretycznych porównano z danymi otrzymanymi eksperymentalnie metodą spektroskopii FT-IR dla CF, TC i TT w cykloheksanie.¹³⁴ Zrealizowano obliczenia kwantowo-mechaniczne dla zoptymalizowanych struktur: CF (A), TC (B) i TT (C) na poziomie metody B3LYP w bazie 6-311++G(3df,3pd) z modelem PCM w cykloheksanie. Przy konstrukcji teoretycznych widm w podczerwieni zastosowano splot z funkcją gaussowską ($\Delta\tilde{\nu} = 15 \text{ cm}^{-1}$ FWHM), a oś liczb falowych przeskalowano: 0,9795 (CF), 0,9852 (TC) i 0,9825 (TT).

Tabela 3.4 Spektralna pozycja drgań rozciągających C=O izomerów TC i TT na podstawie danych eksperymentalnych.

| Rozpuszczalnik | ν, cm^{-1} | |
|---------------------------|-----------------------|------|
| | TC | TT |
| cykloheksan | 1644 | 1655 |
| acetonitryl- d_3 | 1638 | 1647 |
| metanol | 1630 | 1641 |

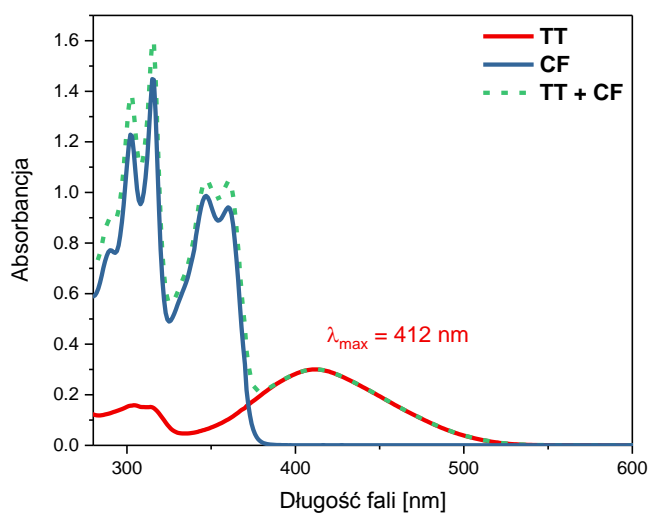
W chwili wyłączenia źródła światła UV (Rysunek 3.9C, moment oznaczony jako $t = 0 \text{ s}$) obserwowane sygnały związane są z: formami TC, TT i depopulacją formy CF. Na podstawie analizy globalnej populacja barwnej formy TC zanika ze stałą czasową 6,8 s, a populacja formy TT w znacznie dłuższej skali czasu. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi.^{19, 37, 49}

Dane zarejestrowane w oknie czasowym -30–0 s (przy ciągłym naświetlaniu UV) wykazały bardziej powolne narastanie pasma absorpcji formy TT przy 1655 cm^{-1} w porównaniu do pasma absorpcji formy TC przy 1644 cm^{-1} (Rysunek 3.9C). Wynik ten prawdopodobnie wskazuje na dwufotonową ścieżkę powstawania formy TT. W tym procesie tworzy się populacja formy TC na

skutek aktu absorpcji fotonu przez formę zamkniętą **CF**, a utworzona forma **TC** absorbuje kolejny foton i następuje proces fotoizomeryzacji **TC**→**TT**:



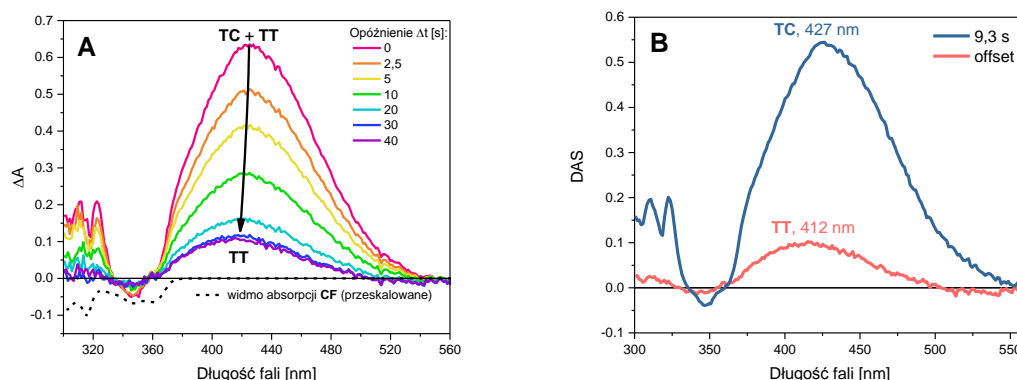
Analiza ujemnego pasma odpowiadającego depopulacji stanu S_0 formy zamkniętej (**CF**) przy 1009 cm^{-1} jest bardzo cenna (Rysunek 3.9D). Po pierwsze, początkowy sygnał wybielenia ($t = 0 \text{ s}$) wskazuje, że 25 % populacji **CF** uległo wybieleniu (sygnał ten jest czterokrotnie mniejszy w stosunku do poziomu absorpcji próbki przy 1009 cm^{-1} przed eksperymentem czasowo-rozdzielczym). Po drugie, analiza przebiegu sygnału przy 1009 cm^{-1} w oknie czasowym 0 – 50 s pozwala ocenić wzajemny udział stężeniowy **TC** : **TT** jako 5 : 1 na podstawie relacji amplitudy sygnału zanikającego (**TC**) do sygnału resztkowego (**TT**). Zatem analiza wyników FT-IR pokazuje, że jedynie 5 % populacji formy **CF** przereagowało do populacji **TT**. Ta informacja jest przydatna do analizy widm absorpcji przejściowej UV-vis w zakresie spektralnym poniżej 400 nm, ponieważ można wyznaczyć „czyste” widmo formy **TT** bez udziału populacji formy **CF** (Rysunek 3.11).



Rysunek 3.11 Wyznaczone widmo absorpcji **TT** (linia czerwona) w cykloheksanie wolne od udziału populacji formy **CF**.

W celu rozszerzenia zakresu spektralnego o długości fali światła UV, przeprowadzono również eksperyment z wykorzystaniem lampy ksenonowej jako światła sondującego (Rysunek 3.12).

3.5 Tworzenie form TC i TT w warunkach ciągłego naświetlania próbki



Rysunek 3.12 (A) Widma absorpcji przejściowej po wyłączeniu UV (LED, $\lambda_{wzb} = 365 \text{ nm}$) dla roztworu **NP** w cykloheksanie ($c \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$). (B) DAS – widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi na podstawie analizy globalnej (model jednowykładniczy) z dwiema charakterystycznymi składowymi: 9,3 s (czas życia formy **TC**) oraz offset (długo żyjąca forma **TT**). Widma DAS formy **TC** i **TT** zawierają ujemny wkład formy **CF**.¹³⁵

Położenie maksimum pasm absorpcji formy **TC** i **TT** zgadza się z danymi na Rysunku 3.9B. Warte uwagi jest ujemne pasmo przy 345 nm (Rysunek 3.12A), odpowiadające depopulacji formy **CF** w stanie podstawowym S_0 , wyraźnie wskazujące na wysoką wartość współczynnika ekstynkcji $\epsilon_{CF}(345 \text{ nm})$, tzn. zachodzi zależność $\epsilon_{CF} \cdot [CF_{wyb}] > \epsilon_{TC} \cdot [TC] + \epsilon_{TT} \cdot [TT]$. Wyznaczona na drodze analizy globalnej stała czasowa równa 9,3 s odpowiada czasowi życia formy **TC**, a wydłużenie z 6,8 s (Rysunek 3.9B) do 9,3 s wynika z nieco niższej temperatury ($T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$) próbki. Rzeczywiście dla procesu termicznego **TC**→**CF** można oczekiwać wpływu temperatury na czas życia τ formy **TC** wedle zależności Arrheniusa:

$$k = \frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

gdzie:

k oznacza stałą szybkości reakcji [s^{-1}], τ to stała czasowa [s], A – współczynnik proporcjonalności, E_a to energia aktywacji procesu relaksacyjnego [J/mol], $R = 8,314$ jest stałą gazową [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$], a T to temperatura bezwzględna [K].

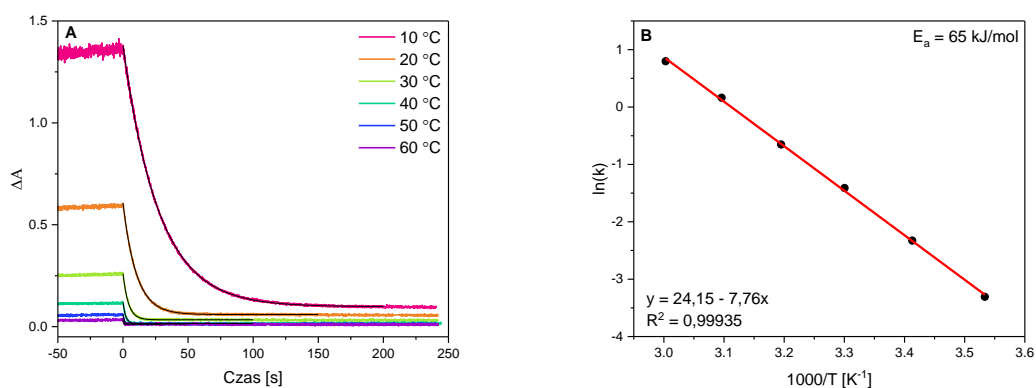
Równanie (16) można zlinearyzować i zapisać w postaci równania prostej $y = ax + b$:

$$\ln(k) = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (17)$$

Poprzez graficzne przedstawienie zależności $\ln(k)$ względem odwrotności temperatury $1/T$ można wyznaczyć współczynnik nachylenia prostej, który odpowiada $-\frac{E_a}{R}$. W ten sposób można wyznaczyć wartość E_a .

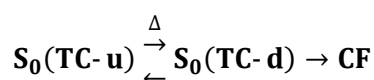
Według dostępnej literatury, wyznaczone energie aktywacji E_a dla termicznego zaniku **TC**→**CF** w metylocykloheksanie wynoszą: $60 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ i 76 kJ/mol .^{19, 49} Na podstawie

przeprowadzonych przez nas badań w funkcji temperatury w zakresie 10–60 °C w cykloheksanie przy wzbudzeniu $\lambda_{wzb} = 365$ nm wyznaczono wartość energii aktywacji $E_a = 65$ kJ/mol (Rysunek 3.13), która jest zbliżona do wyżej wymienionych wartości literaturowych. Stabilność termiczna formy **TT**, która przejawia się długim czasem życia (12 h przy 23°C, Rysunek 3.25), wynika z dużej bariery energetycznej (ok. 1,2 eV, Schemat 3.2).¹³⁴ Tak duża bariera bierze się z konieczności rotacji wokół podwójnego wiązania $C_{14}=C_1$ (Rysunek 3.22), niezbędnej do utworzenia formy **TC**, która następnie izomeryzuje w procesie termicznym do formy **CF**.

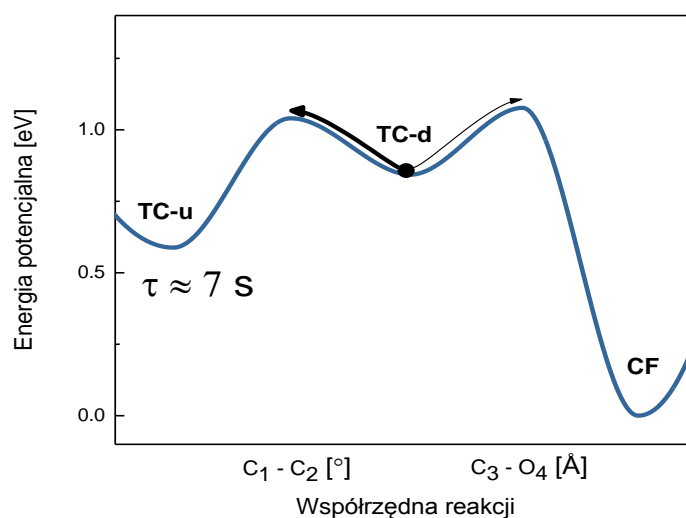


Rysunek 3.13 (A) Kinetyki absorpcji przejściowej dla **NP** w cykloheksanie sondowane przy $\lambda = 420$ nm ($\lambda_{wzb} = 365$ nm). (B) Wykres Arrheniusa dla szybkości zaniku termicznego **TC**→**CF** względem odwrotności temperatury.

Na podstawie obliczeń teoretycznych przeprowadzonych przez dr. hab. M. F. Rode możliwe jest przedstawienie profilu energetycznego związanego z procesem termicznym **TC**→**CF** (Schemat 3.3). Warto zaznaczyć podobieństwo z wynikami przedstawionymi na Schemacie 3.2, przy czym proces ten przebiega następująco:

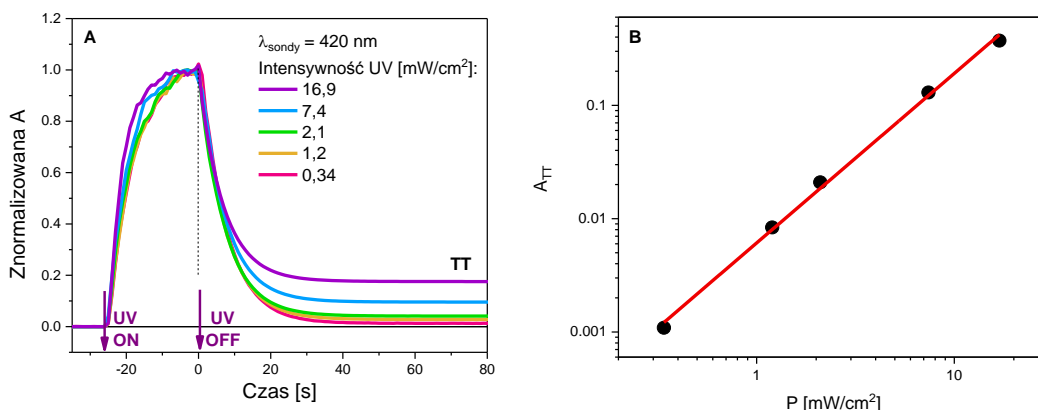


Ważnym parametrem w przypadku rozpatrywanego procesu termicznego jest wysokość barier energetycznych oddzielających izomer **TC-d** od form **TC-u** i **CF**. Początkowo reakcja termiczna dla **TC-u** przebiega na skutek obrotu wokół wiązania pojedynczego C_1-C_2 i przejścia nad barierą energetyczną (+ 0.452 eV). Tworzy się forma **TC-d**, która charakteryzuje się płytkim minimum energetycznym. Forma ta może obrać jedną z dwóch ścieżek: izomeryzuje z powrotem do **TC-u**, pokonując barierę + 0.196 eV lub tworzy formę **CF** na skutek skrócenia długości wiązania C_3-O_4 (Schemat 3.3). Drugi wymieniony proces wymaga pokonania większej bariery energetycznej (+ 0.233 eV), zatem z większym prawdopodobieństwem zachodzi proces **TC-d**→**TC-u**, co wydłuża eksperymentalnie mierzony czas życia formy **TC-u**.



Schemat 3.3 Profil energetyczny otrzymany na podstawie obliczeń teoretycznych dla procesu termicznego $TC-u \rightleftharpoons TC-d \rightarrow CF$.¹³⁷

W celu wyjaśnienia procesu tworzenia formy **TT** w reakcji fotochromowej zrealizowano również badania wpływu natężenia światła UV na powstawanie tejże formy. Populację formy **TT** rejestrowano jako resztkowy sygnał absorpcji przy $\lambda = 420$ nm w oknie czasowym 60 – 80 s (Rysunek 3.14A). Zaobserwowano, że jeśli na etapie fotolizy **NP** zastosuje się światło UV LED o słabym natężeniu, to stężeniowy udział formy **TT** staje się wyjątkowo słaby w porównaniu do formy **TC**. W warunkach wyższej intensywności światła UV względny udział populacji **TT** jest wyższy. Rysunek 3.14B przedstawia zależność sygnału absorpcji formy **TT** od intensywności światła UV. Współczynnik nachylenia dopasowanej prostej wynosi 1,54 co jest bliskie wartości 2 i pozwala wnioskować, że forma **TT** jest generowana w procesie dwufotonowym. Wniosek ten jest uzupełnieniem powyższej analizy narastania sygnałów w zakresie podczerwieni (po włączeniu UV tworzenie populacji **TT** jest opóźnione względem wzrostu populacji **TC**, Rysunek 3.9D). Tabela 3.5 zawierająca wartości współczynnika nachylenia prostej w eksperymentach z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników lub niższej temperatury wykazuje brak wpływu parametrów rozpuszczalnika (lepkość, polarność) albo temperatury na powstawanie formy **TT**.

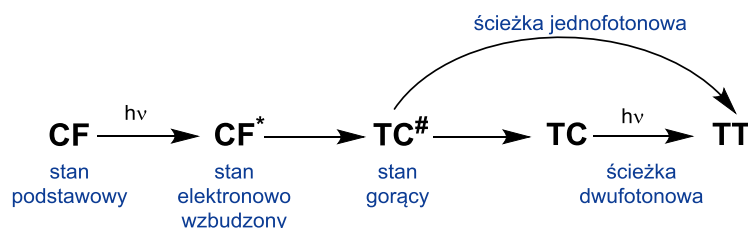


Rysunek 3.14 (A) Znormalizowane kinetyki absorpcji przejściowej dla roztworu **NP** w cykloheksanie ($c = 3,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) z mieszaniem, czas ekspozycji na światło UV (LED, $\lambda_{wzb} = 365$ nm, $T = 22$ °C) wynosi 25 s. Eksperyment przeprowadzono dla różnych intensywności światła UV. (B) Absorbancja populacji formy **TT** w zależności od intensywności światła UV. Przy dopasowaniu funkcji liniowej do danych współczynnik nachylenia prostej wynosi 1,54.¹³⁴

Tabela 3.5 Wartości współczynnika nachylenia prostej wyznaczonego analogicznie do Rysunku 3.14B dla **NP** w różnych rozpuszczalnikach. Dokładność wyznaczenia współczynnika nachylenia +/- 5 %.

| Rozpuszczalnik, temperatura | Współczynnik nachylenia |
|-----------------------------|-------------------------|
| cykloheksan, 22 °C | 1,54 |
| cykloheksan, 10 °C | 1,45 |
| metanol, 22 °C | 1,52 |
| acetonitryl, 22 °C | 1,54 |

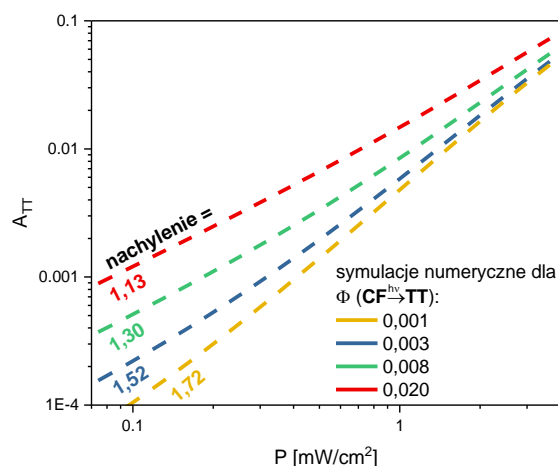
W procesie „czysto” dwufotonowym spodziewana wartość współczynnika nachylenia prostej powinna być bliska wartości 2. W przypadku procesu jednofotonowego oczekiwana wartość ta jest bliska jedności. Jaki jest powód, że w eksperymentach uzyskano wartość ok. 1,5? Tę rozbieżność można wytłumaczyć niewielkim udziałem reakcji jednofotonowej zachodzącej równoległe do głównej ścieżki, tzn. dwufotonowego procesu powstawania formy **TT** (Schemat 3.4).



Schemat 3.4 Dwufotonowa i jednofotonowa ścieżka powstawania formy **TT**.

Udział reakcji jednofotonowej **CF**→**TT** jest zaskakujący, ponieważ wymagane jest nie tylko otwarcie pierścienia piranowego, ale konieczne są również znaczne zmiany w geometrii cząsteczki prowadzące do utworzenia formy **TT**. Z drugiej strony, należy zauważyć, że na skutek otwarcia pierścienia piranowego generowana jest forma **TC** w oscylacyjnym stanie wzbudzonego. Ten nadmiar energii oscylacyjnej może ułatwić cząsteczce **TC** pokonać wysoką barierę energetyczną

konieczną dla izomeryzacji **TC**→**TT**. Na podstawie symulacji numerycznych, przeprowadzonych przez mgra Stanisława Nizińskiego w oparciu o właściwości fotofizyczne **NP**, po raz pierwszy określono wydajność kwantową tworzenia formy **TT** na ścieżce jednofotonowej.¹³⁴ Wartość wynosząca zaledwie 0,003 wyjaśnia współczynnik nachylenia prostej wynoszący ok. 1,5 zgodnie z Rysunkiem 3.15.

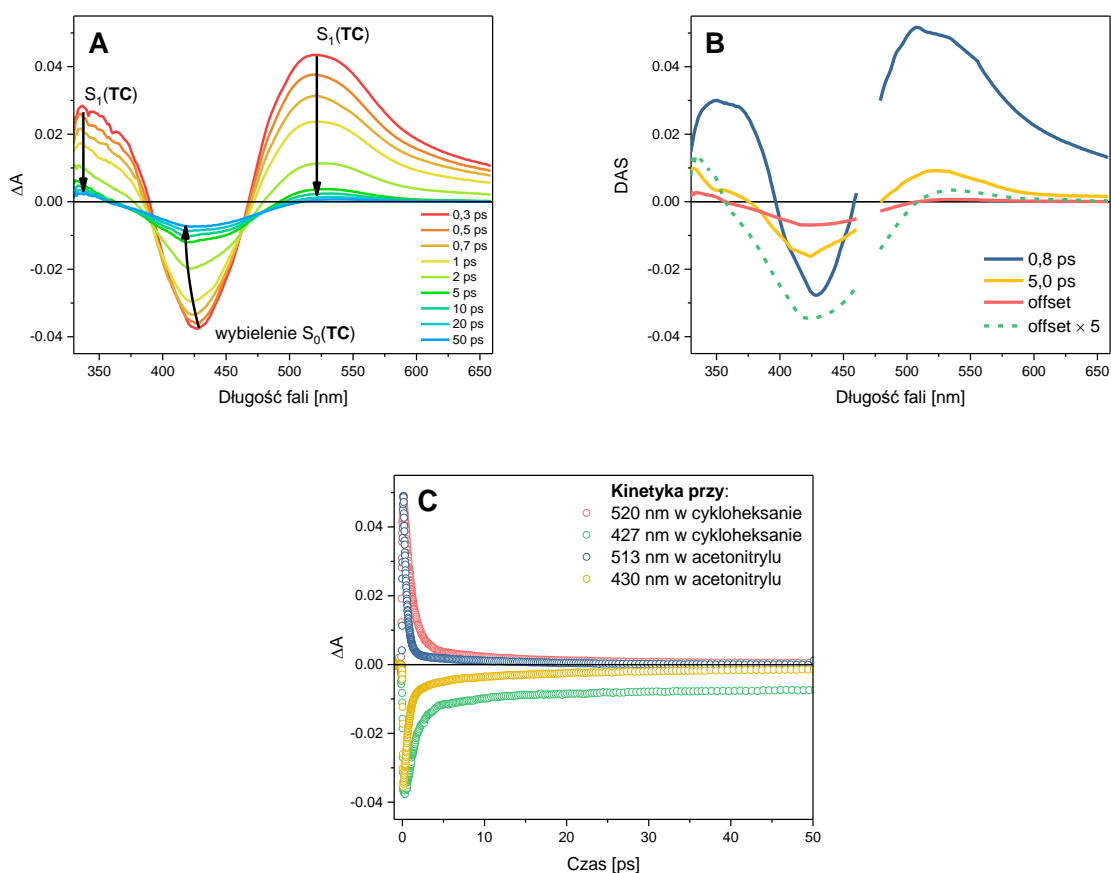


Rysunek 3.15 Wyniki symulacji numerycznych dla formy **TT** dla przyjętych różnych wartości wydajności kwantowych Φ procesu jednofotonowego $CF \xrightarrow{h\nu} TT$.¹³⁴

Ponieważ w warunkach ciągłego naświetlania światłem UV reakcja fotochromowa wykazuje charakter dwufotonowy z udziałem formy **TC**, warto przedstawić szczegółowy opis właściwości fotofizycznych izomeru **TC**.

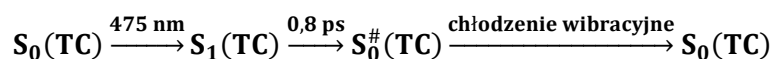
3.6. Właściwości fotofizyczne formy TC

W warunkach ciągłego naświetlania LED ($\lambda_{wzb} = 365$ nm) roztworu **NP** w cykloheksanie można osiągnąć stan stacjonarny (PSS), w którym stężenia form **CF**, **TC** i **TT** nie ulegają zmianie (Rysunek 3.9C). Dla próbki w stanie PSS można zrealizować eksperyment z wykorzystaniem femtosekundowej absorpcji przejściowej. Rysunek 3.16 prezentuje wyniki otrzymane w eksperymencie absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis w skali pikosekund przy wzbudzeniu impulsem laserowym ($\lambda_{wzb} = 475$ nm). Dokonano wyboru długości fali wzbudzenia (475 nm) w taki sposób, aby selektywnie wzbudzić formę **TC** (przejście elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*), Tabela 3.1). Warto zauważyć, że w tych warunkach wzbudzenie populacji formy **TT** jest nieznaczne ze względu na stosunkowo niską wartość współczynnika ekstynkcji $\epsilon_{TT}(475$ nm) oraz około pięciokrotnie niższe stężenie **TT** w porównaniu do populacji **TC**.



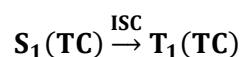
Rysunek 3.16 (A) Widma absorpcji przejściowej UV-vis zarejestrowane w oknie czasowym 0,3-50 ps po wzbudzeniu populacji **TC** ($c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $T = 22$ °C) w cykloheksanie impulsem laserowym ($\lambda_{\text{wzb}} = 475$ nm, 180 fs FWHM). (B) Wyznaczone widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi. (C) Kinetyki otrzymane w maksimum pasma absorpcji stanu wzbudzonego S_1 i w maksimum pasma depopulacji stanu podstawowego S_0 formy **TC** w dwóch rozpuszczalnikach: cykloheksanie i acetonitrylu.¹³⁵

Rysunek 3.16A przedstawia dla wczesnych opóźnień dodatnie pasmo absorpcji formy **TC** w stanie S_1 z maksimami przy 330 nm i 520 nm. Pasma te ulegają bardzo szybkiemu zanikowi spowodowanemu głównie przez konwersję wewnętrzną $S_1 \rightarrow S_0$, co skutkuje odbudową populacji **TC**. Świadczy o tym zanik ujemnego pasma z maksimum przy 427 nm, które związane jest z pasmem depopulacji formy **TC** w stanie S_0 . Ta eksperymentalnie obserwowana szybka i wydajna ścieżka odbudowy populacji **TC** w stanie podstawowym S_0 spowodowana jest obecnością punktu przecięcia stożkowego (ang. *conical intersection*, CI) pomiędzy powierzchniami energii potencjalnej stanu S_1 i S_0 formy **TC** wedle zaawansowanych obliczeń teoretycznych.¹³⁴ Skutkuje to krótkim czasem życia formy **TC** w stanie wzbudzonym S_1 ($\tau_{S_1} = 0,8$ ps w cykloheksanie).

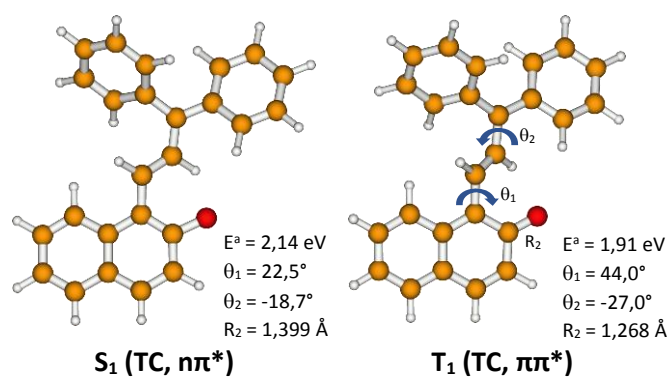


Analiza globalna danych ujawniła obecność drugiej, dłuższej składowej (5 ps, Rysunek 3.16B), którą można przypisać chłodzeniu oscylacyjnemu powstającej „gorącej” formie **TC** w stanie

S_0 na skutek konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0^\#$. Dodatkowo pasmo przy 330 nm i 520 nm (tzw. offset) zostało przeskalowane ($\times 5$) w celu lepszej wizualizacji danych. Przypisać je można do populacji T_1 (przejście elektronowe $T_1(\text{TC}) \rightarrow T_n$). Forma **TC** we wzbudzonym stanie trypletowym T_1 powstaje w wyniku przejścia międzysystemowego (ang. *intersystem crossing*, ISC).



Proces ten powinien być efektywny ze względu na obliczoną małą różnicę energetyczną (0,05 eV)¹³⁵ między poziomem stanu trypletowego T_1 a poziomem stanu singletowego S_1 . Mimo podobieństwa geometrii w obu stanach, zauważalne są różnice w kątach dwuściennych θ_1 i θ_2 oraz długości wiązania C=O (Rysunek 3.17).

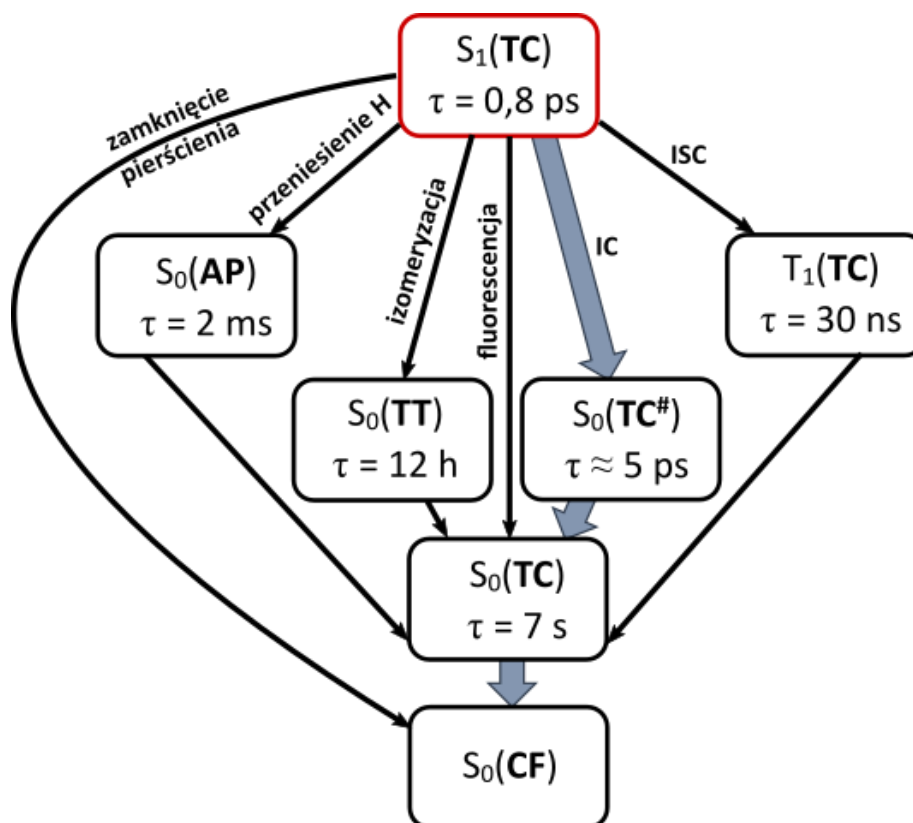


Rysunek 3.17 Geometrie formy **TC** w singletowym stanie wzbudzonym S_1 (po lewej) i wzbudzonym stanie trypletowym T_1 (po prawej) zoptymalizowane na poziomie metody ADC(2) w bazie cc-pVDZ (E^a opisuje energię adiabatyczną, a R_2 dotyczy długości wiązania C_3-O_4).¹³⁵ Obliczenia wykonał dr hab. M. F. Rode.¹³⁵

Przy opóźnieniu 50 ps (Rysunek 3.16A) pasmo ujemne jest wciąż obserwowane, zatem oprócz głównej ścieżki konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ mogą istnieć też dodatkowe kanały dezaktywacji **TC** w stanie S_1 , zgodnie z literaturowym stanem wiedzy opartym głównie na badaniach NMR.³⁸ Należy również wziąć pod uwagę: fotoindukowaną reakcję zamknięcia pierścienia, fotoizomeryzację **TC**→**TT** (omawiana w podrozdziale 3.5) oraz fotoenolizację (Rysunek 3.18).

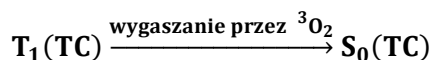
Zaobserwowano duży wpływ polarności rozpuszczalnika na czas życia formy **TC** w stanie wzbudzonym S_1 . Rysunek 3.16C przedstawia kinetyki wyznaczone dla maksimum pasma absorpcji formy **TC** w stanie S_1 w dwóch rozpuszczalnikach: polarnym i niepolarnym. Czas życia τ_{S_1} ulega skróceniu do około 0,35 ps w rozpuszczalniku polarnym, takim jak acetonitryl w wyniku przyśpieszenia procesu konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$. Pozostałe pasmo wybielenia populacji **TC** w stanie S_0 dla opóźnienia 50 ps jest znacząco mniejsze w acetonitrylu w porównaniu do cykloheksanu. Ze względu na dominującą konwersję wewnętrzną $S_1 \rightarrow S_0$ w polarnym rozpuszczalniku oczekuje się zmniejszenia wydajności kwantowych innych konkurencyjnych

kanałów dezaktywacji stanu S_1 , jak np. proces fotoizomeryzacji $TC \rightarrow TT$. Przy ciągłym naświetlaniu próbki **NP** wiązką światła z zakresu UV i monitorowaniu zmian zachodzących w zakresie UV-vis przy użyciu światła sondującego z lampy ksenonowej, zaobserwowaliśmy o 25 % mniej wydajne tworzenie formy **TT** w acetonitrylu w porównaniu do cykloheksanu.



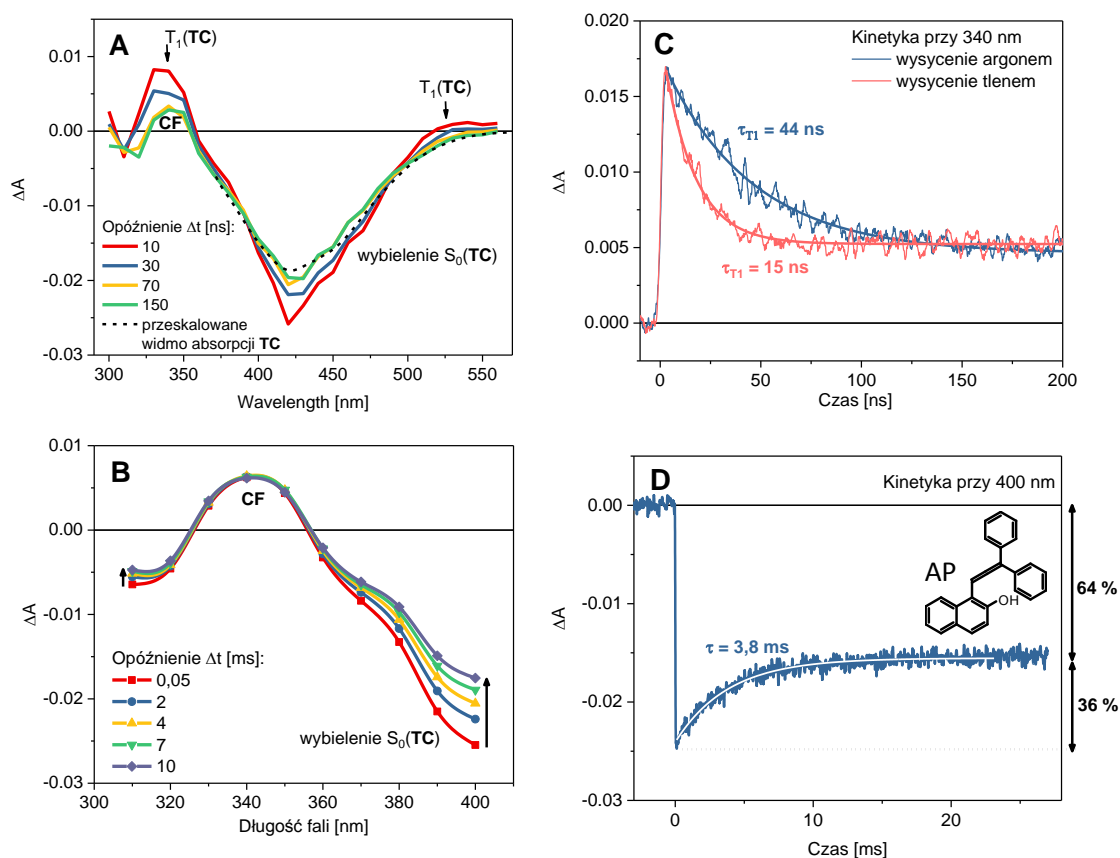
Rysunek 3.18 Kanały dezaktywacji formy **TC** w stanie elektronowo wzbudzonym S_1 prowadzą do: fotoenolizacji, formy zamkniętej **CF**, izomeru **TT**, fluorescencji, formy **TC** w stanie „gorącym” utworzonej na drodze konwersji wewnętrznej **IC** (główny kanał) oraz przejścia międzysystemowego $S_1 \rightarrow T_1$. Stałe czasowe wyznaczone dla próbki **NP** w cykloheksanie w temperaturze pokojowej.¹³⁵

W celu wyjaśnienia dodatkiego pasma przy 520 nm dla opóźnień ok. 50 ps (Rysunek 3.16A) przeprowadzono eksperyment fotolizy błyskowej z wykorzystaniem impulsu laserowego o czasie trwania ok. 5 ns (FWHM) i długością fali wzbudzenia $\lambda_{wzb} = 475$ nm. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rysunku 3.19. To dodatnie pasmo przy 520 nm jest wyraźnie widoczne dla opóźnienia 10 ns od momentu wzbudzenia próbki impulsem laserowym. Na Rysunku 3.19A można zaobserwować także silne dodatnie pasmo z maksimum przy 340 nm, które zanika z taką samą stałą czasową, jak pasmo przy 520 nm. Te pasma mogą zostać przypisane do formy **TC** we wzbudzonym stanie trypletowym, czyli absorpcji $T_1(TC) \rightarrow T_n$. Ponadto zaobserwowaliśmy skrócenie stałej czasowej w warunkach tlenowych ($\tau = 15$ ns) w porównaniu do warunków beztlenowych (44 ns, próbka wysycona argonem, Rysunek 3.19C). Za skrócenie czasu życia formy **TC** w stanie T_1 ($\tau = 15$ ns) odpowiada jego wygaszanie przez tlen cząsteczkowy:



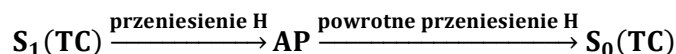
Czas życia trypletu (44 ns w warunkach beztlenowych) wydawać się może niezwykle krótki,¹³⁸ ale strukturalnie zbliżony cykloheksanon wedle danych literaturowych również wykazuje bardzo krótki czas życia T_1 (40 ns).¹³⁹

Zanik absorpcji populacji TC w stanie trypletowym (opóźnienie $\Delta t = 70$ ns, Rysunek 3.19A) odsonił obecność dodatniego pasma przy 350 nm, które można przypisać populacji formy CF powstającej w fotoreakcji. Prekursorem formy CF przypuszczalnie jest $S_1(TC)$, a nie $T_1(TC)$.

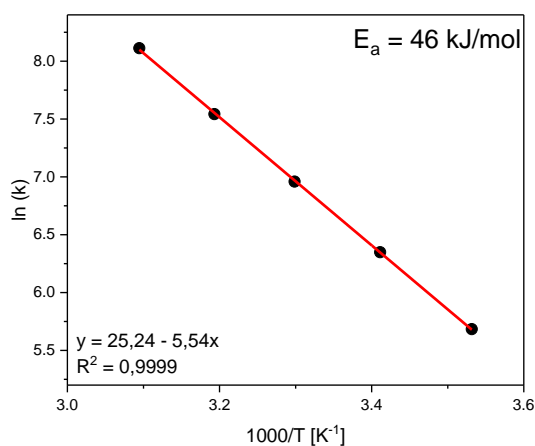


Rysunek 3.19 (A) Widma absorpcji przejściowej UV-vis zarejestrowane w oknie czasowym 10-150 ns oraz (B) 0,05-10 ms po wzbudzeniu TC w cykloheksanie ($c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $T = 10$ °C) impulsem laserowym ($\lambda_{wzb} = 475$ nm) w warunkach beztlenowych. Kinytyki otrzymane przy 340 nm przedstawiające (C) zanik formy TC w stanie trypletowym T_1 oraz (D) odbudowę populacji TC w stanie podstawowym S_0 na skutek zaniku populacji formy AP. Eksperyment realizowano dla roztworu NP w stanie fotostacjonarnym (PSS), tzn. w warunkach ciągłego naświetlania UV (LED, $\lambda_{wzb} = 365$ nm).¹³⁵

Niskotemperaturowe ($T = 228$ K) badania NMR przeprowadzone przez Delbaere *et al.* wskazują na tworzenie się formy, *o*-allenilo-naftolowej AP, powstającej na skutek fotowzbudzenia TC.³⁸ Obliczenia teoretyczne dra hab. M. Rode wskazują na tworzenie formy AP poprzez przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym S_1 formy TC.¹³⁴



Doniesienia literaturowe dla pochodnych **NP** wskazują, że **AP** może wykazywać absorpcję w zakresie poniżej 400 nm.¹⁴⁰ Niestety dodatniego pasma absorpcji, które można przypisać bezpośrednio do formy **AP** nie udało się nam zarejestrować w zakresie 310-400 nm. Rysunek 3.19B przedstawia ewolucję widm absorpcji przejściowej w skali milisekund. Kinetyka przy 400 nm (Rysunek 3.19D) przedstawia zanik wybielenia stanu podstawowego S_0 formy **TC** prawdopodobnie na skutek procesu **AP**→**TC**, w którym to następuje powrotne przeniesienie protonu. W oknie czasowym 0,05 – 25 ms około 36 % wybielonej populacji **TC** jest odbudowane na drodze reakcji **AP**→**TC**. Charakterystyczna dla tego procesu stała czasowa τ jest wrażliwa na temperaturę, gdyż przy 10 °C wynosi 3,8 ms, z kolei przy 50 °C jedynie 0,3 ms. Z wykresu Arrheniusa (zależność logarytmu naturalnego ze stałej szybkości reakcji od odwrotności temperatury, Rysunek 3.20) wyznaczono energię aktywacji równą 46 kJ/mol.

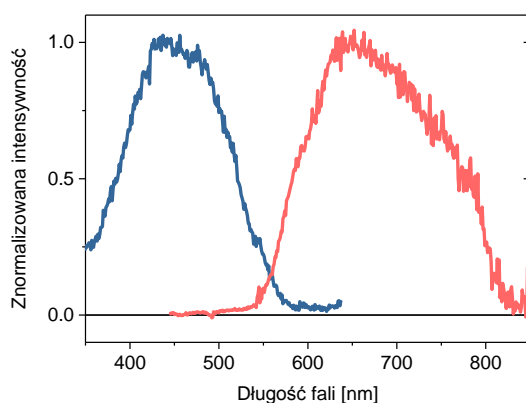


Rysunek 3.20 Wykres Arrheniusa dla szybkości odbudowy populacji $S_0(\mathbf{TC})$ na skutek zaniku **AP** w cykloheksanie dla długości fali sondującej $\lambda_{\text{sondy}} = 390 \text{ nm}$ po wzbudzeniu **TC** przy $\lambda_{\text{wzb}} = 475 \text{ nm}$.

Dodatkowo należy podkreślić obecność ujemnego sygnału - depopulacji **TC** w skali czasu dziesiątek milisekund (Rysunek 3.19D), co najprawdopodobniej jest skutkiem fotoizomeryzacji **TC**→**TT**.

Jeszcze jednym procesem dezaktywacji stanu wzbudzonego S_1 formy **TC**, który należy rozważyć jest fluorescencja S_1 → S_0 . Rysunek 3.21 przedstawia widma fluorescencji zarejestrowane dla formy **TC** przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{wzb}} = 430 \text{ nm}$ w metylocykloheksanie w stanie szklistym (77 K). Maksimum pasma emisji przypada na około 650 nm. Widmo wzbudzenia fluorescencji formy **TC** zgadza się z widmem absorpcji stacjonarnej tej formy (Rysunek 3.12B).

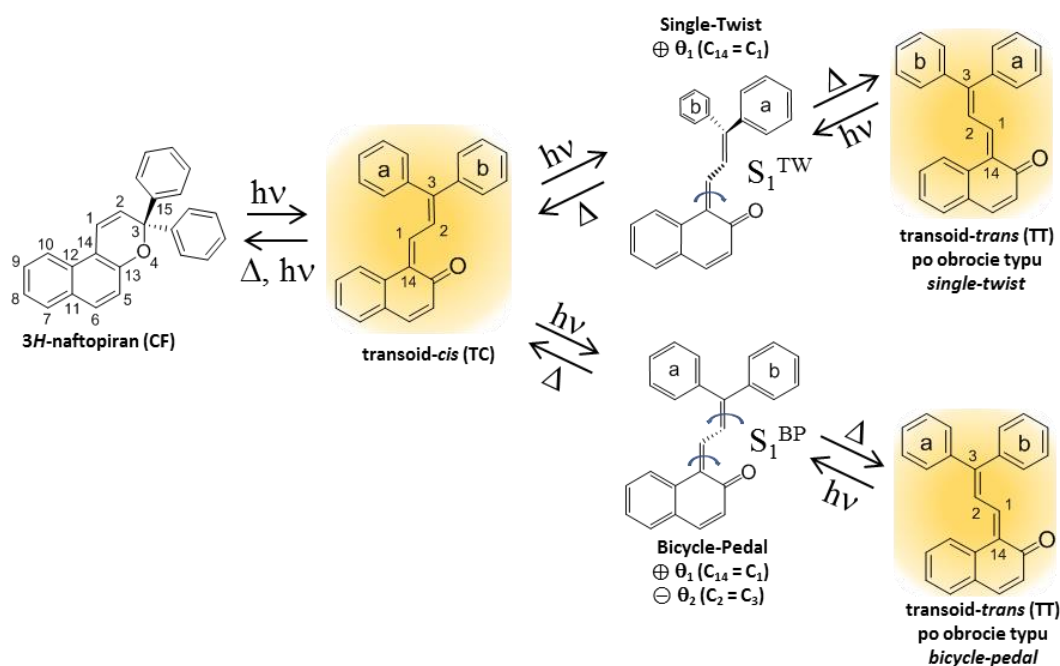
3.7 Model teoretyczny mechanizmu fotoizomeryzacji TCTT



Rysunek 3.21 Znormalizowane widmo fluorescencji (czerwona linia) formy **TC** w szklistym metylocykloheksanie ($T = 77\text{ K}$) przy wzbudzeniu $\lambda_{wzb} = 430\text{ nm}$. Widmo wzbudzenia fluorescencji (niebieska linia) zarejestrowano przy $\lambda_f = 650\text{ nm}$.¹³⁴

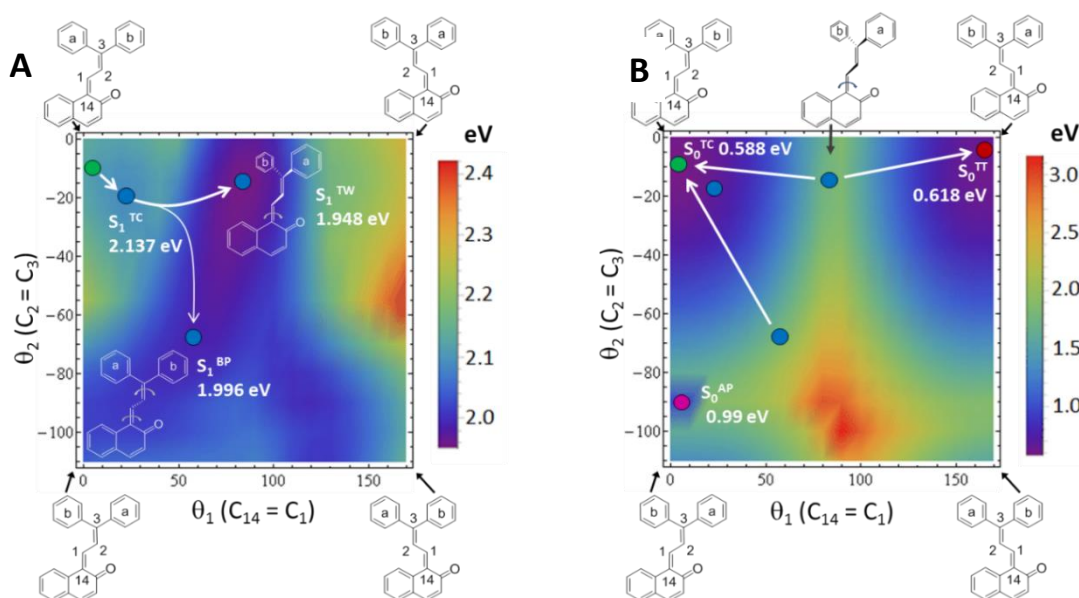
3.7. Model teoretyczny mechanizmu fotoizomeryzacji **TC**→**TT**

Zaawansowane obliczenia kwantowo-mechaniczne zostały przeprowadzone przez dr.hab. Michała F. Rode z Instytutu Fizyki PAN. Można rozróżnić dwa mechanizmy dla fotoizomeryzacji **TC**→**TT**: *single-twist* oraz *bicycle-pedal* zachodzące w elektronowym stanie wzbudzonym.¹⁴¹⁻¹⁴⁵ W mechanizmie typu *single-twist* w formie **TC** następuje rotacja dwóch fragmentów cząsteczki: difenylowego rotora względem szkieletu naftalenowego wokół wiązania θ_1 ($C_{14} = C_1$). Z kolei alternatywny mechanizm typu *bicycle-pedal*, dotyczy równoczesnego obrotu produktadów wokół dwóch wiązań θ_1 ($C_{14} = C_1$) i θ_2 ($C_2 = C_3$) (Schemat 3.5).¹⁴⁴⁻¹⁴⁵



Schemat 3.5 Dwie możliwe ścieżki procesu fotoizomeryzacji **TC**→**TT**: *single-twist* oraz *bicycle-pedal*. W celu ułatwienia śledzenia procesu izomeryzacji pierścienie fenylowe zostały oznaczone literami „a” i „b”.¹⁴⁶

Na podstawie obliczeń teoretycznych wyznaczono powierzchnie minimalnej energii potencjalnej (ang. *minimum potential energy surface*, PES) dla cząsteczki w stanie wzbudzonym S_1 oraz podstawowym S_0 (Rysunek 3.22). Minima PES zostały wyznaczone metodą ADC(2) (baza cc-pVDZ) dla najniższego stanu wzbudzonego S_1 oraz metodą MP2 (baza cc-pVDZ) dla podstawowego stanu S_0 . Każdy pojedynczy punkt na konturze PES uzyskano poprzez optymalizację geometrii danej cząsteczki dla ustalonych („zamrożonych”) dwóch współrzędnych: θ_1 ($C_{14} = C_1$) oraz θ_2 ($C_2 = C_3$) w danym stanie elektronowym. W ten sposób otrzymano dwuwymiarową mapę powierzchni energii potencjalnej wzdłuż dwóch współrzędnych: θ_1 i θ_2 (kąty dwuścienne odpowiednio $C_{13}-C_{14}=C_1-C_2$ oraz $C_1-C_2=C_3-C_{15}$). Na podstawie analizy Rysunku 3.22A można zauważyć, że ścieżka reakcji typu *single-twist* przebiega równoległe do osi współrzędnych θ_1 ($C_{14} = C_1$). Z kolei ścieżka reakcji typu *bicycle-pedal* przebiega po przekątnej (Rysunek 3.22A) tak, że warunek $\Delta\theta_1 \approx -\Delta\theta_2$ jest w przybliżeniu spełniony.



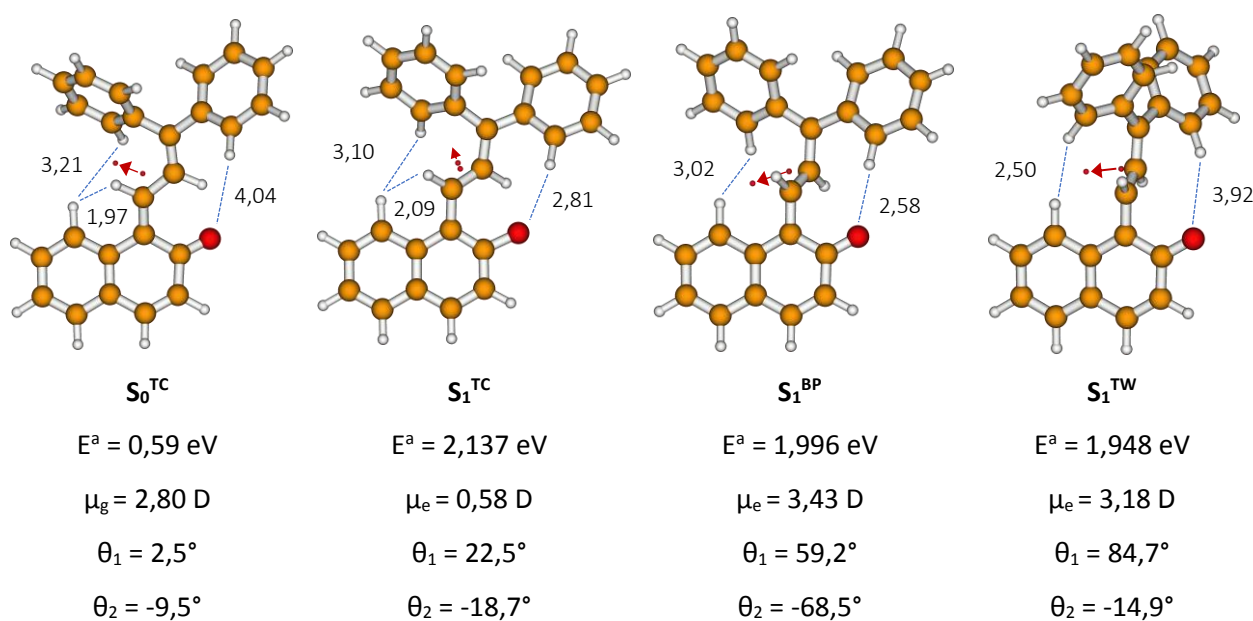
Rysunek 3.22 Wyniki obliczeń kwantowo-mechanicznych przeprowadzonych przez dra hab. M. F. Rode uzyskane na podstawie metody ADC(2) dla stanu wzbudzonego oraz MP2 dla stanu podstawowego. Powierzchnie minimalnej energii potencjalnej dla najniższego elektronowego stanu wzbudzonego (A) i stanu podstawowego (B) dla modelowego związku NP w funkcji współrzędnych $\theta_1(C_{14} = C_1)$ oraz $\theta_2(C_2 = C_3)$. Kółka przedstawiają lokalne minima w stanie podstawowym S_0^{TC} (zielone), S_0^{TT} (czerwone) i S_0^{AP} (magenta). Niebieskie kółka reprezentują minima w stanie wzbudzonym: S_1^{TC} – płytkie minimum powstałe na skutek relaksacji fotowzbudzonej formy TC, S_1^{BP} – uzyskane na ścieżce typu bicycle-pedal, S_1^{TW} – utworzone na drodze mechanizmu single-twist.¹⁴⁶

Opis procesu fotoizomeryzacji $TC \rightarrow TT$ rozpoczniemy od punktu startowego - od geometrii TC znajdującej się w stanie podstawowym S_0 (zielone kółko w lewym górnym rogu konturu PES, Rysunek 3.22A). Absorpcja fotonu przez formę TC w stanie podstawowym prowadzi do relaksacji układu w kierunku płytkiego minimum w stanie wzbudzonym S_1^{TC} (kółko niebieskie), a wartości kątów θ_1 i θ_2 nie ulegają znaczącej zmianie. Następnie możemy rozróżnić dwie potencjalne ścieżki izomeryzacji: *single-twist* i *bicycle-pedal*. Różnica energii potencjalnych dla geometrii S_1^{TW} vs. S_1^{BP}

wynosi 0,05 eV (Rysunek 3.22A). Ścieżka prowadząca do globalnego minimum w stanie elektronowo-wzbudzonym S_1 według mechanizmu typu *single-twist* jest więc energetycznie bardziej faworyzowana. Stan S_1^{TW} może być depopulowany na drodze konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$. W ten sposób powstaje forma „skręcona” w stanie S_0 , której geometria może następnie ewoluować w stanie S_0 w kierunku formy **TT**, ale tworzenia izomeru **TC** na tej ścieżce nie możemy wykluczyć (minimum S_1^{TW} osiągnięte jest dla wartości kąta $\theta_1 = 84,7^\circ$).

Jeśli jednak cząsteczka obrałaby ścieżkę przez S_1^{BP} (energetycznie mniej korzystną, Rysunek 3.22A), wówczas konwersja wewnętrzna $S_1 \rightarrow S_0$ utworzy geometrię zbliżoną do zrelaksowanej formy **TC** (Rysunek 3.22B), a więc ścieżka ta praktycznie wyklucza proces izomeryzacji **TC** \rightarrow **TT**. Co ciekawe, ścieżka typu *bicycle-pedal* może mieć większy udział w przypadku zastosowania rozpuszczalnika polarnego, w którym można spodziewać się stabilizacji stanu S_1^{BP} vs. S_1^{TW} ze względu na wyższą wartość momentu dipolowego (odpowiednio 3,43 vs. 3,18 D, Tabela 3.6). Eksperymenty wykazały 25 % zmniejszenie wydajności procesu fotoizomeryzacji **TC** \rightarrow **TT** w acetonitrylu w porównaniu do cykloheksanu. Dodatkowo obliczenia pokazują, że cząsteczka powstająca z S_1^{BP} w procesie konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ może tworzyć formę enolową **AP** na skutek przeniesienia protonu (Rysunek 3.22B).

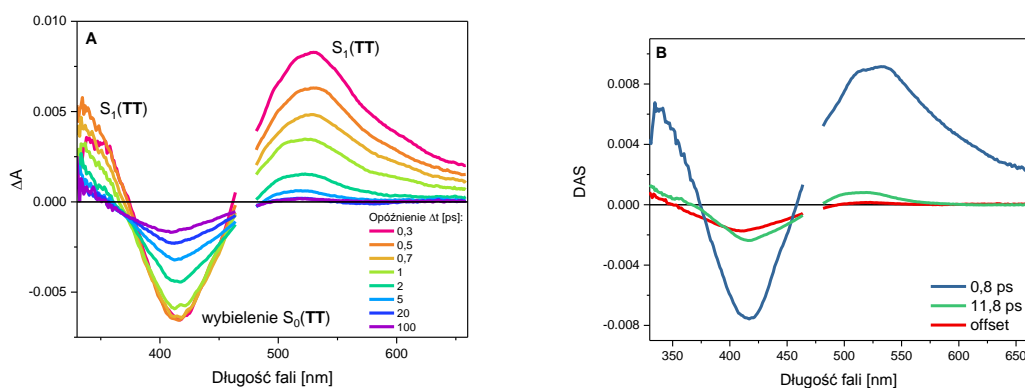
Tabela 3.6 Zoptymalizowane geometrie (na podstawie metody MP2 i ADC(2)) indywidualów S_0^{TC} , S_1^{TC} , S_1^{BP} i S_1^{TW} wraz z charakterystycznymi parametrami (odległości między atomami (Å), energie adiabatyczne (eV), momenty dipolowe (D) oraz kąty dwuściennne ($^\circ$)).¹⁴⁶



Podsumowując, obliczenia teoretyczne pozwalają uzyskać szczegółowy opis procesu tworzenia izomeru **TT**, w którym ścieżka typu *single-twist* jest kluczowa dla procesu fotoizomeryzacji **TC** \rightarrow **TT**.

3.8. Właściwości fotofizyczne formy **TT** we wzbudzonym stanie S_1

Badania nad formą **TT** z wykorzystaniem ultraszybkiej spektroskopii laserowej w skali pikosekund wykazały wyniki podobne do otrzymanych dla formy **TC**. Przygotowany roztwór **NP** w cykloheksanie o objętości 20 ml naświetlano diodą UV ($\lambda_{\text{cent}} = 365 \text{ nm}$) przez około 3 minuty w celu utworzenia populacji **TT**. W procesie tym tworzy się również populacja **TC**, dlatego po wyłączeniu UV należało odczekać (ok. 1 minutę) na zanik stężenia populacji formy **TC**. Zastosowano kuwetę przepływową DLC-S25 *Harrick Scientific* (Rysunek 2.6) z teflonowymi przekładkami o grubości 1,5 mm. W celu pomiaru widm absorpcji przejściowej zastosowano wzbudzenie impulsem laserowym $\lambda_{\text{wzb}} = 475 \text{ nm}$ (Rysunek 3.23), podobne wyniki otrzymano również przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{wzb}} = 406 \text{ nm}$.



Rysunek 3.23 (A) Widma absorpcji przejściowej UV-vis zarejestrowane w oknie czasowym 0,3-100 ps po wzbudzeniu populacji **TT** w cykloheksanie impulsem laserowym ($\lambda_{\text{wzb}} = 475 \text{ nm}$). (B) Wyznaczone widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi.

Dla wczesnych opóźnień (0,3 ps) zaobserwowano dodatnie pasmo absorpcji z maksimami przy 330 nm i 530 nm odpowiadające populacji formy **TT** w stanie wzbudzonym S_1 (przejście elektronowe $S_1 \rightarrow S_n$). Dodatkowo można stwierdzić również udział pasma ujemnego związanego z depopulacją formy **TT** w stanie S_0 . W dalszej skali czasu, zarówno pasma dodatnie, jak i ujemne zanikają na skutek konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$, która wydaje się być głównym kanałem zaniku populacji **TT** w stanie S_1 . W dłuższej skali czasowej obserwuje się dodatnie pasma przy 330 nm i 520 nm, które można przypisać do formy **TT** w stanie wzbudzonym T_1 , powstającym na skutek przejścia międzysystemowego $S_1 \rightarrow T_1$ (mniejszościowy kanał), co było obserwowane też dla formy **TC** (podrozdział 3.6).¹³⁵ Intrygujące jest pozostające pasmo ujemne (depopulacji **TT** w stanie S_0) o dość dużej amplitudzie, które wynika z: (1) obecności populacji **TT** w stanie T_1 , (2) procesu fotoizomeryzacji **TT**→**TC**, a także hipotetycznie (3) procesu fotoizomeryzacji **TT-u**→**TT-d** (wg obliczeń teoretycznych **TT-d** ma mniej intensywne pasmo absorpcji $S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow S_2$).

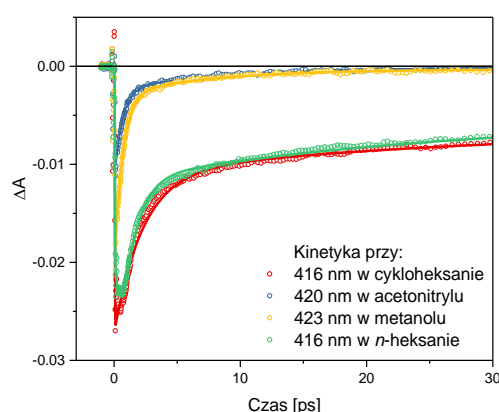
Przeprowadzona analiza globalna zarejestrowanych danych ujawniła obecność dwóch składowych. Krótsza stała czasowa, 0,8 ps odpowiada czasowi życia formy TT w stanie wzbudzonym S₁, z kolei dłuższa stała czasowa 11,8 ps związana jest z chłodzeniem oscylacyjnym powstającej „gorącej” formy TT w stanie S₀ w procesie konwersji wewnętrznej S₁→S₀.

Badania przeprowadzone w różnych rozpuszczalnikach wykazały różnice w czasie życia TT w stanie S₁ (Tabela 3.7).

Tabela 3.7 Czasy życia τ_{S_1} populacji TT w różnych rozpuszczalnikach wyznaczone na podstawie absorpcji przejściowej UV-vis ($\lambda_{wzb} = 410$ nm) i analizy globalnej.

| Rozpuszczalnik, λ_{wzb} | η [cP] | π^* | τ_{S_1} [ps] |
|---------------------------------|-------------|---------|-------------------|
| cykloheksan, 410 | 0,898 | 0,00 | 0,9 |
| acetonitryl, 410 | 0,341 | 0,66 | 0,4 |
| metanol, 410 | 0,551 | 0,60 | 0,5 |
| <i>n</i> -heksan, 410 | 0,294 | -0,11 | 0,7 |

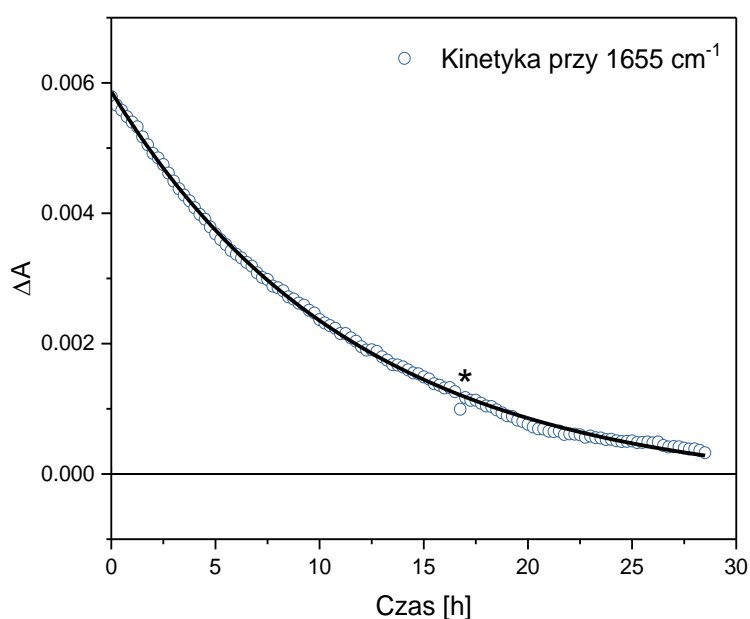
Polarność zastosowanego rozpuszczalnika wpływa na czas życia τ_{S_1} populacji formy TT. Polarny rozpuszczalnik, taki jak acetonitryl czy metanol, skraca czas życia populacji formy TT w stanie S₁ (z 0,9 ps do 0,4 ps), co świadczy o zwiększeniu stałej szybkości procesu konwersji wewnętrznej S₁→S₀. Zwiększony udział tego kanału bezpromienistego powinien skutkować większą odbudową fotowycielonej populacji TT w stanie S₀. Zarejestrowane kinetyki przebiegu wybielenia formy TT to potwierdzają (Rysunek 3.24), przy opóźnieniu 30 ps w polarnych rozpuszczalnikach sygnał ΔA jest bliski zera). Natomiast na dynamikę zaniku formy TT w stanie S₁ nie wpływa lepkość η rozpuszczalnika, ponieważ w cykloheksanie ($\eta = 0,898$) i *n*-heksanie ($\eta = 0,294$) czasy życia τ_{S_1} są zbliżone.



Rysunek 3.24 Kinetyki otrzymane w maksimum pasma depopulacji stanu podstawowego S₀ formy TT przy wzbudzeniu $\lambda_{wzb} = 410$ nm w cykloheksanie, acetonitrylu, metanolu i *n*-heksanie.

3.9. Zanik formy **TT** w procesie termicznym i fotochemicznym

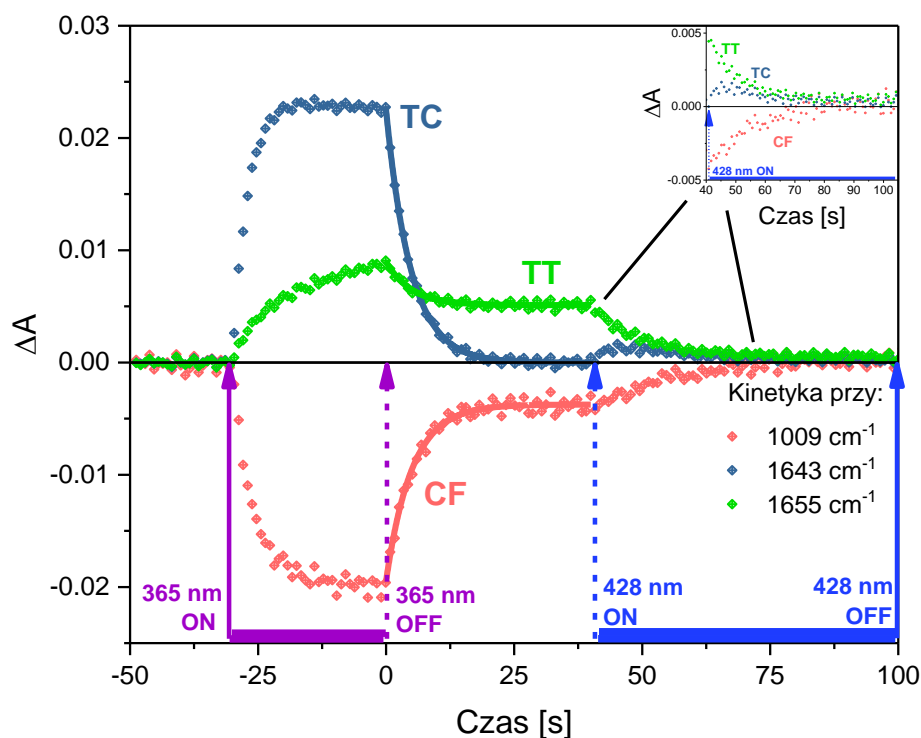
W celu wyznaczenia czasu życia formy **TT** zostały przeprowadzone pomiary w długiej skali czasu z wykorzystaniem spektrometru FT-IR. Na podstawie analizy kinetyki zaniku formy **TT** przy 1655 cm^{-1} przedstawionej na Rysunku 3.25 otrzymano czas życia formy **TT** w cykloheksanie wynoszący około 12 h, co jest zgodne ze stanem literaturowym ($> 2,8\text{ h}$)¹⁹ dla roztworu w temperaturze pokojowej. Na podstawie zaniku kinetyki, który ma charakter jednoeksponencjalny, można stwierdzić, że pochodzi to jedynie od populacji formy **TT**. Niestety pozostaje kwestią niewyjaśnioną czy przypisanie dotyczy tylko formy **TT-u**, czy też mamy do czynienia z równowagą stężeniową między dwoma konformerami **TT-u** i **TT-d** (Rysunek 3.1). Wedle obliczeń teoretycznych, widma absorpcji UV-vis i w średniej podczerwieni są zbliżone dla **TT-u** i **TT-d**, a formy te oddzielone są barierą energetyczną o wysokości ok. 0,35 eV.



Rysunek 3.25 Zanik długo żyjącej formy **TT** w cykloheksanie ($c = 2,8 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$). (*) Artefakt wynika z dodania ciekłego azotu do układu detekcji MCT. Do danych dopasowano zanik wykładniczy (linia czarna), czas życia **TT** wynosi ok. 12 h.¹³⁴

Populacja **TT** w cykloheksanie w temperaturze pokojowej ulega zanikowi termicznemu w skali dziesiątek godzin (Rysunek 3.25). Natomiast dodatkowe zastosowanie światła niebieskiego (np. LED $\lambda_{\text{cent}} = 428\text{ nm}$) przyspiesza zanik populacji **TT** na skutek procesu fotoizomeryzacji **TT**→**TC**. Wydajność kwantowa fotoreakcji **TT**→**TC** jest niska i wynosi $\Phi_r = 0,2 \pm 0,1$ w metylocykloheksanie przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{wzb}} = 422\text{ nm}$.⁴⁹ Wyniki czasowo-rozdzielczej spektroskopii oscylacyjnej opisujące fotoindukowaną izomeryzację **TT**→**TC**, jak i równoległe zachodzący proces termiczny

TC→**CF** zostały przedstawione na Rysunku 3.26. Po włączeniu światła niebieskiego ($\lambda = 428 \text{ nm}$), w skali czasu 40-45 s obserwowano zanik populacji **TT** przy 1655 cm^{-1} oraz narastanie populacji **TC** przy 1643 cm^{-1} . W zakresie czasu 40-75 s kinetyka zarejestrowana przy 1009 cm^{-1} przedstawia odbudowę populacji **CF** na skutek procesu **TC**→**CF**. Świadczy o tym również zanik populacji **TC** przy 1643 cm^{-1} .

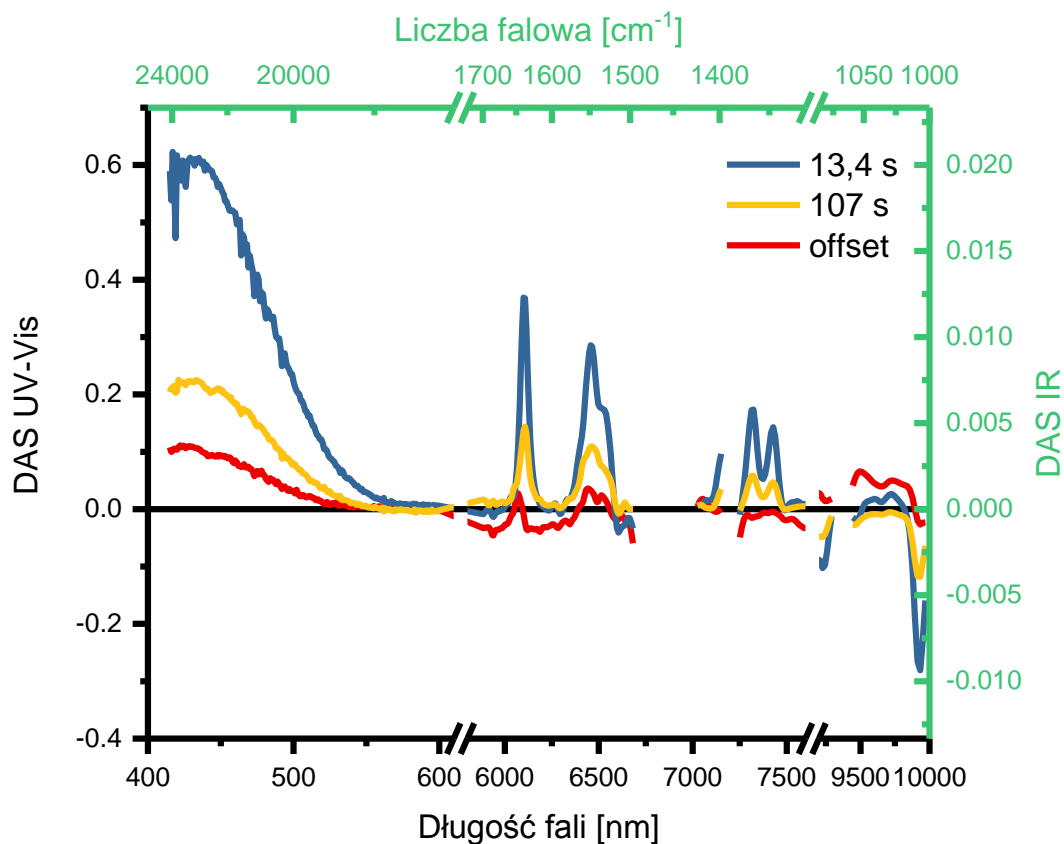


Rysunek 3.26 Wzbudzenie roztworu **NP** w cykloheksanie ($c \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) światłem UV (LED, $\lambda = 365 \text{ nm}$, $8,5 \text{ mW/cm}^2$) prowadzi do powstania populacji form **TC**, **TT** i wybielenia populacji **CF**. Następnie, po wyłączeniu UV, w oknie czasowym 0-40 s, obserwowany jest proces termiczny **TC**→**CF**, a populacja **TT** praktycznie pozostaje bez zmian. W oknie czasowym 40-100 s próbka zostaje naświetlona światłem niebieskim (diody LED, $\lambda = 428 \text{ nm}$, $8,5 \text{ mW/cm}^2$), zachodzi zanik populacji **TT** i tworzenie populacji **CF**, za pośrednictwem formy **TC**.¹³⁴

3.10 Matryca polimerowa

Właściwości fotochromowe dla **NP** w matrycy polimerowej były już wcześniej badane.^{40, 42, 84, 147} Jednakże w badaniach tych brakowało strukturalnej charakterystyki form barwnych **TC** i **TT** w matrycy polimerowej (PMMA). Dla próbki polimerowej z **NP** w warunkach ciągłego naświetlania UV obserwuje się powstanie obu form barwnych **TC** i **TT** (Rysunek 3.27). Zarejestrowano dwueksponencjalny zanik sygnału o charakterystycznych stałych czasowych 13,4 s i 107 s. Można je przypisać do barwnych form **TC** ze względu na charakterystyczne pasmo przy 1639 cm^{-1} (drżenie rozciągające C=O (Rysunek 3.9B)). Resztkowy sygnał (offset, Rysunek 3.27) w kinetyce dla długich czasów można przypisać do izomeru **TT** (maksimum pasma przy 1645 cm^{-1}). Spowolnioną

dynamikę procesu reakcji fotochromowej w polimerze (w porównaniu do roztworu) można wytłumaczyć zmniejszeniem stopni swobody form barwnych **TC**, których ruch jest ograniczony poprzez sztywną matrycę polimerową.



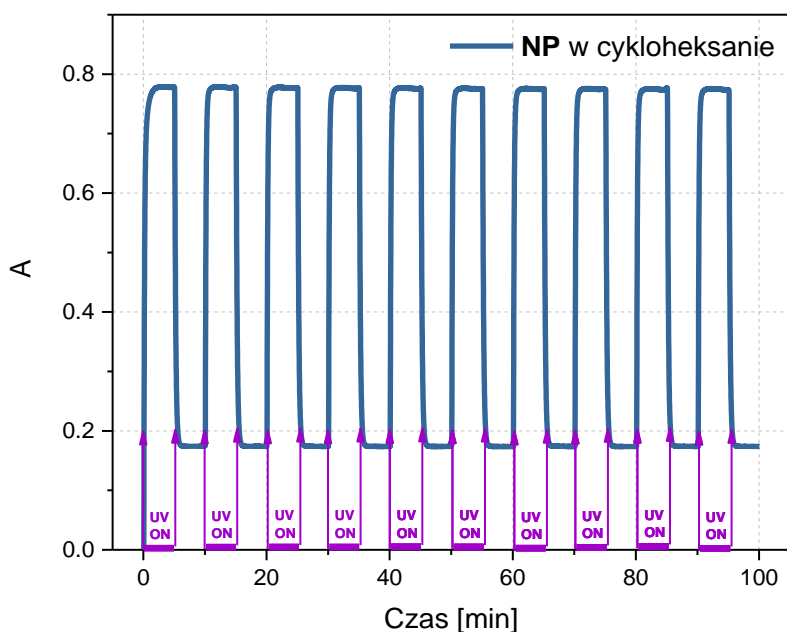
Rysunek 3.27 Wyłączenie naświetlania UV próbki **NP** w PMMA ($\lambda_{wzb} = 365$ nm) skutkuje odbarwianiem próbki. Analiza globalna wykazuje dwa widma amplitud związane z formą **TC** o czasach życia 13,4 oraz 107 s, offset odpowiada izomerowi **TT**, a ujemne pasmo przy 1008 cm^{-1} przy związane jest z wybieleniem populacji **CF** w stanie podstawowym.¹³⁴

3.11 Fotostabilność materiału fotochromowego

Jedną z najważniejszych cech materiału fotochromowego jest jego odporność na zmęczenie. W celu oceny fotostabilności przeprowadziliśmy badania zarówno dla roztworu, jak i filmu polimerowego.

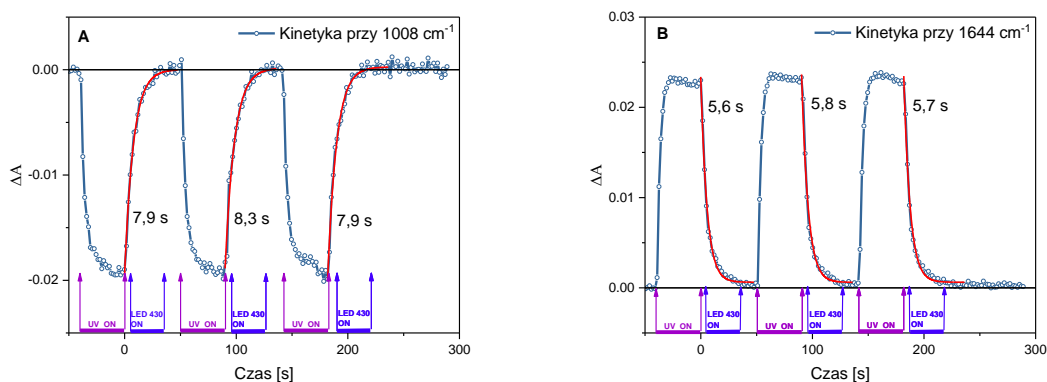
Rysunek 3.28 przedstawia fotostabilność modelowego związku **NP** w roztworze obserwowaną jako wysoką powtarzalność reakcji fotochromowej przy wzbudzeniu LED $\lambda_{wzb} = 365$ nm. Próbkę naświetlono kolejno 10 razy.

3.11 Fotostabilność materiału fotochromowego



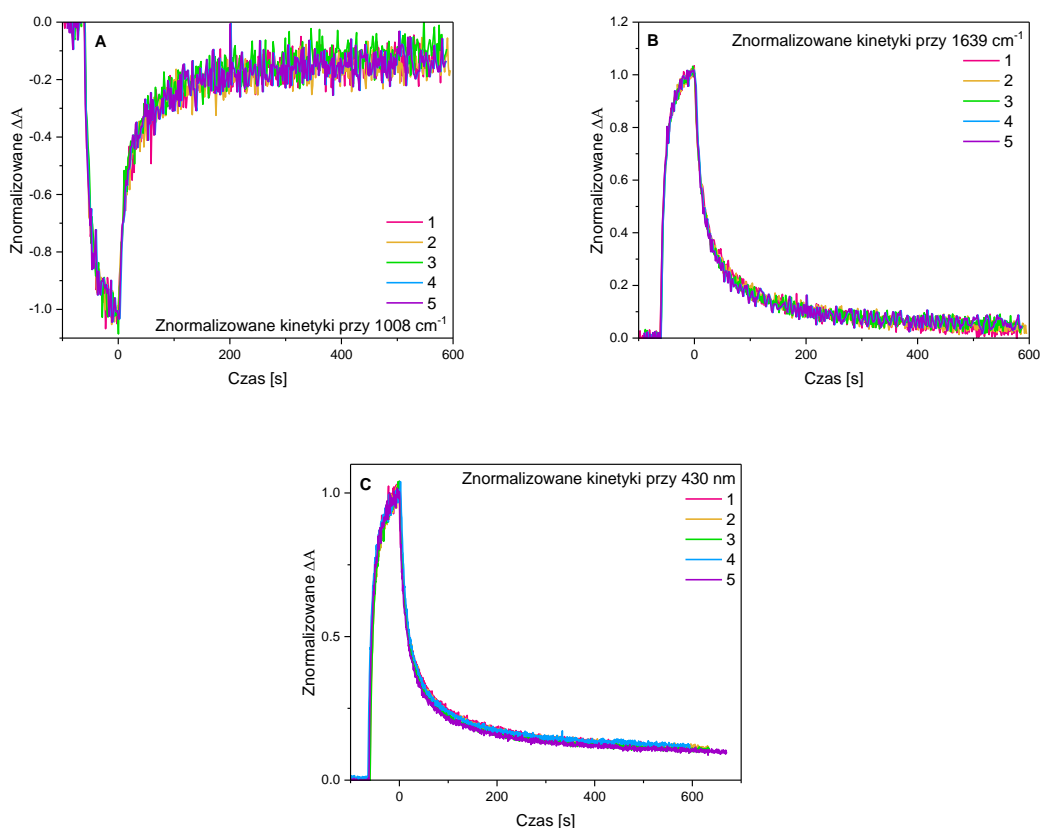
Rysunek 3.28 Powtarzalność reakcji fotochromowej dla NP w cykloheksanie ($c \approx 1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $T = 21$ °C) przy wzbudzeniu UV (LED, 365 nm, 4 mW/cm²) przy długości fali sondującej $\lambda_{sondy} = 430$ nm.

W zakresie średniej podczerwieni oprócz naświetlania diodą LED $\lambda_{cent} = 365$ nm stosowano również diodę LED $\lambda_{cent} = 430$ nm po upływie 5 s od wyłączenia diody UV. W ten sposób próbka była całkowicie odbarwiana (Rysunek 3.29A). Pasma formy TC przy 1644 cm⁻¹ zanika z krótszą stałą czasową, około 5,7 s (Rysunek 3.29B). Światło niebieskie praktycznie nie skraca czasu życia populacji TC. Natomiast pasmo wybielenia formy CF w obecności światła niebieskiego zanika z dłuższą stałą czasową ok. 8 s, co spowodowane jest procesem fotoizomeryzacji TT→TC, po którym zachodzi proces termiczny TC→CF.



Rysunek 3.29 Powtarzalność reakcji fotochromowej dla NP w cykloheksanie po wzbudzeniu diodą LED, $\lambda_{wzb} = 365$ nm (40 sekund, 8 mW/cm²). Kinetyki przy (A) 1008 cm⁻¹ związane z wybieleniem populacji stanu podstawowego S₀(CF) oraz (B) 1644 cm⁻¹ przypisane populacji formy TC. Po 5 s od wyłączenia UV włączono LED $\lambda_{cent} = 430$ nm (30 sekund, 24 mW/cm²).

Badania nad powtarzalnością reakcji fotochromowej przeprowadzono również dla matrycy polimerowej (PMMA) domieszkowanej **NP**. Eksperyment powtórzono pięciokrotnie, a otrzymane wyniki przedstawiono na Rysunku 3.30. Reasumując, zarówno w matrycy polimerowej, jak i roztworze, związek modelowy **NP** wykazuje wysoką powtarzalność cyklu fotochromowego.



Rysunek 3.30 Powtarzalność reakcji fotochromowej dla matrycy polimerowej (PMMA) domieszkowanej **NP** po wzbudzeniu diodą LED, $\lambda_{\text{wzb}} = 365 \text{ nm}$ (1 min, 8 mW/cm^2). Kinetyki rejestrowano równocześnie w zakresie średniej podczerwieni i UV-vis: przy (A) 1008 cm^{-1} związane z wybieleniem populacji stanu podstawowego $S_0(\text{CF})$, (B) 1639 cm^{-1} oraz (C) 430 nm przypisane zanikowi populacji formy **TC**. Po każdym pomiarze stosowano światło niebieskie w celu całkowitego odbarwienia próbki.

3.12 Zmiennooogniskowa soczewka cieplna

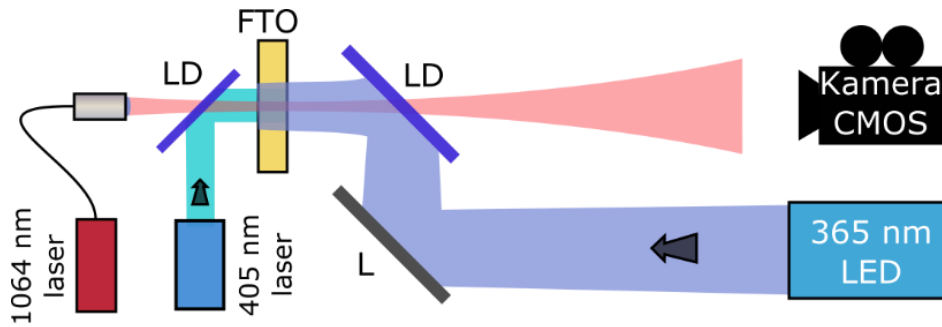
Wyniki badań nad fotochromizmem 3H-naftopianów stały się inspirujące dla dr hab. Krzysztofa Dobka, który zaproponował wytworzenie soczewki cieplnej w zabarwionym fotochromowym materiale polimerowym.¹⁴⁸ Opisane rozwiązanie zostało zgłoszone do ochrony patentowej w Urzędzie Patentowym RP (dnia 18.12.2018) we wniosku pt. „Układ optyczny z soczewką o pasywnie zmiennej ogniskowej i urządzenie zawierające taki układ” pod numerem P.428228.¹⁴⁹ W rozwiązaniu tym ogniskowa soczewki cieplnej może być zmieniana w sposób pasywny - na skutek samoczynnej zmiany oświetlenia materiału, np. światłem słonecznym. A więc

zmiana ta nie wymaga świadomej aktywności użytkownika. Soczewka cieplna jest soczewką typu gradientowego, wytwarzaną za pomocą źródła ciepła w materiale termo-optycznym (TO), którego współczynnik załamania światła n zależy od temperatury - np. w cieczach i polimerach maleje on wraz ze wzrostem temperatury. Gradientowość soczewki związana jest z rozkładem przestrzennym n , który może prowadzić do skupiania lub rozpraszania światła, podobnie jak w klasycznej soczewce cienkiej. W celu utworzenia takiego rozkładu należy np. oświetlić materiał TO światłem wiązki lasera (zwanego grzejącym) o długości fali z zakresu widma absorpcji materiału TO. Zmiana intensywności źródła tej wiązki, podobnie jak zmiana absorpcji jego światła, wpływa na ilość absorbowanej przez materiał energii, jak i generowanego ciepła. To z kolei skutkuje zmianą gradientu n i w efekcie zmianą ogniskowej soczewki cieplnej.

W przeprowadzonym eksperymencie zastosowano materiał wykazujący właściwości termo-optyczne i fotochromowe (FTO) w postaci warstwy polimeru PMMA domieszkowanej 3H-naftopiraniem **NP**. Warstwa ta została utworzona metodą odlewania. Przy czym z uwagi na znaczącą grubość warstwy (około kilku mm) proces ten był wydłużony w stosunku do czasu wytwarzania wcześniej opisanych cienkich próbek polimerowych (podrozdział 2.3).

Załóżmy, że forma barwna absorbuje światło lasera grzejącego o stałej mocy emisji, a forma bezbarwna absorbuje światło UV o jednorodnym rozkładzie przestrzennym, ale zmiennej intensywności. Wówczas, zgodnie z założeniem, wiązka lasera odgrywałaby rolę tworzącej i kształtującej soczewkę cieplną, a jednorodne przestrzennie oświetlenie UV pełniłoby funkcję narzędzia kontroli poziomu absorpcji tej wiązki. Dezaktywacji formy barwnej we wzbudzonym elektronowo stanie towarzyszy przekazanie ciepła do materiału FTO, gdyż proces ten ma charakter nieradiacyjny. Z uwagi na wzbudzenie formy barwnej wiązką lasera grzejącego powstaje dystrybucja ciepła, a zatem temperatury i w efekcie n , które odpowiada soczewce cieplnej. Jednoczesne oświetlenie materiału FTO jednorodnym przestrzennie światłem UV i wiązką światła laserowego prowadzi do ustalenia równowagi stężeniowej między populacjami formy barwnej i bezbarwnej (stan fotostacjonarny). Zwiększenie intensywności światła UV tę równowagę modyfikuje przesuując ją w kierunku formy barwnej. W efekcie zmienia się absorpcja światła lasera grzejącego, niezależnie od tego, czy zmiana intensywności światła UV jest wymuszona, czy też pochodzenia naturalnego. Zmiennogniskowość może mieć zatem charakter pasywny.

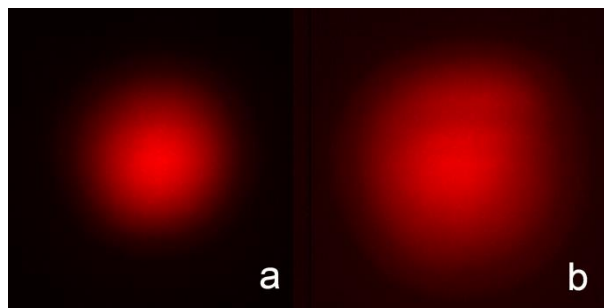
W celu badania soczewki cieplnej o pasywnie zmiennej ogniskowej zbudowano układ optyczny zilustrowany na Rysunku 3.31.



Rysunek 3.31 Układ eksperymentalny. LD – lustro dichroiczne, L – lustro, FTO – próbka polimerowa domieszkujeana 3H-naftopiraniem NP. Wiązka sondująca $\lambda = 1064 \text{ nm}$ generowana przez laser diodowy, wiązka lasera grzejącego $\lambda = 405 \text{ nm}$, światło UV diody LED ($\lambda_{\text{cent}} = 365 \text{ nm}$).

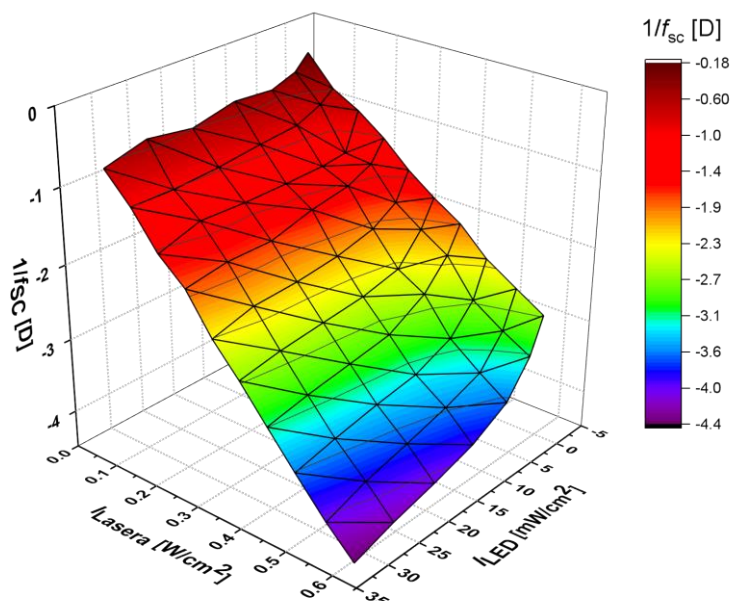
W przeprowadzonym eksperymencie materiał fotochromowy, płytkę o grubości 3,5 mm i średnicy 25 mm, oświetlano z dwóch stron światłem ciągłym pochodzącym z dwóch różnych źródeł. Z jednej strony był to laser pracy ciągłej emitujący światło o długości fali 405 nm (z zakresu pasma absorpcji formy barwnej) o stałej intensywności, który pełnił funkcję lasera grzejącego. Z drugiej strony próbkę oświetlano światłem UV diody LED o centralnej długości fali $\lambda_{\text{cent}} = 365 \text{ nm}$ (w celu utworzenia form barwnych). W rezultacie pod wpływem obecności obu światła w materiale FTO samorzutnie wytwarzała się rozpraszająca soczewka cieplna, której ogniskowa mogła być zmieniana.

W celu monitorowania ogniskowej soczewki zastosowano wiązkę lasera diodowego 1064 nm jako wiązkę sondującą wraz z kamerą CMOS do pomiaru rozkładu intensywności wiązki sondującej w jej przekroju poprzecznym (Rysunek 3.32).



Rysunek 3.32 Przekrój poprzeczny wiązki sondującej 1064 nm (a) bez soczewki cieplnej i (b) w obecności soczewki cieplnej.

Dane przedstawione na Rysunku 3.33 zarejestrowano według następującej procedury. Po każdym ustaleniu mocy wiązki lasera grzejącego zmieniano intensywność światła UV diody LED, przy jednoczesnym monitorowaniu szerokości wiązki sondującej 1064 nm. Zmiana intensywności światła UV diody LED, I_{LED} , skutkowałą zmianą ogniskowej tworzonej soczewki cieplnej, a w efekcie zmianą szerokości wiązki sondującej po jej przejściu przez soczewkę.



Rysunek 3.33 Zależność 3D mocy optycznej soczewki cieplnej od intensywności wiązki lasera grzejącego i światła UV diody LED.

Z doniesień literaturowych wiadomo, że moc optyczna soczewki cieplnej jest wprost proporcjonalna do energii wiązki lasera grzejącego, zaabsorbowanej przez materiał TO¹⁵⁰⁻¹⁵¹:

$$\frac{1}{f_{sc}} \sim P(1 - e^{-\alpha z}) \quad (18)$$

gdzie P jest mocą lasera grzejącego, α to współczynnik absorpcji materiału TO, a z jest grubością materiału. Tę liniowość zależności mocy optycznej od P widać wyraźnie na Rysunku 3.33, gdyż P jest wprost proporcjonalne do I_{Lasera} , tj. intensywności wiązki lasera grzejącego (405 nm). Analiza wyników wykazała również, że zależność mocy optycznej soczewki cieplnej od I_{LED} (Rysunek 3.33) ma charakter wykładniczy dla każdej wartości I_{Lasera} . Przy czym, jak się okazało, wykładnik tej zależności odpowiada przeskalowanej wartości I_{LED} przemnożonej przez stałą grubość materiału, z . Obserwacja ta pozwoliła na wysunięcie wniosku, że współczynnik absorpcji α materiału FTO jest proporcjonalny do intensywności światła UV. Zatem jednorodnie przestrzennie światło emitowane przez diodę LED wpływa na ogniskową soczewki cieplnej f_{sc} (Rysunek 3.33).

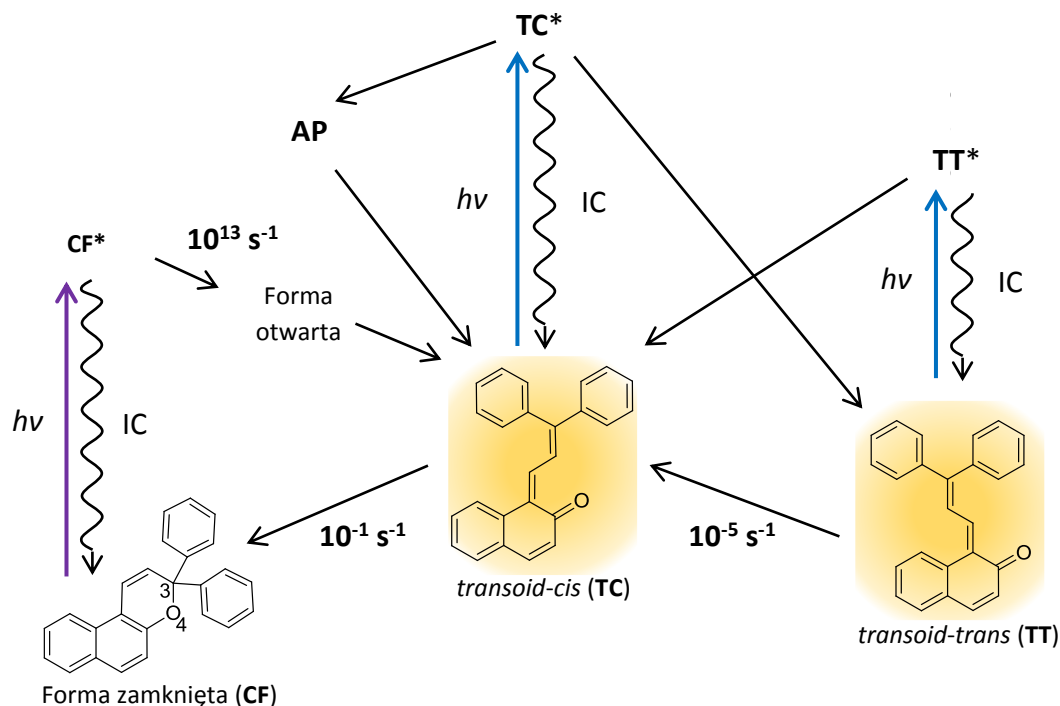
Podsumowując, otrzymane wyniki wskazały, że materiał polimerowy domieszkowany 3H-naftopiraniem NP można wykorzystać w celu utworzenia soczewki cieplnej o zmiennej ogniskowej. Zaproponowane rozwiązanie umożliwia zmianę tej ogniskowej poprzez modyfikację poziomu absorpcji światła wiązki lasera grzejącego. Rolę światła UV, modyfikującego tę absorpcję, z uwagi na swoją jednorodność i intensywność, z powodzeniem może odgrywać dowolne oświetlenie np. światło słoneczne. Dlatego soczewka taka może mieć charakter pasywnie zmiennooogniskowej.

3.13 Podsumowanie

W celu opisu mechanizmu reakcji fotochromowej dla 3H-naftopiranów wybrano modelowy związek 3,3-difenylo-3H-nafto[2,1-b]piran (**NP**). Wyniki pomiarów z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni pozwoliły zidentyfikować i opisać indywidualne przejściowe, które powstają na skutek absorpcji światła UV przez **NP**, zarówno w roztworze, jak i w matrycy polimerowej. Etapy reakcji fotochromowej zostały zbadane w skali czasowej od femtosekund do godzin.

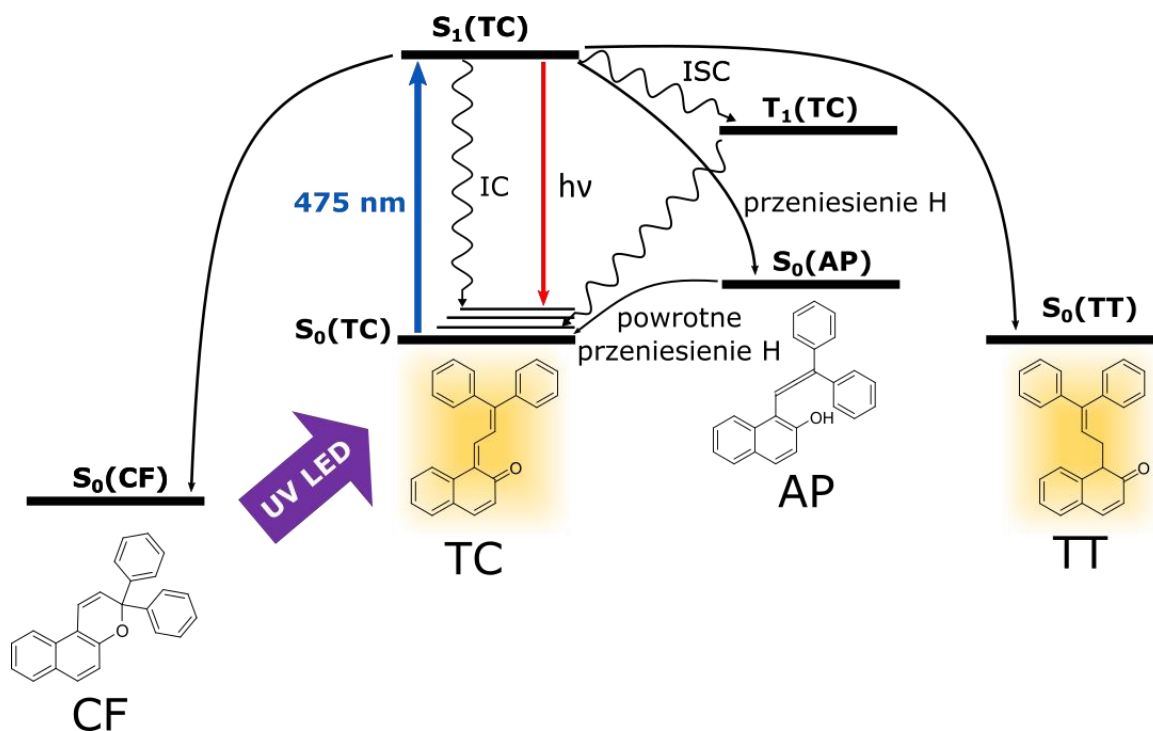
Ze względu na relatywnie długi czas życia formy barwnej **TC** (ok. 10 s w roztworze w temperaturze pokojowej), można było zastosować równoczesny pomiar widm absorpcji w średniej podczerwieni oraz w zakresie UV-vis. Widma w średniej podczerwieni pozwalają na jednoznaczny identyfikację form **TC** (1644 cm^{-1}) i **TT** (1655 cm^{-1}), a także określenie wzajemnego udziału stężeniowego **TC** : **TT**. Profile stężeniowe zaniku **TC** i **TT** można oszacować z kinetyki narastania populacji **CF** (pasmo wybielenia). Jest to nowatorskie podejście, gdyż dotąd najczęściej badania reakcji fotochromowej 3H-naftopiranów wykonywano za pomocą spektroskopii NMR, której relatywnie niska rozdzielczość czasowa wymuszała stosowanie niskiej temperatury w celu wydłużenia czasu życia formy **TC**. Natomiast dane FT-IR, przy rozdzielczości czasowej 0,87 s, pozwalają na charakteryzację **TC** w temperaturze pokojowej.

W typowych warunkach eksperymentalnych główną ścieżką reakcji prowadzącej do formy **TT** jest proces następczy dwufotonowy, tzn. w fotoreakcji forma **CF** tworzy izomer **TC**, a następnie fotowzbudzenie **TC** prowadzi do formy **TT**. Zaawansowane obliczenia teoretyczne wykazały, że za proces fotoizomeryzacji **TC**→**TT** odpowiedzialny jest mechanizm typu *single-twist*. Opisana reakcja fotochromowa została przedstawiona na Rysunku 3.34.



Rysunek 3.34 Reakcja fotochromowa NP prowadzi do powstania formy TC (proces jednofotonowy) i TT (sekwencyjna absorpcja dwóch fotonów).¹³⁴

Przeprowadzone badania umożliwiły też scharakteryzowanie fotofizycznych i fotochemicznych właściwości formy TC (Rysunek 3.35). Forma ta w singletowym stanie wzbudzonym wykazuje bardzo krótki czas życia, 0,8 ps w cykloheksanie, który ograniczony jest głównie przez szybki proces konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$. Polarność rozpuszczalnika przyspiesza ten proces bezpromienisty, co w konsekwencji obniża wydajność pozostałych kanałów dezaktywacji stanu S_1 , w tym izomeryzacji $TC \rightarrow TT$. Dodatkowym kanałem dezaktywacji stanu S_1 jest proces przejścia międzysystemowego $S_1 \rightarrow T_1$, powstaje wtedy populacja formy TC we wzbudzonym stanie trypletowym T_1 o czasie życia ok. 30 ns. Ponadto forma TC w stanie wzbudzonym S_1 ulega fotoenolizacji. Powstały produkt *o*-allenilo-naftolowy AP ma przypuszczalnie czas życia wynoszący 2 ms w temperaturze pokojowej. Zanik populacji AP prowadzi do formy TC w procesie wewnątrzcząsteczkowego powrotnego przeniesienia protonu. Obliczenia teoretyczne dla formy TC wskazują na przecinanie stożkowe (CI) krzywych energii potencjalnej stanu S_1 i S_0 , co ułatwia konwersję wewnętrzną $S_1 \rightarrow S_0$ i tłumaczy dominację tego kanału w dezaktywacji formy TC w stanie S_1 .¹³⁴



Rysunek 3.35 Kanały dezaktywacji formy TC w stanie wzbudzonym S_1 prowadzą do: fotoenolizacji, formy zamkniętej (CF), izomeru TT, fluorescencji, przejścia międzysystemowego, a głównym kanałem jest proces konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ prowadzący do powstania populacji TC w stanie gorącym (z nadmiarem energii oscylacyjnej).

Rozdział IV

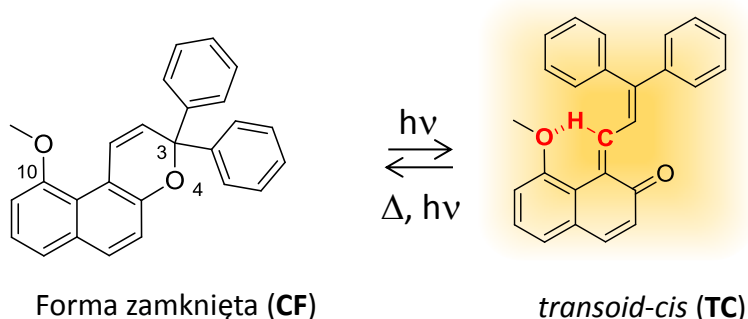
Pochodna 3*H*-naftopiranu z grupą metoksyłową
w pozycji C10

4.1 Wprowadzenie

Obecność długo żyjącego izomeru **TT** w materiale fotochromowym stanowi często jeden z trudniejszych problemów niezbędnych do rozwiązania w celach aplikacyjnych, tj. soczewkach fotochromowych czy szybkich przełącznikach molekularnych (materiały stosowane w dynamicznej holografii¹⁵²⁻¹⁵⁴ lub jako aktuatory molekularne¹⁵⁵⁻¹⁵⁹). W typowych warunkach eksperymentalnych tworzenie formy **TT** odbywa się głównie na drodze procesu dwufotonowego:



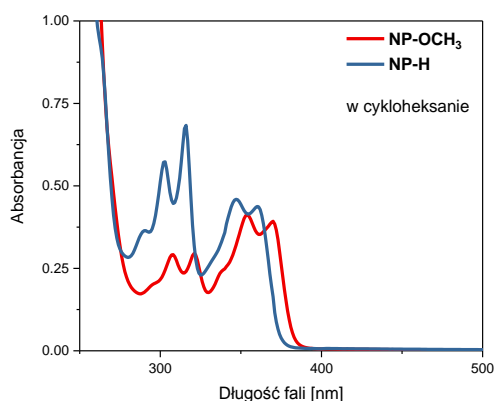
Jedną ze strategii uniknięcia powstawania lub zmniejszenia wydajności tworzenia długo żyjącej formy **TT** w reakcji fotochromowej 3*H*-naftopiranów jest synteza nowych pochodnych np. przez dodanie odpowiedniego podstawnika. Najnowsze badania opisujące zmniejszenie wydajności kwantowej tworzenia izomeru **TT**, przy jednoczesnym utrzymaniu czasu życia formy **TC** w skali dziesiątek sekund, zostały opublikowane przez grupę J. Abe dla pochodnej **NP** z podstawioną grupą metoksyową (OCH₃) w pozycji C10 (Rysunek 4.1).⁴⁰ W artykule tym zostało zaproponowane, że obniżenie wydajności kwantowej procesu fotoizomeryzacji **TC**→**TT** jest spowodowane przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe C–H...O w formie **TC**. Jednak nasze obliczenia kwantowo mechaniczne wskazują, że wiązanie to nie jest zbyt silne (odległość 1.966 Å).¹⁶⁰ Zasadne więc było podjęcie dalszych badań naukowych. Uzyskanie wiedzy o kontroli wydajności tworzenia **TT** w reakcji fotochromowej 3*H*-naftopiranów stanowiłoby ważny fundament do proponowania nowych pochodnych, z zoptymalizowanym przebiegiem reakcji fotochromowej, np. wolnym od fotoizomeru **TT**. Synteza **NP-OCH₃** została przeprowadzona przez zespół profesora Jiro Abe z Uniwersytetu Aoyama Gakuin w Tokio (Japonia), wg procedur opisanych w publikacji.⁴⁰



Rysunek 4.1 W formie **TC** obecne jest wiązanie wodorowe C–H...O między tlenem grupy metoksykowej i protonem w pozycji C1.

4.2 Widma absorpcji stacjonarnej w zakresie UV-vis

Grupa metoksyłowa jest elektronodonorowym podstawnikiem, której obecność powoduje przesunięcie widma absorpcji ku czerwieni (Rysunek 4.2), zatem zmniejsza wartość energii wzbudzenia dla przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_n$ ($\pi\pi^*$) formy zamkniętej **CF**. Podobny efekt był obserwowany wcześniej dla pochodnych 3H-naftopiranu z grupą metoksyłową w innych pozycjach (C6, C7 i C8).^{50, 63}



Rysunek 4.2 Stacjonarne widma absorpcji w zakresie UV-vis dla **NP-OCH₃** w cykloheksanie (dla porównania dodano również stacjonarne widma absorpcji dla modelowego związku **NP-H**).¹⁴⁶

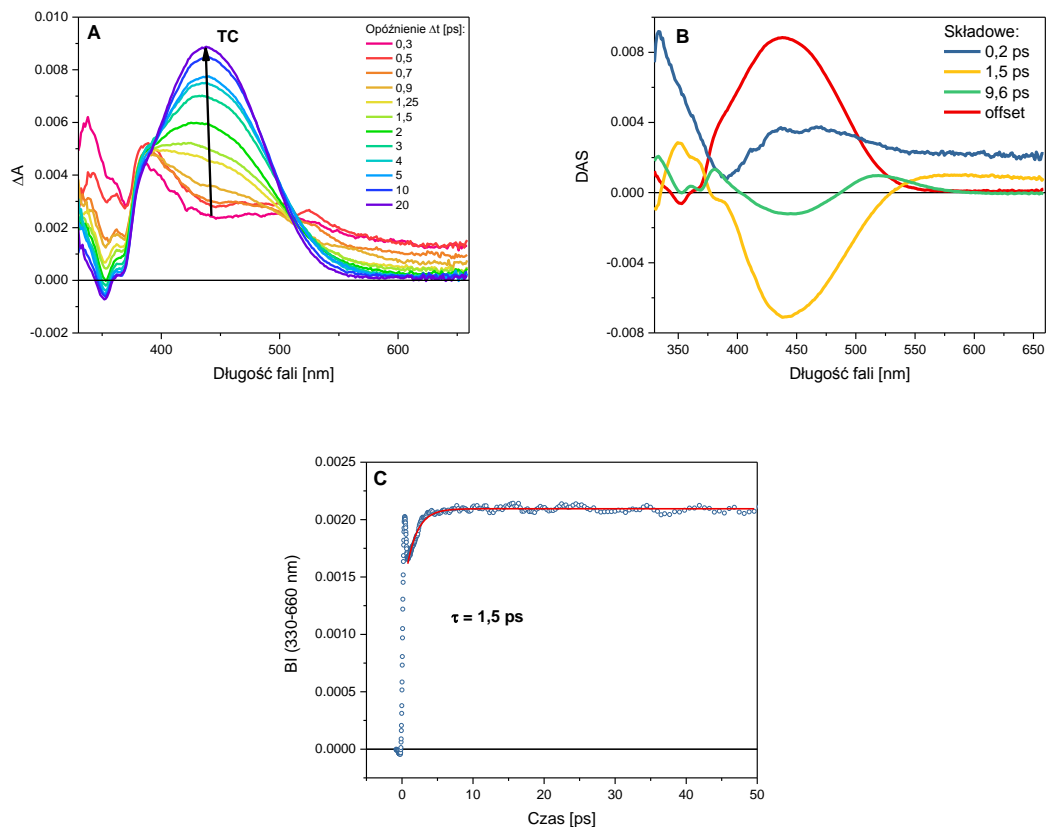
Podobnie jak w przypadku modelowego związku **NP-H**, tak i dla pochodnej **NP-OCH₃** w warunkach ciągłego naświetlania światłem UV również tworzą się dwa izomery **TC** i **TT** o zbliżonych widmach absorpcji UV-vis.

4.3 Tworzenie formy TC

Badania przeprowadzone w warunkach wzbudzenia próbki **NP-OCH₃** w acetonitrylu impulsem laserowym, umożliwiły rejestrację widm absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis, przedstawione na Rysunku 4.3. Otrzymane wyniki są bardzo zbliżone do tych, opisujących tworzenie formy **TC** dla modelowego związku (podrozdział 3.3).

Dla wczesnego opóźnienia (około 0,3 ps) zaobserwowano szerokie dodatnie pasmo absorpcji przejściowej z maksimami przy 385 nm i 500 nm odpowiadające przejściu $S_1 \rightarrow S_n$ ($n > 1$) wzbudzonej formy **CF***. W dłuższym oknie czasowym ($> 0,3$ ps) mogą mieć miejsce dwa procesy: (1) powstanie populacji formy **CF** w stanie gorącym $S_0^{\#}(\mathbf{CF})$ w wyniku konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ lub (2) utworzenie formy **TC** w stanie gorącym $S_0^{\#}(\mathbf{TC})$ na skutek otwarcia pierścienia piranowego.

4.4 Tworzenie formy TT



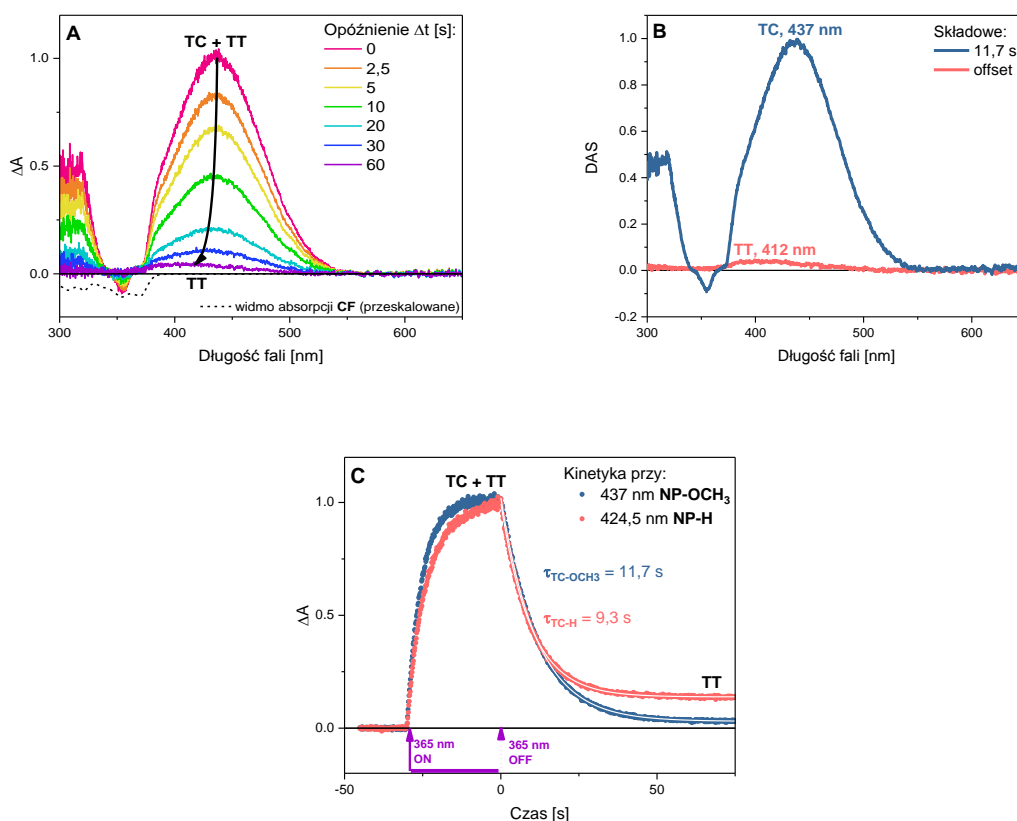
Rysunek 4.3 (A) Widma absorpcji przejściowej UV-vis dla **NP-OCH₃** w acetonitrylu ($c = 2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l) zarejestrowane w oknie czasowym 0,3-20 ps po wzbudzeniu impulsem laserowym (250 fs FWHM, 1,3 μ J) przy $\lambda_{wzb} = 270$ nm. (B) Widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi na podstawie analizy globalnej (model trójeksponencjalny). (C) Kinetyka całki pasmowej BI liczonej w zakresie spektralnym 330-660 nm wraz z dopasowaniem funkcją wykładniczą.

Analiza globalna (Rysunek 4.3B) ujawniła trzy stałe czasowe. Analogicznie do modelowego związku zarówno składową 0,2 ps, jak i 1,5 ps przyporządkowano do zaniku populacji formy zamkniętej **CF** w stanie S_1 . Z kolei najdłuższa składowa (9,6 ps) odpowiada procesowi relaksacji strukturalnej i chłodzenia oscylacyjnego formy **TC** w elektronowym stanie podstawowym S_0 . Tę interpretację potwierdza przebieg kinetyki całki pasmowej BI (330-660 nm), który jest wolny od składowej 9,6 ps. Natomiast kinetyka całki pasmowej wykazuje narastanie jednowykładnicze ze stałą czasową $\tau = 1,5$ ps (Rysunek 4.3C), które jest związane z procesem tworzenia formy **TC**. Wartość ta jest bardzo zbliżona do wartości otrzymanej dla modelowego związku (**NP**, $\tau = 1,7$ ps, Rysunek 3.5).

4.4 Tworzenie formy TT

W prowadzonych badaniach pochyłono się również na procesem tworzenia formy **TT** dla pochodnej metoksylowej. Na skutek oświetlenia próbki UV w czasie 30 s powstają populacje **TC** i **TT**. Rysunek 4.4 przedstawia czasową ewolucję widm absorpcji przejściowej dla **NP-OCH₃**

w cykloheksanie po wyłączeniu światła UV. Początkowe widmo ($t = 0$ s) dotyczy mieszaniny obu izomerów, **TC** i **TT** (pasma dodatnie), jak i wybielenia populacji **CF** (pasmo ujemne). Z kolei dla dłużych czasów ($t = 60$ s) za barwę roztworu odpowiada jedynie długo żyjąca populacja formy **TT**.



Rysunek 4.4 (A) Widma absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis zarejestrowane dla **NP-OCH₃** w cykloheksanie ($c \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) przy $T = 21$ °C zarejestrowane po wyłączeniu UV (LED, 365 nm, 5 mW/cm²). (B) Analiza globalna widm amplitud związanych ze stałymi czasowymi ujawniła dwie składowe: 11,7 s (czas życia formy **TC**) oraz offset (**TT**). (C) Porównanie kinetyk przy 437 nm oraz 424,5 nm odpowiednio dla **NP-OCH₃** i **NP-H**, oba roztwory wstępnie przygotowano o tej samej objętości i absorbancji przy 365 nm.¹⁴⁶

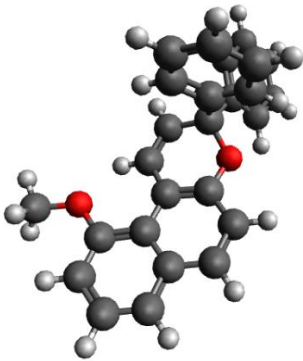
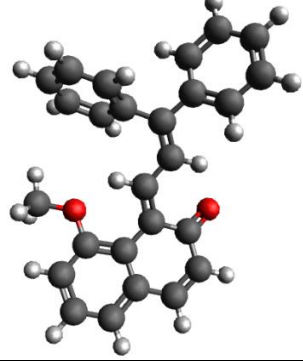
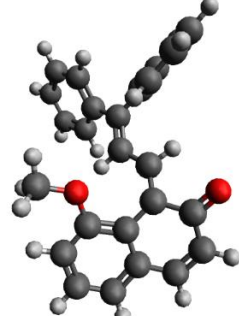
Na Rysunku 4.4B pokazano maksima pasm absorpcji zarówno dla formy **TC**, które przypada na 437 nm oraz **TT** – 412 nm. Wartości te są zbliżone do wyników uzyskanych dla związku modelowego (**TC-H** $\lambda_{max} = 427$ nm, **TT-H** $\lambda_{max} = 412$ nm). Z kolei czas życia populacji formy **TC** jest nieco dłuższy dla pochodnej z grupą metoksyłową 11,7 s (**TC-OCH₃**) vs. 9,3 s (**TC-H**) w cykloheksanie (Tabela 4.1). Polarny rozpuszczalnik, np. acetonitryl, stabilizuje formę **TC** (czas życia $\tau_{50} = 17$ s). Efekt stabilizacji jest oczekiwany ze względu na wysoką wartość momentu dipolowego równą 7,2 D dla **TC-OCH₃** wedle obliczeń kwantowo-mechanicznych (Tabela 4.2).

4.4 Tworzenie formy TT

Tabela 4.1 Właściwości fotofizyczne formy TC w roztworze: maksima pasm absorpcji w stanach S_0 i S_1 , czas życia w stanie podstawowym τ_{S_0} oraz wzbudzonym τ_{S_1} .¹⁴⁶ Temperatura: ¹ 21 °C; Dokładność: ¹ $\pm 5\%$, ² $\pm 10\%$

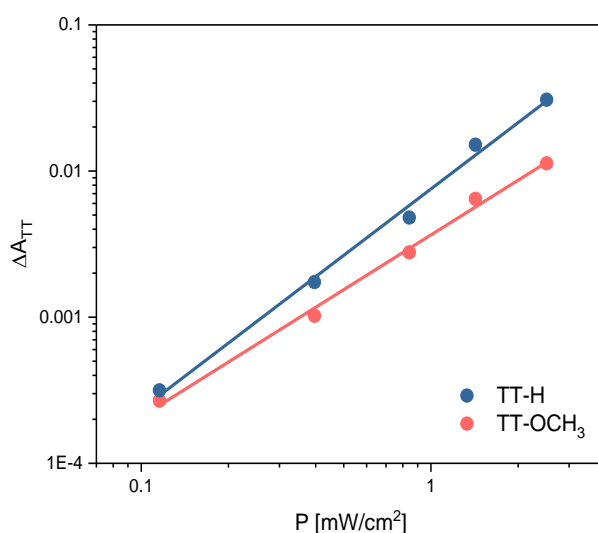
| Związek | Rozpuszczalnik | $S_0(\text{TC}) \lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ | τ_{S_0}, s | $S_1(\text{TC}) \lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ | τ_{S_1}, ps |
|---------------------|----------------|--|------------------------|--|-------------------------|
| TC-OCH ₃ | cykloheksan | 437 nm | 11,7 ¹ | 525 nm | 0,47 ² |
| | acetonitryl | 447 nm | 17,0 ¹ | 545 nm | 0,27 ² |
| TC-H | cykloheksan | 427 nm | 9,3 ¹ | 520 nm | 0,87 ² |
| | acetonitryl | 430 nm | 8,6 ¹ | 513 nm | 0,31 ² |

Tabela 4.2 Zoptymalizowane geometrie CF dla NP-OCH₃, jak i form barwnych TC oraz TT na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych na poziomie metody B3LYP w bazie 6-311++ G(3df, 3pd). Obliczone energie wzbudzenia oraz wartości siły oscylatora wyznaczone metodą TD-DFT z PCM w acetonitrylu.

| Forma | | E [eV] | λ [nm] | Siła oscylatora f |
|--|-----------------------|--------|----------------|---------------------|
| CF $\mu(S_0) = 3,1 \text{ D}$  | $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,37 | 368 | 0,1628 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 4,04 | 307 | 0,0070 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 4,23 | 293 | 0,0072 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,30 | 288 | 0,0022 |
| TC $\mu(S_0) = 7,2 \text{ D}$  | $S_0 \rightarrow S_1$ | 2,49 | 497 | 0,6084 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 2,91 | 425 | 0,0697 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,06 | 406 | 0,0661 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,48 | 356 | 0,0423 |
| TT $\mu(S_0) = 7,9 \text{ D}$  | $S_0 \rightarrow S_1$ | 2,50 | 496 | 0,4742 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,00 | 413 | 0,0775 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,07 | 404 | 0,1853 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,45 | 360 | 0,0119 |

Kinetyki z Rysunku 4.4C dla czasów ok. 70 s przedstawiają poziom sygnału absorpcji formy **TT** odpowiednio dla obu pochodnych (**TT-H** i **TT-OCH₃**). W przypadku pochodnej z grupą metoksyłową tworzy się czterokrotnie mniej formy **TT** w porównaniu do modelowego związku.

Badania przeprowadzone dla modelowego związku w celu ujawnienia wpływu mocy światła UV na sygnał absorpcji formy **TT** wykazały współczynnik nachylenia tej zależności równy 1,5 (Rysunek 3.14). W przypadku „czystego” procesu dwufotonowego (**CF**→**TC**→**TT**) spodziewany współczynnik wyniósłby 2, natomiast „czysty” proces jednofotonowy (**CF**→**TT**) skutkowałby wartością 1. Skoro dla **NP-H** wyznaczona wartość wynosi 1,5, to świadczy o tym, że oba procesy, zarówno jednofotonowy jak i dwufotonowy, są obecne. Z kolei na podstawie danych dla pochodnej z grupą metoksyłową współczynnik nachylenia prostej jest mniejszy i wynosi 1,2 (Rysunek 4.5). Świadczy to o mniejszym udziale kanału dwufotonowego, co zgadza się również z tym, że formy **TT-OCH₃** tworzy się mniej niż **TT-H**.

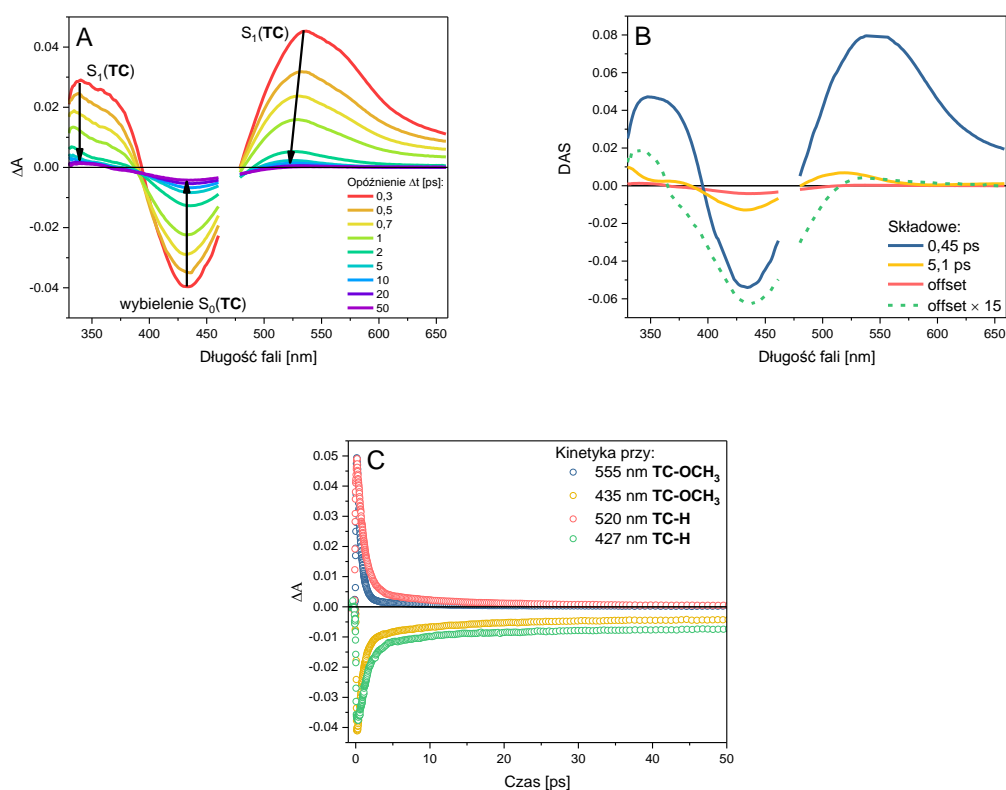


Rysunek 4.5 Wykres w skali logarytmicznej dla absorpcji populacji formy **TT** w zależności od intensywności światła UV. Dopasowanie do danych dla modelowego związku funkcji liniowej wykazuje współczynnik nachylenia niebieskiej prostej wynoszący 1,5 (**TT-H**), a różowej (dopasowanie do danych dla **TT-OCH₃**) nachylenie 1,2.

Zmniejszenie udziału kanału dwufotonowego tworzenia **TT-OCH₃** przypuszczalnie związane jest z częściowym zablokowaniem procesu fotoizomeryzacji **TC**→**TT** lub ze wzrostem stałej szybkości konkurencyjnego kanału dezaktywacji formy **TC** w stanie wzbudzonym **S₁** (np. procesem konwersji wewnętrznej **S₁**→**S₀**). Hipotezy te zostaną opisane w dalszej części rozprawy.

4.5 Właściwości fotofizyczne formy TC w stanie wzbudzonym

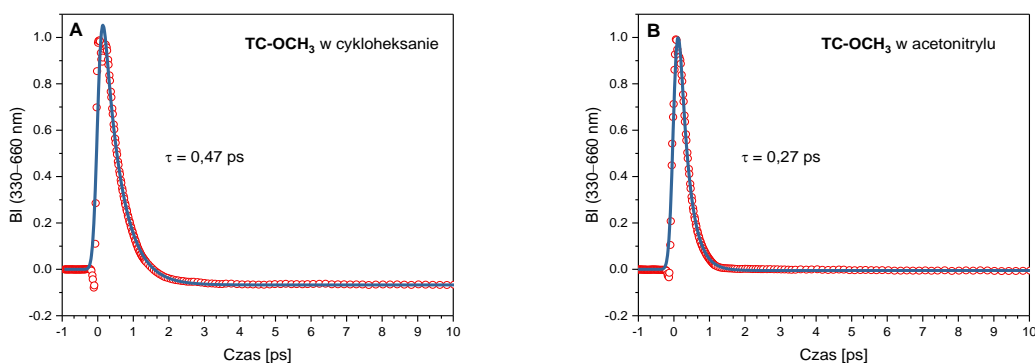
W celu wyjaśnienia procesu dezaktywacji formy **TC** we wzbudzonym stanie singletowym przeprowadziliśmy eksperyment absorpcji przejściowej UV-vis w pikosekundowej skali czasu. W celu otrzymania stałego stężenia populacji formy **TC** pochodna **NP-OCH₃** w cykloheksanie była naświetlana ciągłym światłem UV (LED, 365 nm). W tych warunkach eksperymentalnych forma **TT** również była obecna w próbce, jednak stężenie populacji **TT** jest ponad 20 razy mniejsze od formy **TC**. Ponadto wybrana długość fali wzbudzenia (475 nm) faworyzuje wzbudzenie formy **TC** nad **TT** zgodnie z położeniem pasm absorpcji obu form (Rysunek 4.4). Zatem zmierzone widma absorpcji przejściowej można bezpiecznie przypisać wyłącznie do wzbudzonej formy **TC**. Rysunek 4.6A przedstawia ewolucję pasm absorpcji przejściowej w czasie przy wzbudzeniu formy **TC-OCH₃**. Pod względem kształtu otrzymane widma są podobne do widm związku modelowego (**TC-H**, podrozdział 3.6).



Rysunek 4.6 (A) Widma absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis zarejestrowane dla **TC-OCH₃** w cykloheksanie przy wzbudzeniu $\lambda_{wzb} = 475$ nm. (B) Widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi (0,45 ps, 5,1 ps oraz offset) uzyskane na podstawie analizy globalnej. (C) Wybrane kinetyki przy maksimach pasm: absorpcji **TC** w stanie wzbudzonym S_1 i depopulacji stanu podstawowego S_0 formy **TC** w cykloheksanie. Dane dla **TC-OCH₃** i **TC-H** zostały zarejestrowane zachowując jednakowe warunki eksperymentalne.¹⁴⁶

Dodatknie pasmo absorpcji przejściowej z maksimum przy 525 nm pojawiające się na początku ($\Delta t = 0,3$ ps) odpowiada formie **TC** w singletowym stanie wzbudzonym S_1 (przejście elektronowe $S_1 \rightarrow S_n$). Amplituda tego pasma ulega znacznemu zanikowi (88 %) w oknie czasowym 0,3-2 ps,

czemu towarzyszy zanik ujemnego pasma z maksimum przy 435 nm. To ujemne pasmo związane jest z depopulacją formy **TC** w stanie S_0 na skutek wzbudzenia próbki impulsem laserowym (475 nm). Przeprowadzona analiza globalna ujawniła dwie stałe czasowe (Rysunek 4.6B): 0,45 ps związaną z czasem życia τ_{S_1} formy **TC** w stanie S_1 oraz 5,1 ps odpowiadającą chłodzeniu oscylacyjnemu „gorącej” formy **TC** w stanie S_0 powstałej na skutek konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$. Czas życia τ_{S_1} można również wyznaczyć na podstawie analizy kinetyki całki pasmowej BI (0,47 \pm 0,05 ps, Rysunek 4.7). Widmo ΔA dla długich czasów ($\Delta t \approx 50$ ps), tzw. offset, wykazuje słabe dodatnie pasmo przy 535 nm (Rysunek 4.6B, przeskalowanie offsetu $\times 15$ dodane w celu lepszej wizualizacji danych), które można przypisać do populacji **TC-OCH₃** we wzbudzonym stanie trypletowym T_1 utworzonej w wyniku przejścia międzysystemowego $S_1 \rightarrow T_1$, poprzez analogię z fotofizyką opisaną dla **TC-H** (podrozdział 3.6).



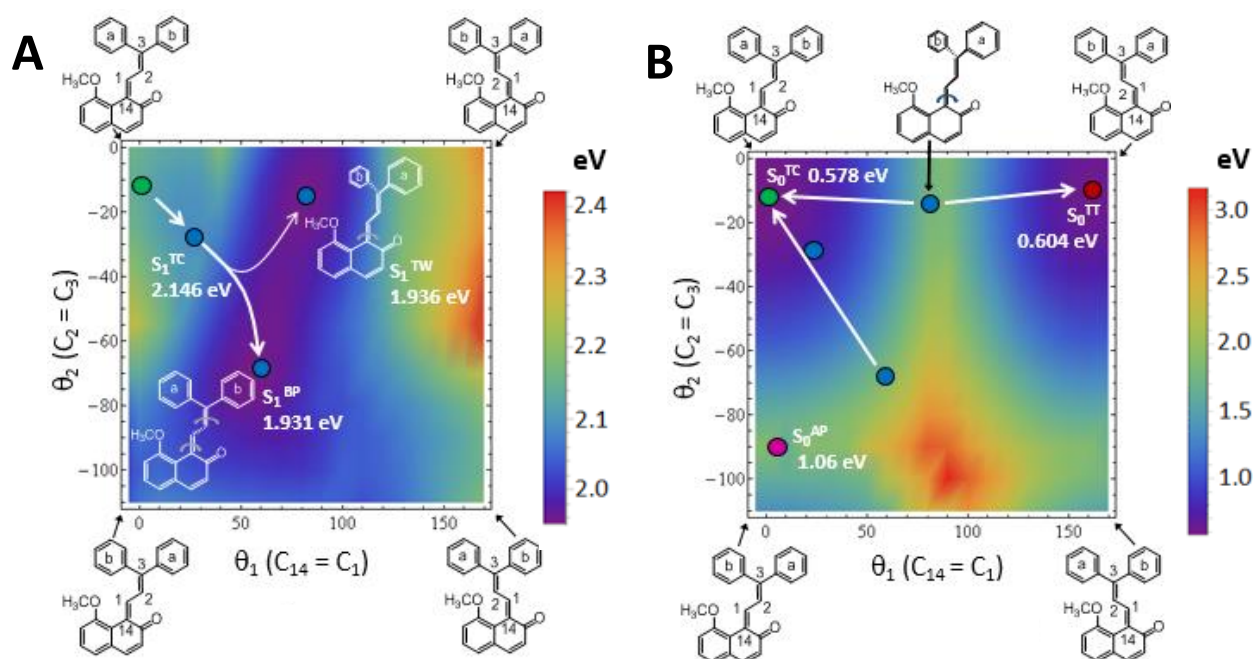
Rysunek 4.7 Kinetyki całki pasmowej dla **TC-OCH₃** w cykloheksanie (A) oraz acetonitrylu (B). Dopasowanie wykonano z wykorzystaniem funkcji wykładniczej z uwzględnieniem funkcji aparaturowej IRF.¹⁴⁶

Zaobserwowano również wpływ polarności rozpuszczalnika na czas życia stanu wzbudzonego S_1 formy **TC-OCH₃** (0,27 ps w acetonitrylu vs. 0,47 ps w cykloheksanie, Rysunek 4.7), przypuszczalnie ze względu na łatwiej osiągalne przecięcie stożkowe (CI) pomiędzy stanem S_1 a S_0 , co skutkuje wzrostem stałej szybkości konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$.

Czas życia singletowego stanu wzbudzonego S_1 formy **TC-OCH₃** ulega znaczącemu skróceniu w porównaniu do **TC-H** (0,47 ps vs. 0,87 ps w cykloheksanie, Tabela 4.1). Ponadto w oknie czasowym 50 ps w większym stopniu zanika ujemne pasmo, związane z depopulacją stanu S_0 dla formy **TC-OCH₃** względem **TC-H** (Rysunek 4.6). Obie obserwacje można wytłumaczyć bardziej efektywnym kanałem konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ w przypadku formy **TC-OCH₃**. Tym samym mniej wydajne stają się pozostałe kanały dezaktywacji formy **TC** w stanie S_1 , takie jak tworzenie formy **TT**. Ponadto kanał fotoizomeryzacji **TC** \rightarrow **TT** jest utrudniony wedle zaawansowanych obliczeń teoretycznych.

4.6 Model teoretyczny mechanizmu fotoizomeryzacji TC→TT

Dr hab. Michał Rode wyznaczył dwuwymiarowe powierzchnie minimalnej energii potencjalnej (PES) w stanie wzbudzonym S_1 oraz podstawowym S_0 (Rysunek 4.8) zarówno dla formy **TC-OCH₃**, jak i **TC-H** (podrozdział 3.7). W obu przypadkach rozważa się dwa typy mechanizmu fotoizomeryzacji **TC→TT**: *single-twist* oraz *bicycle-pedal*. Analizę procesu fotoizomeryzacji **TC→TT** możemy rozpocząć od geometrii **TC** znajdującej się w stanie podstawowym S_0 (Rysunek 4.8). Absorpcja pojedynczego fotonu przez formę **TC** prowadzi do minimum w stanie wzbudzonym S_1^{TC} . Stan ten może dalej ewoluować w kierunku S_1^{BP} lub S_1^{TW} , przy czym wedle obliczeń proces *bicycle-pedal* jest wiodący ze względu na niższą energię stanu S_1^{BP} (1,931 eV) w porównaniu do S_1^{TW} (1,936 eV). Tworzona populacja S_1^{BP} ulega następnie konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$, przez co tworzy się kanał odtwarzający populację **TC** w stanie S_0 . Natomiast ścieżka tworzenia formy **TT** w mechanizmie *single-twist* jest energetycznie deprecjonowana. W przypadku modelowego związku **NP** główną ścieżką dezaktywacji stanu S_1^{TC} był proces *single-twist* (podrozdział 3.7), co tłumaczy wyższą wydajność tworzenia formy **TT-H** w porównaniu do **TT-OCH₃**.



Rysunek 4.8 Powierzchnie minimalnej energii potencjalnej dla najniższego elektronowego stanu wzbudzonego S_1 (A) i stanu podstawowego S_0 (B) dla pochodnej **TC-OCH₃** w funkcji współrzędnych θ_1 (C₁₄ = C₁) oraz θ_2 (C₂ = C₃). Wartości energii potencjalnej dla wybranych geometrii są podane w eV. (A) Niebieskie kółka reprezentują minima w stanie wzbudzonym: S_1^{TC} – minimum powstałe po wzbudzeniu S_0^{TC} , S_1^{BP} – uzyskane na ścieżce typu bicycle-pedal, S_1^{TW} – osiągnięte na drodze mechanizmu single-twist. (B) Kółka koloru zielonego, czerwonego i magenta przedstawiają odpowiednio lokalne minima w stanie podstawowym S_0^{TC} , S_0^{TT} i S_0^{AP} .¹⁴⁶ Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonano z zastosowaniem metody ADC(2)/cc-pVDZ dla stanu wzbudzonego S_1 oraz MP2/cc-pVDZ dla stanu podstawowego S_0 .¹⁴⁶

4.7 Podsumowanie

Przeprowadzone doświadczenia wykazały czterokrotnie niższą wydajność kwantową tworzenia formy **TT** dla pochodnej **NP-OCH₃** w porównaniu do związku modelowego **NP-H**. Wynika to z bardziej efektywnego bezpromienistego kanału konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$, który odtwarza formę **TC**. Świadczą o tym wyniki ultraszybkiej spektroskopii w zakresie UV-vis, które wykazały, że czas życia stanu wzbudzonego τ_{S_1} formy **TC** pochodnej z grupą -OCH₃ jest krótszy ($0,47 \pm 0,05$ ps) niż w przypadku modelowego związku ($0,87 \pm 0,09$ ps). Natomiast obliczenia teoretyczne wskazują na utrudniony proces fotoizomeryzacji typu *single-twist* **TC-OCH₃** \rightarrow **TT-OCH₃**. Faworyzowaną ścieżką okazuje się być mechanizm typu *bicycle-pedal* prowadzący fotowzbudzoną cząsteczkę **TC-OCH₃** do energetycznego minimum stanu S_1^{BP} , gdzie następuje konwersja wewnętrzna $S_1 \rightarrow S_0$, a powstała geometria ewoluuje do energetycznego minimum formy **TC-OCH₃**. Tym samym ścieżka typu *bicycle-pedal* to kanał fotostabilizujący formę **TC**, który utrudnia fotoizomeryzację **TC** \rightarrow **TT**.

Rozdział V

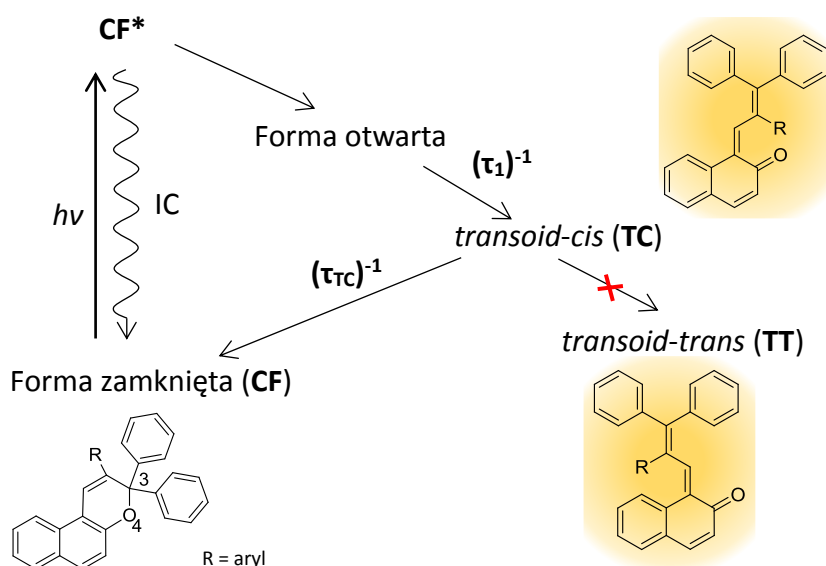
Pochodne 3*H*-naftopiranu z podstawnikiem
arylowym w pozycji C2

5.1. Wprowadzenie

W celu opracowania potencjalnie optymalnych materiałów fotofunkcyjnych, których fotoindukowane zabarwienie zanika bardzo szybko, grupa prof. J. Abe przeprowadziła syntezę nowych pochodnych 3*H*-naftopiranów z aryłowymi podstawnikami w pozycji C2 pierścienia piranowego.⁶⁸ Takie pochodne wykazują brak tworzenia formy **TT**, a czas życia formy **TC** jest rekordowo krótki (kilkadziesiąt μ s w roztworze). Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, za krótki czas życia formy **TC** odpowiada kształt krzywej energii potencjalnej w termicznym procesie **TC**→**CF**.¹³⁷ W ramach niniejszej rozprawy zrealizowano badania w celu uzyskania pełniejszej wiedzy o mechanizmie reakcji fotochromowej w aryłowych pochodnych 3*H*-naftopiranów.

5.2. Wstępna propozycja mechanizmu fotoreakcji

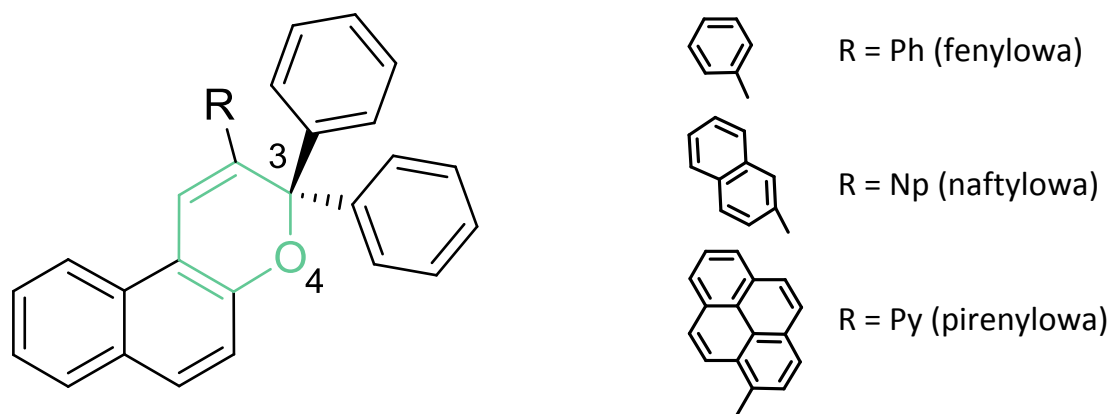
Proponowany mechanizm reakcji fotochromowej przedstawiony został na Schemacie 5.1. Fotoreakcję rozpoczyna akt absorpcji fotonu z zakresu UV przez 3*H*-naftopiran, powstaje cząsteczka w singletowym stanie wzbudzonym. Ewolucja geometrii cząsteczki w stanie S_1 prowadzi do przecięcia stożkowego (CI) stanu S_1 i S_0 .^{47-48, 51, 88, 136, 161} W punkcie tym dochodzi do pęknięcia wiązania C—O lub konwersji wewnętrznej (IC) S_1 → S_0 .



Schemat 5.1 Proponowany mechanizm reakcji fotochromowej dla aryłowych pochodnych NP.¹⁶²

W celu opisu wczesnych etapów reakcji fotochromowej zastosowano ultraszybką czasowo-rozdzielczą spektroskopię optyczną. Zaplanowano badania w różnych rozpuszczalnikach w celu sprawdzenia wpływu ich właściwości (tj. lepkość, polarność, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych) na przebieg reakcji fotochromowej. Oczekiwano, że dobór aryłowych podstawników w pozycji C2 **NP** wpłynie na fotoindukowaną reakcję otwarcia pierścienia

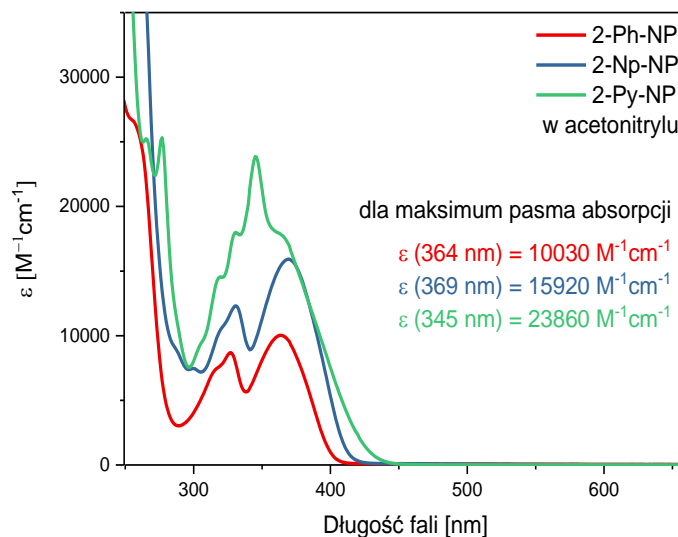
piranowego prowadzącą do formy barwnej **TC**. Do badań wybrano trzy pochodne 3H-naftopiranu (Rysunek 5.1): fenylową (**2-Ph-NP**), naftylową (**2-Np-NP**) i pirenylową (**2-Py-NP**). Synteza badanych związków została przeprowadzona przez zespół profesora Jiro Abe z Uniwersytetu Aoyama Gakuin w Tokio (Japonia), wg procedur opisanych w publikacji.⁶⁸



Rysunek 5.1 Badane pochodne 3H-naftopiranu z podstawnikami w pozycji C2 pierścienia piranowego.

5.3. Widma absorpcji stacjonarnej

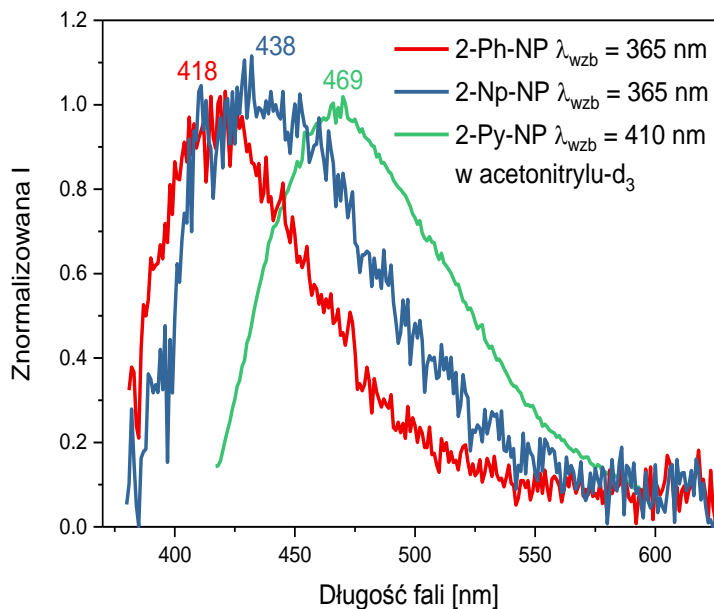
Wszystkie trzy arylove pochodne **NP** w roztworze wykazują maksimum pasma absorpcji w zakresie UV 340-380 nm (Rysunek 5.2).



Rysunek 5.2 Stacjonarne widma absorpcji UV-vis dla pochodnych fenylowej, naftylowej i pirenylowej w acetonitrylu.¹⁶²

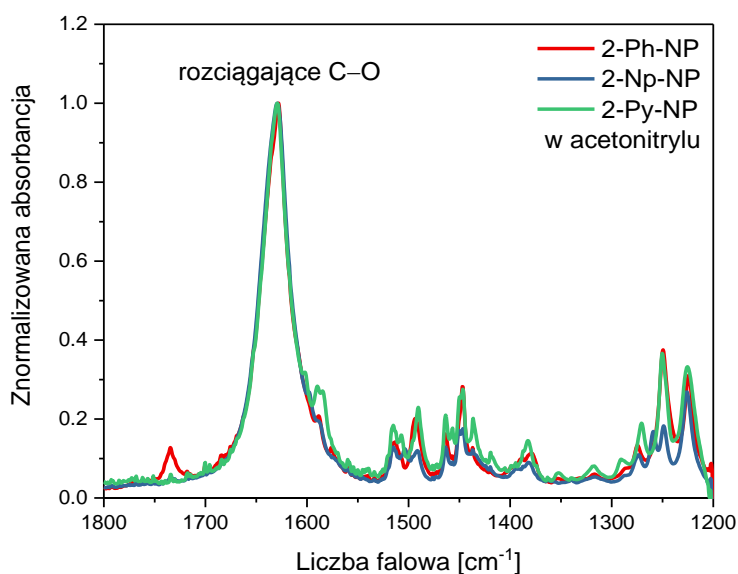
Widma fluorescencji $S_1 \rightarrow S_0$ badanych pochodnych naftopiranu przedstawia Rysunek 5.3. Zostały one zarejestrowane przy wzbudzeniu ($\lambda_{\text{wzb}} = 365$ lub 410 nm) odpowiadającemu przejściu elektronowemu $S_0 \rightarrow S_1(\pi, \pi^*)$. Maksima pasma fluorescencji przesuwają się ku czerwieni wraz ze

wzrostem wielkości podstawnika: $\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ (**2-Ph-NP**) = 418 nm, $\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ (**2-Np-NP**) = 438 nm, $\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ (**2-Py-NP**) = 469 nm odpowiednio dla pochodnej fenylowej, naftylowej i pirenylowej.



Rysunek 5.3 Widma fluorescencji dla pochodnych fenylowej, naftylowej i pirenylowej w acetonitrylu z podaną długością fali wzbudzenia.¹⁶²

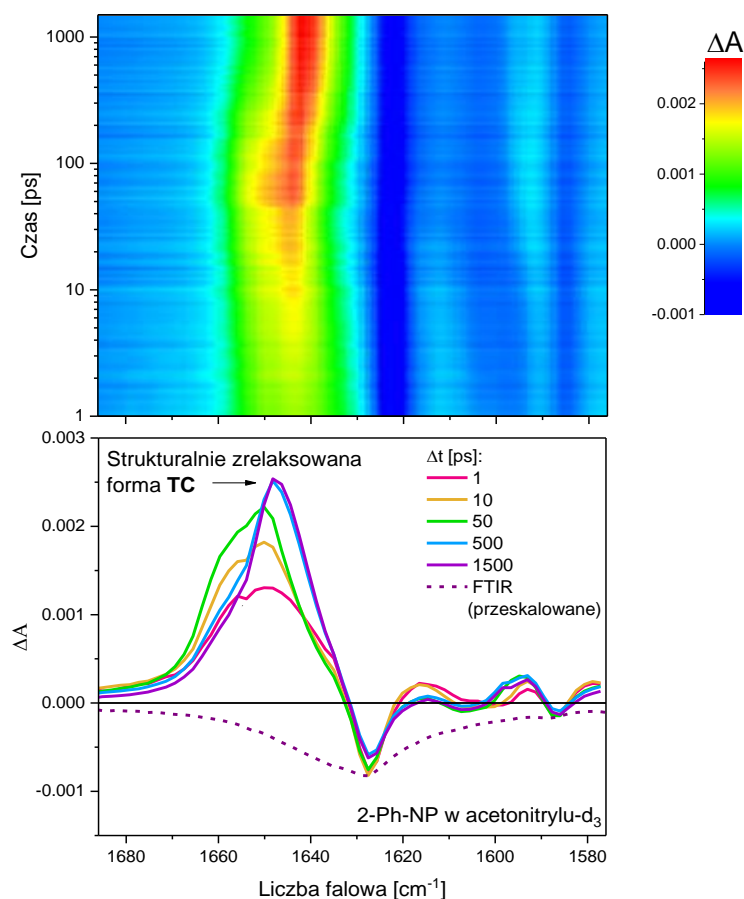
Z kolei spektroskopia FT-IR wykazuje silne pasmo absorpcji przy 1630 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym $\text{C}_3\text{-O}_4$ w pierścieniu piranowym badanych pochodnych arylowych **NP** (Rysunek 5.4).



Rysunek 5.4 Widma IR dla badanych pochodnych 3H-naftopirany w acetonitrylu.

5.4. Absorpcja przejściowa w zakresie średniej podczerwieni

Przeprowadzono badania w zakresie średniej podczerwieni po wzbudzeniu **2-Ph-NP** w acetonitrylu- d_3 (impuls laserowy, $\lambda_{wzb} = 356$ nm, Rysunek 5.5). Zaobserwowano ultraszybkie (< 1 ps) tworzenie się pasma absorpcji przejściowej przy 1650 cm^{-1} , które można przypisać drganiu rozciągającemu związanego z grupą karbonylową obecną w formie powstałej na skutek otwarcia pierścienia piranowego. W dłuższym oknie czasowym (do 500 ps) to dodatkowe pasmo nieznacznie przesuwa się do wartości 1645 cm^{-1} , odpowiadając strukturalnie zrelaksowanej formie **TC** w stanie podstawowym. Przypuszczamy, że to wczesne dodatkowe pasmo dla opóźnienia 1 ps odpowiada już formie **TC**. Pasma to (Rysunek 5.5) dla opóźnienia 1 ps jest intensywne, a dla dalszych opóźnień przesuwa się w kierunku niższych częstotliwości.

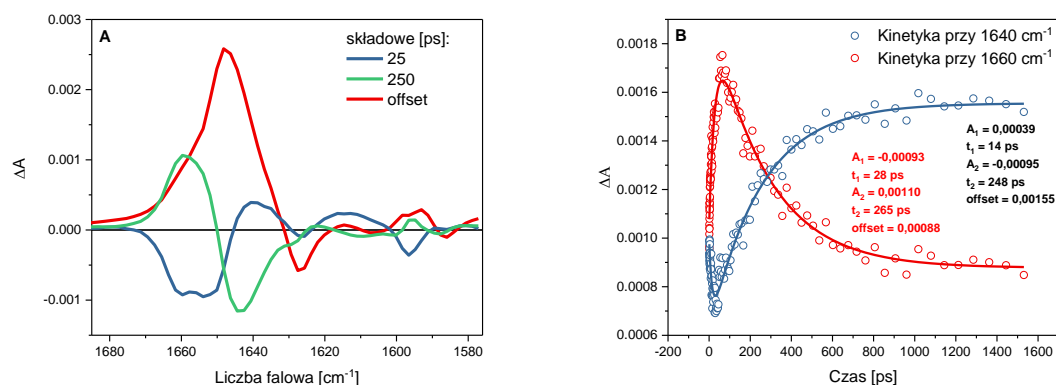


Rysunek 5.5 Widma absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni zarejestrowane w oknie czasowym 1-1500 ps po wzbudzeniu **2-Ph-NP** w acetonitrylu- d_3 ($c \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $\lambda_{wzb} = 356$ nm). Dodano również odwrócone i przeskalowane stacjonarne widmo absorpcji FT-IR dla **2-Ph-NP** w acetonitrylu- d_3 .¹⁶²

Analiza globalna powyższych danych (Rysunek 5.6A) ujawniła dwie stałe czasowe $\tau_0 = 25$ ps i $\tau_1 = 250$ ps, podobne wartości uzyskaliśmy przy analizie kinetyk wyznaczonych przy 1640 cm^{-1} oraz 1660 cm^{-1} (Rysunek 5.6B). Krótka składowa τ_0 (25 ps) związana jest z przesunięciem

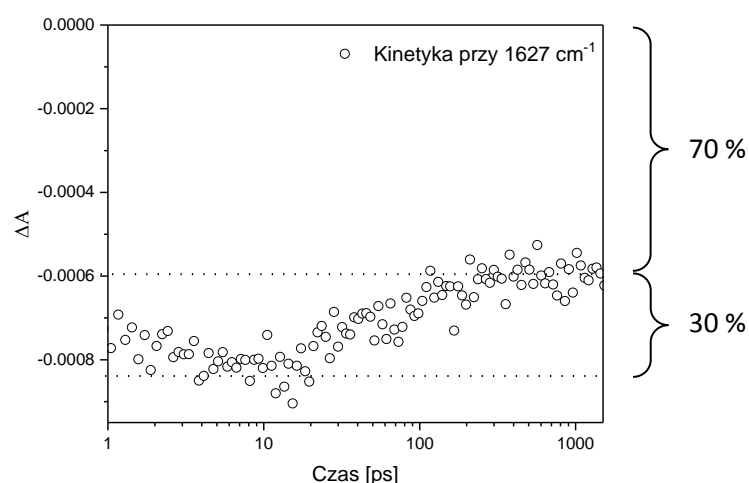
5.4 Absorpcja przejściowa w zakresie średniej podczerwieni

maksimum pasma do ok. 1653 cm^{-1} (charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy C=O). To przesunięcie spektralne może być przypisane do solwatacji i chłodzenia oscylacyjnego formy TC. Z kolei długą składową τ_1 (250 ps) przypisujemy do procesu relaksacji strukturalnej zachodzącej w formie TC.



Rysunek 5.6 (A) Widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi uzyskane na podstawie analizy globalnej (model dwuwykładniczy) dla **2-Ph-NP** w acetonitrylu- d_3 ($\lambda_{wzb} = 356\text{ nm}$) oraz (B) wybrane kinetyki absorpcji przejściowej.¹⁶²

Eksperyment przeprowadzony w acetonitrylu- d_3 umożliwił także oszacowanie wydajności kwantowej tworzenia formy barwnej TC. Na podstawie kinetyki przy 1627 cm^{-1} (Rysunek 5.7) opisującej wybielenie stanu podstawowego S_0 formy zamkniętej CF można oszacować, że 30 % fotowzbudzonych cząsteczek powraca do stanu podstawowego CF. Oznacza to, że wydajność kwantowa otwarcia pierścienia jest bliska 70 % (przy założeniu, że na końcu wybranej kinetyki pozostaje jedynie sygnał od wybielonej formy CF).



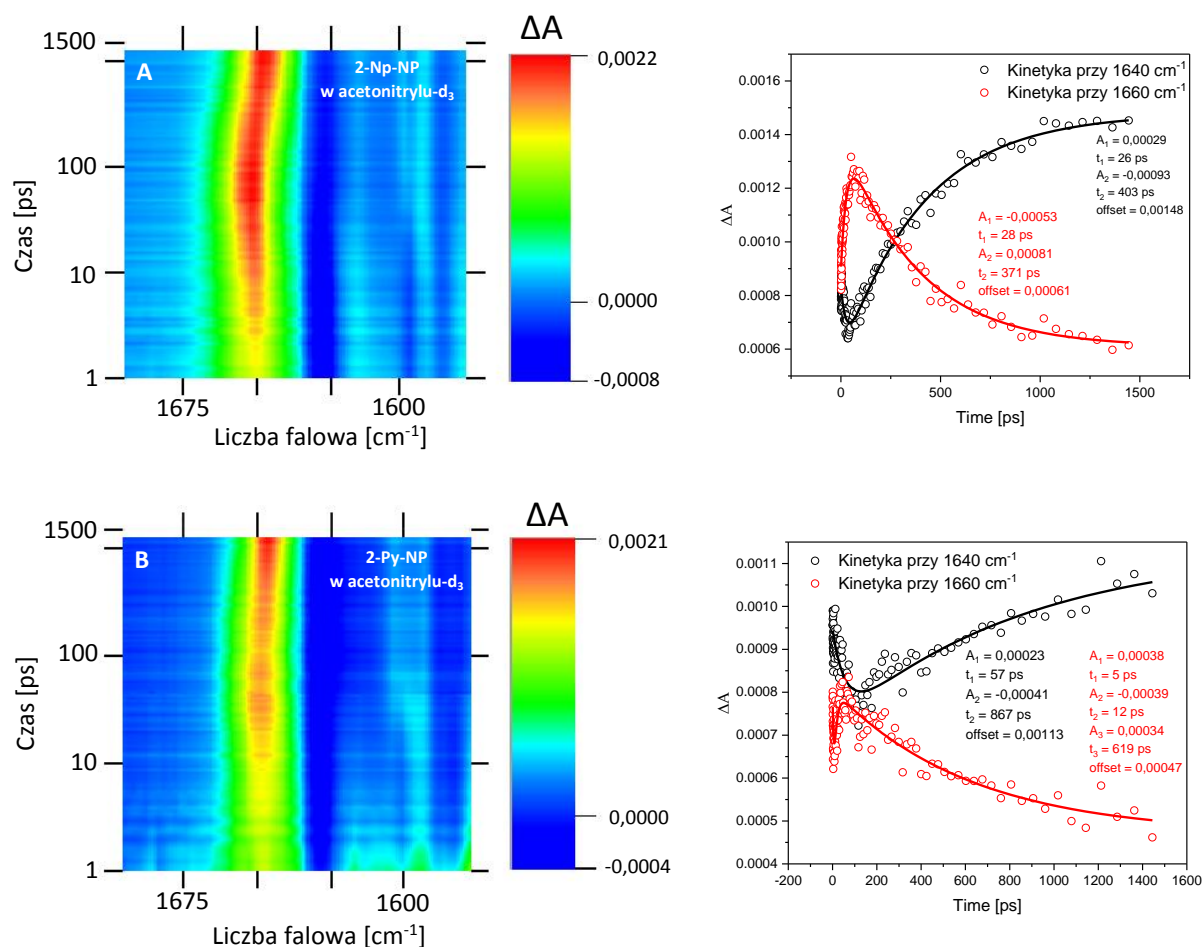
Rysunek 5.7 Oszacowanie wydajności kwantowej konwersji wewnętrznej $\Phi_{IC} \approx 0,3$ dla **2-Ph-NP** w acetonitrylu- d_3 na podstawie kinetyki absorpcji przejściowej przy 1627 cm^{-1} .¹⁶² Zakłada się, że sygnał pochodzi jedynie od populacji formy CF.

Zmiana rozpuszczalnika na dichlorometan nieznacznie wpłynęła na dane w porównaniu do wyników otrzymanych w acetonitrylu- d_3 , jedynie stała czasowa τ_1 jest dłuższa ($\tau_1 \approx 460$ ps). Tabela 5.1 przedstawia wyniki uzyskane z absorpcji przejściowej dla arylowych pochodnych 3H-naftopiranów przy zastosowaniu rozpuszczalników o różnych właściwościach. Zarówno lepkość, jak i polarność rozpuszczalnika istotnie wpływają na procesy prowadzące do strukturalnie zrelaksowanej formy **TC**. Wniosek ten dotyczy wszystkich pochodnych arylowych (**2-Ph-NP**, **2-Np-NP** i **2-Py-NP**). Ponadto wraz ze wzrostem wielkości podstawnika stała czasowa τ_1 ulega wydłużeniu w acetonitrylu- d_3 (odpowiednio 250 ps, 400 ps i 830 ps, Rysunek 5.8). Wniosek ten jest zgodny z intuicją, ponieważ obecność bardziej rozbudowanego podstawnika może utrudniać zmianę geometrii cząsteczki w roztworze.

Tabela 5.1. Czas życia τ_{S_1} pochodnych 3H-naftopiranu w stanie elektronowo wzbudzonym S_1 , τ_1 to czas relaksacji strukturalnej formy **TC** oraz τ_{TC} to czas życia populacji **TC**. Lepkość η , polarność π^* oraz stała dielektryczna ϵ dodano w oparciu o literaturę.¹⁶³ Charakterystyczne maksima pasm absorpcji formy **TC** uzyskano na podstawie wyników absorpcji przejściowej w oknie czasowym 2-3 ns.¹⁶² Błąd pomiarowy ^a $\pm 10\%$, ^b $\pm 15\%$, ^c $\pm 30\%$; ^d CD_2Cl_2 .

| Pochodna | Zakres | Rozpuszczalnik | η , cP | π^* | ϵ | τ_{S_1} , ps | τ_1 , ps | τ_{TC} , μ s | TC λ_{abs}^{max} |
|----------------|--------|--------------------|-------------|---------|------------|-------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| 2-Ph-NP | UV-vis | acetonitryl | 0,341 | 0,66 | 35,94 | 0,3 | 260 ^a | 32 ^a | 431 nm |
| | UV-vis | dichlorometan | 0,411 | 0,82 | 8,93 | 0,2 | 560 ^a | 40 ^a | 441 nm |
| | UV-vis | <i>n</i> -heksan | 0,294 | -0,11 | 1,88 | 0,3 | 590 ^a | 21 ^a | 423 nm |
| | UV-vis | <i>n</i> -heptan | 0,397 | -0,06 | 1,92 | 0,35 | 620 ^a | 20 ^a | 425 nm |
| | UV-vis | cykloheksan | 0,898 | 0,00 | 2,02 | 0,4 | 940 ^b | 23 ^a | 430 nm |
| | IR | acetonitryl- d_3 | – | – | – | – | 250 ^b | – | 1648 cm^{-1} |
| | IR | dichlorometan | 0,411 | 0,82 | 8,93 | – | 460 ^b | 36 ^{a,d} | 1645 cm^{-1} |
| 2-Np-NP | UV-vis | acetonitryl | 0,341 | 0,66 | 35,94 | 0,35 | 400 ^a | 35 ^a | 438 nm |
| | UV-vis | <i>n</i> -heksan | 0,294 | -0,11 | 1,88 | 0,3 | 810 ^b | 17 ^a | 433 nm |
| | IR | acetonitryl- d_3 | – | – | – | – | 370 ^b | – | 1648 cm^{-1} |
| | IR | dichlorometan | 0,411 | 0,82 | 8,93 | – | 590 ^b | – | 1646 cm^{-1} |
| 2-Py-NP | UV-vis | acetonitryl | 0,341 | 0,66 | 35,94 | 0,35 | 950 ^b | 77 ^a | 446 nm |
| | UV-vis | <i>n</i> -heksan | 0,294 | -0,11 | 1,88 | 0,4 | 2700 ^c | 30 ^a | 444 nm |
| | IR | acetonitryl- d_3 | – | – | – | – | 830 ^b | – | 1647 cm^{-1} |
| | IR | dichlorometan | 0,411 | 0,82 | 8,93 | – | 1500 ^c | – | 1646 cm^{-1} |

5.5 Absorpcja przejściowa w zakresie UV-vis



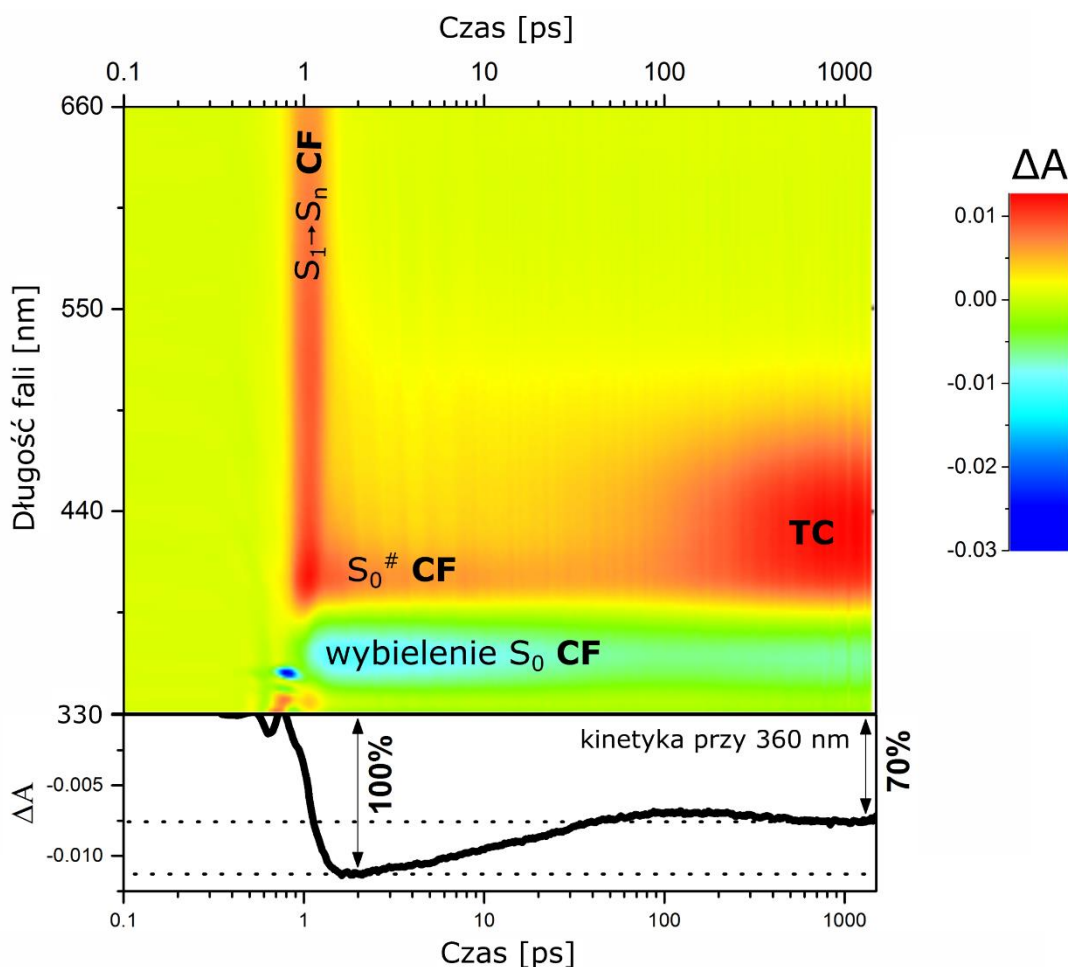
Rysunek 5.8 Wyniki absorpcji przejściowej w zakresie średniej podczerwieni zarejestrowane w oknie czasowym 1-1500 ps po wzbudzeniu pochodnej (A) naftyłowej (**2-Np-NP**) i (B) pirenylowej (**2-Py-NP**) w acetonitrylu- d_3 ($\lambda_{wzb} = 356$ nm) oraz wybrane kinetyki przy 1640 cm^{-1} i 1660 cm^{-1} .¹⁶²

5.5. Absorpcja przejściowa w zakresie UV-vis

Dane absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis przedstawione są na Rysunku 5.9. Analiza kinetyki wybielenia stanu podstawowego **CF** wyznaczonej przy długości fali sondującej $\lambda = 360$ nm wskazuje na kwantową wydajność konwersji wewnętrznej równą 0,3 zgodnie z danymi uzyskanymi w zakresie średniej podczerwieni. Zatem wydajność kwantowa reakcji fotochromowej dla **2-Ph-NP** wynosi $\Phi \approx 0,7$. Należy dodać, że kinetyka przy 360 nm dotyczy głównie wybielenia formy **CF** i praktycznie jest wolna od udziału absorpcji formy **TC**, świadczy o tym podobny kształt ujemnego pasma absorpcji przejściowej (Rysunek 5.11A) w porównaniu do stacjonarnego widma absorpcji formy **CF**.

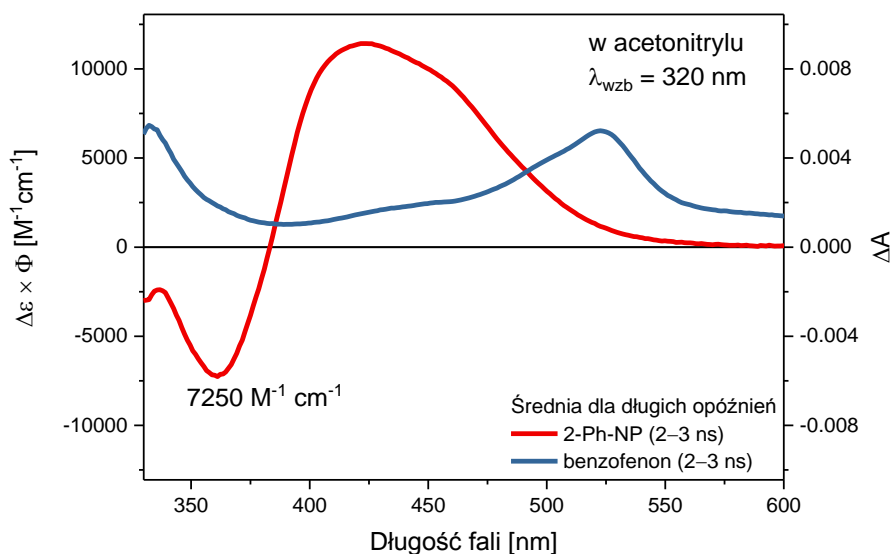
Przedstawiona zależność 3D (Rysunek 5.9) prezentuje początkowe szerokie spektralnie dodatnie pasmo odpowiadające populacji krótko żyjącej wzbudzonej formy **CF*** oraz ujemne

pasmo związane z wybieleniem populacji **CF** w stanie podstawowym S_0 . Z kolei w zakresie czasów 50-600 ps zauważalne jest narastanie dodatniego pasma związane z populacją formy **TC**.



Rysunek 5.9 Wyniki absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis dla **2-Ph-NP** w acetonitrylu- d_3 ($c \approx 4 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $\lambda_{wzb} = 320$ nm). Czas t_0 został przesunięty do 1 ps w celu przedstawienia danych w skali logarytmicznej. Poniżej przedstawiona kinetyka absorpcji przejściowej dla długości fali sondującej $\lambda = 360$ nm wskazuje, że około 30 % fotowzbudzonej populacji **CF** wraca do stanu podstawowego formy **CF**.

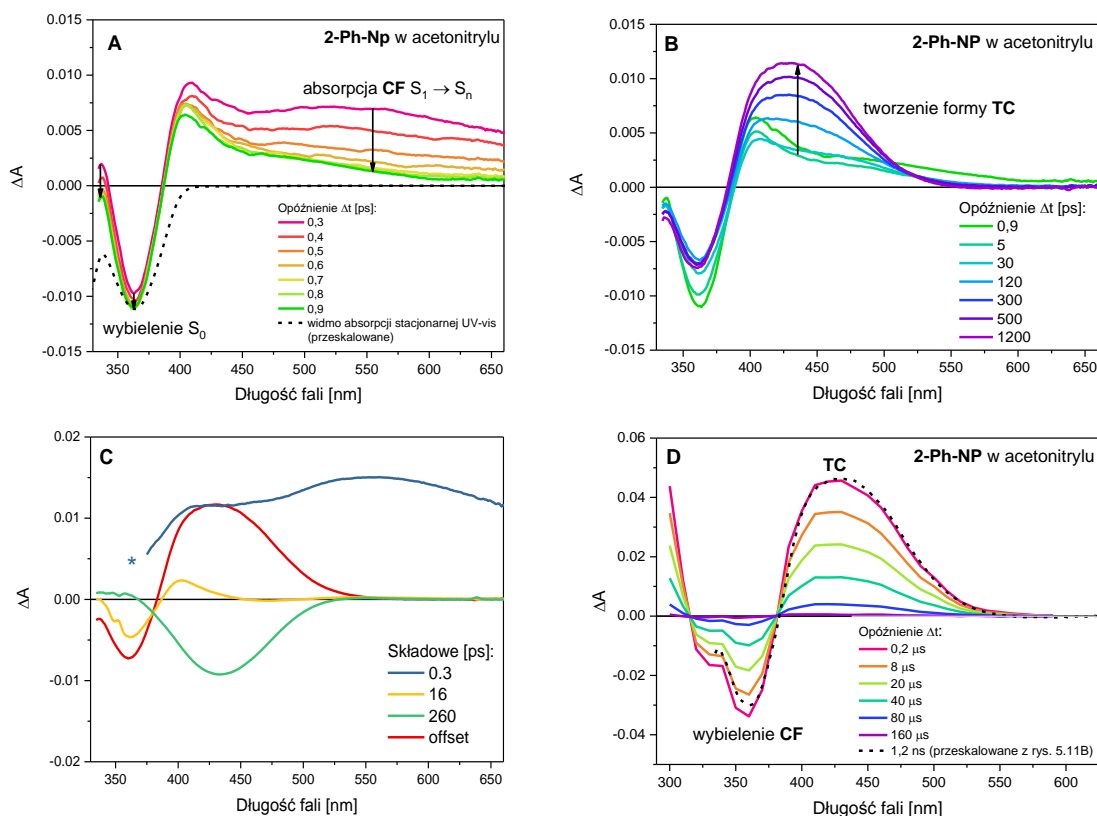
Wydajność kwantowa reakcji fotochromowej może również zostać oszacowana za pomocą aktynometrii. W badaniach można wykorzystać benzofenon (**BF**) znany w literaturze jako związek referencyjny.¹⁶⁴ W tym przypadku dwa roztwory: **2-Ph-NP** oraz **BF** w acetonitrylu zostały przygotowane tak, aby wartość absorbancji przy długości fali wzbudzenia ($\lambda_{wzb} = 320$ nm) była jednakowa ($A = 0,22$). W tych warunkach obie próbki zaabsorbują podobną liczbę fotonów z impulsu laserowego. Ponadto zadbano, aby pozostałe warunki eksperymentalne, tj. energia impulsu wzbudzającego, przykrywanie wiązek pompa-sonda pozostały identyczne. Z doniesień literaturowych wiadomo, że molowy współczynnik absorpcji **BF** we wzbudzonym stanie trypletowym T_1 wynosi $\epsilon(520 \text{ nm}) = 6500 \pm 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ w acetonitrylu, a wydajność kwantowa tworzenia trypletu T_1 wynosi 1.¹⁶⁴



Rysunek 5.10 Oszacowanie wydajności kwantowej konwersji wewnętrznej przez aktynometrię (benzofenon **BF** jako związek referencyjny) dla **2-Ph-NP** w acetonitrylu na podstawie danych zarejestrowanych w zakresie UV-vis.¹⁶²

Na podstawie danych absorpcji przejściowej z zakresu UV-vis uzyskanych dla obu próbek w acetonitrylu przy wzbudzeniu 320 nm (Rysunek 5.10) mogliśmy oszacować wydajność kwantową Φ reakcji fotochromowej dla **2-Ph-NP**. Oszacowana wartość $\Delta\varepsilon \cdot \Phi$ w maksimum pasma wybielenia **CF** wynosi $7250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Rysunek 5.10). Uwzględniając wartość współczynnika ekstynkcji $\varepsilon(362 \text{ nm}, \mathbf{2-Ph-NP}) \approx 10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Rysunek 5.2) wydajność kwantowa tworzenia formy **TC** wynosi $\Phi \approx 0,7$. Jest to dolna granica dla Φ zakładając, że forma **TC** nie absorbuje przy 362 nm.

Warto też dokładniej opisać widma absorpcji przejściowej UV-vis uzyskane dla **2-Ph-NP** w acetonitrylu (Rysunek 5.11). Dla wczesnych opóźnień ($< 0,9 \text{ ps}$) zarejestrowano szerokie dodatnie pasmo z maksimum przy $\approx 550 \text{ nm}$, które można przypisać przejściu $S_1 \rightarrow S_n$ ($n > 1$) formy **CF***. Z kolei ujemne pasmo z maksimum absorpcji $\lambda_{\text{max}} \approx 360 \text{ nm}$ opisuje wybielenie stanu podstawowego S_0 formy **CF**, spowodowane fotowzbudzeniem próbki. Dla wczesnych opóźnień (ok. $0,3 \text{ ps}$) w okolicy $\lambda \approx 440 \text{ nm}$ widma wykazują wgłębienie prawdopodobnie ze względu na ujemny wkład od emisji wymuszonej $S_1 \rightarrow S_0$. Istotnie, widmo fluorescencji stacjonarnej (Rysunek 5.3) posiada maksimum przy 418 nm . W dłuższym oknie czasowym ($> 1 \text{ ps}$) udział populacji **CF** w stanie S_1 można już pominąć (ze względu na krótki czas życia $0,3 \text{ ps}$). Na skutek konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ w formie **CF** powstaje populacja w stanie gorącym $S_0^\#$, a konkurencyjną wiodącą ścieżką jest otwarcie pierścienia piranowego w wyniku pęknięcia wiązania C_3-O_4 .



Rysunek 5.11 Widma absorpcji przejściowej UV-vis zarejestrowane dla **2-Ph-NP** w acetonitrylu ($c \approx 4 \cdot 10^{-4}$ mol/l) w oknie czasowym 0,3 - 0,9 ps (A) oraz 0,9 - 1200 ps (B) po wzbudzeniu impulsem laserowym (200 fs, FWHM) przy $\lambda_{wzb} = 320$ nm. (C) DAS – widma amplitud związanych ze stałymi czasowymi na podstawie analizy globalnej (model wieloeksponencjalny). (*) Dane usunięte ze względu na wkład do rozproszenia światła impulsu wzbudzającego próbkę. (D) Widma absorpcji przejściowej UV-vis zarejestrowane w oknie czasowym 0,2 - 160 μ s po wzbudzeniu impulsem laserowym (5 ns).

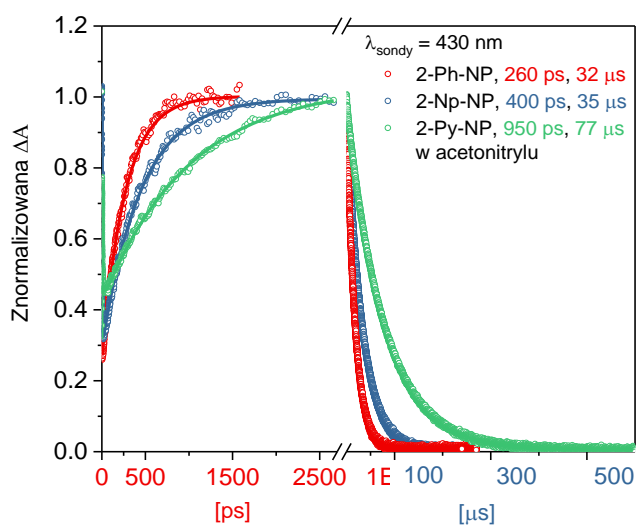
Dane zarejestrowane w dłuższym oknie czasowym (do 1200 ps, Rysunek 5.11B) wykazały jednowykładnicze narastanie dodatniego pasma absorpcji z maksimum przy $\lambda = 431$ nm odpowiadające zrelaksowanej strukturalnie formie **TC** w stanie podstawowym S_0 . Analiza globalna ujawniła trzy stałe czasowe 0,3 ps, 16 ps oraz 260 ps (Rysunek 5.11C). Pierwsza składowa dotyczy czasu życia stanu S_1 formy **CF**. Druga (16 ps) związana jest z chłodzeniem wibracyjnym formy zamkniętej (**CF**) w stanie podstawowym S_0 . Chłodzenie oscylacyjne początkowo utworzonych form z nadmiarem energii wibracyjnej powoduje zwykle zależne od czasu zawężanie pasma absorpcji,¹⁶⁵⁻¹⁶⁶ które w tych badaniach jest potwierdzone przez widmo amplitudy związanej ze stałą czasową 16 ps (sygnał zanika przy 403 nm i narasta przy 363 nm). Z kolei trzecia składowa, 260 ps, odzwierciedla tworzenie się strukturalnie zrelaksowanej formy **TC**, co jest również zgodne z wynikami uzyskanymi w zakresie średniej podczerwieni (250 ps w acetonitrylu- d_3).

Nie tylko wielkość podstawnika, ale również dobór rozpuszczalnika może w istotny sposób wpłynąć na przebieg reakcji fotochromowej. Zmiana acetonitrylu na niepolarny *n*-heksan (przy

zbliżonej lepkości), powoduje wydłużenie stałej czasowej τ_1 z 260 ps do 590 ps (Tabela 5.1). Lepkość rozpuszczalnika jest równie istotnym czynnikiem wpływającym na dynamikę reakcji fotochromowej. Przykładowo, przy zmianie *n*-heksanu (0,294 cP) na cykloheksan (0,898 cP) zaobserwowaliśmy wydłużenie stałej czasowej τ_1 z 590 ps do 940 ps. Natomiast w dichlorometanie (0,411 cP) stała czasowa opisująca tworzenie formy **TC** wynosi 560 ps (Tabela 5.1), wykazując dobrą zgodność z wynikami otrzymanymi w zakresie średniej podczerwieni (460 ps). Warto zaznaczyć, że we wcześniejszych badaniach^{47, 88} (podrozdział 3.3) wyznaczona stała czasowa τ_1 dla modelowego związku 3*H*-naftopirany (**NP**) jest znacząco krótsza i wynosi 38 ps (w acetonitrylu) w porównaniu do 260 ps (w acetonitrylu) dla **2-Ph-NP** opisanej w tym rozdziale.

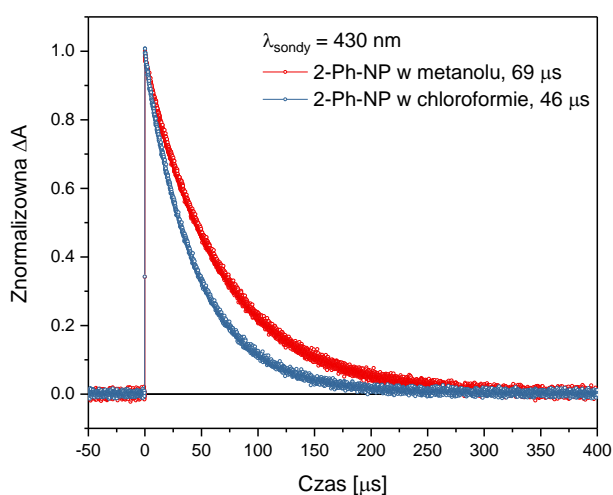
W celu scharakteryzowania indywidualnych przejściowych w dłuższej skali czasu, wykonano pomiary absorpcji przejściowej w skali mikrosekund ($\lambda_{wzb} = 355$ nm, Rysunek 5.11D). Dodatkowo pasmo z maksimum przy $\lambda = 430$ nm odpowiada populacji barwnej formy **TC** (zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, Tabela 5.3), natomiast ujemne pasmo 315-380 nm przypisano do depopulacji formy **CF**. Zgodność kształtu widm absorpcji przejściowej w mikrosekundowej skali czasu z widmem otrzymanym w ultraszybkiej skali czasu jest dobra (dla opóźnienia 1,2 ns, Rysunek 5.11D). Kiedy dodatkowo pasmo formy **TC** zanika, to równolegle następuje zanik ujemnego pasma wybielenia **CF** na skutek przebiegu reakcji termicznej **TC**→**CF**. Tym samym cykl reakcji fotochromowej prowadzi finalnie do pełnej odbudowy populacji **CF** (brak wybielenia **CF** przy opóźnieniu 160 μ s, Rysunek 5.11D).

Rysunek 5.12 przedstawia kinetyki absorpcji przejściowej dla pochodnych arylowych 3*H*-naftopirany. Lewa strona rysunku obrazuje kinetykę tworzenia strukturalnie zrelaksowanej formy **TC**, natomiast po stronie prawej, w dłuższej skali czasowej, pokazano zanik populacji formy **TC** w procesie termicznym **TC**→**CF** (powrót do formy bezbarwnej). Analiza kinetyki przy $\lambda = 430$ nm dla pochodnej fenylovej wykazuje zanik populacji **TC** ze stałą czasową τ_{TC} wynoszącą jedynie 32 μ s w acetonitrylu. Zmiana polarnego rozpuszczalnika na niepolarny *n*-heksan (o podobnej lepkości) skutkuje skróceniem stałej czasowej τ_{TC} do 21 μ s. Wnioskujemy więc, że polarny rozpuszczalnik energetycznie stabilizuje formę **TC**, co może wskazywać, że forma **TC** posiada znaczący moment dipolowy. Rzeczywiście, wedle obliczeń teoretycznych (Tabela 5.3) moment dipolowy formy **TC** wynosi 4,8 D.



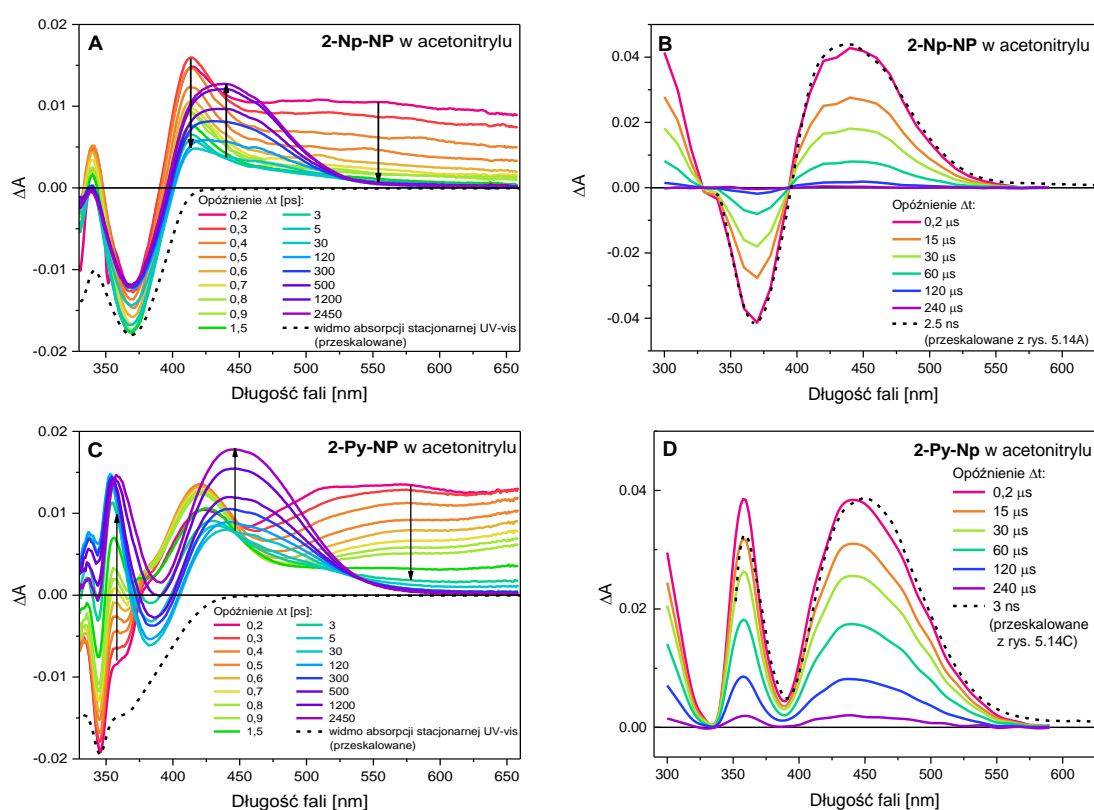
Rysunek 5.12 Znormalizowane kinetyki absorpcji przejściowej dla pochodnej fenylowej, naftylowej i pirenylowej w acetonitrylu ($\lambda_{\text{sondy}} = 430 \text{ nm}$) w oknie czasowym $-5 - 2500 \text{ ps}$ ($\lambda_{\text{wzb}} = 320 \text{ nm}$) oraz $-5 - 600 \mu\text{s}$ ($\lambda_{\text{wzb}} = 355 \text{ nm}$).

Sprawdziliśmy także, czy na proces powrotny $\text{TC} \rightarrow \text{CF}$ wpływają oddziaływania specyficzne, tj. zdolność rozpuszczalnika do oddania protonu (α). W tym celu przeprowadzono badania w zakresie UV-vis nad pochodną fenylową w dwóch rozpuszczalnikach o podobnej polarności i lepkości: metanolu ($\alpha = 0,6$) i chloroformie ($\alpha = 0,2$, Tabela 5.2). Analizowane kinetyki przy $\lambda = 430 \text{ nm}$ wykazały zanik populacji TC ze stałą czasową τ_{TC} wynoszącą $69 \mu\text{s}$ w metanolu i $46 \mu\text{s}$ w chloroformie (Rysunek 5.13). Zatem oddziaływania specyficzne spowalniają reakcję powrotną $\text{TC} \rightarrow \text{CF}$.



Rysunek 5.13 Znormalizowane kinetyki absorpcji przejściowej dla pochodnej fenylowej w metanolu i chloroformie ($\lambda_{\text{sondy}} = 430 \text{ nm}$) w oknie czasowym $-50 - 400 \mu\text{s}$ ($\lambda_{\text{wzb}} = 355 \text{ nm}$)

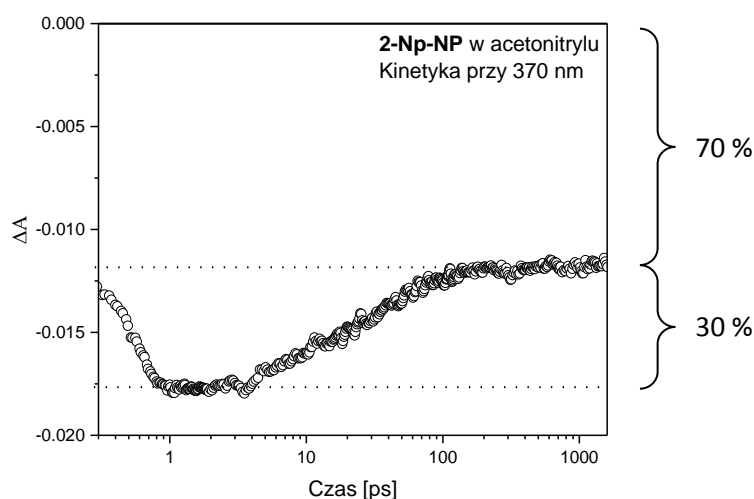
Pozostałe dwie pochodne, **2-Np-NP** oraz **2-Py-NP** (Tabela 5.1), wykazały podobne wyniki co do kształtu widm absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis (Rysunek 5.14), jak i zależności stałych czasowych τ_1 i τ_{TC} od polarności czy lepkości rozpuszczalnika, a także znikomy wpływ długości fali wzbudzenia ($\lambda_{wzb} = 320, 346, 356$ lub 410 nm dla **2-Py-NP**). Na podstawie kinetyki wybielenia stanu podstawowego populacji **CF**, wyznaczonej przy długości fali sondującej $\lambda = 370$ nm, oszacowaliśmy wydajność kwantową reakcji fotochromowej dla **2-Np-NP**, która podobnie jak dla pochodnej fenylovej wynosi $\Phi \approx 0,7$ (Rysunek 5.15). Wyniki otrzymane dla pochodnej pirenolowej są bardziej złożone i utrudniają oszacowanie wydajności kwantowej reakcji fotochromowej.



Rysunek 5.14 Widma absorpcji przejściowej UV-vis zarejestrowane dla **2-Np-NP** (A i B) oraz **2-Py-NP** (C i D) w acetonitrylu w oknie czasowym $0,2 - 2500$ ps ($\lambda_{wzb} = 320$ nm) oraz $0,2 - 240$ μ s ($\lambda_{wzb} = 355$ nm).¹⁶²

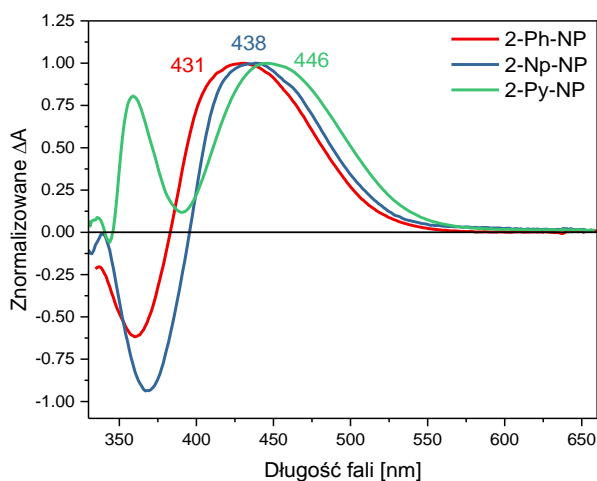
Tabela 5.2 Czas życia τ_{TC} formy **TC** uzyskany na drodze analizy globalnej danych absorpcji przejściowej w zakresie UV-vis dla **2-Ph-NP**, **2-Np-NP** oraz **2-Py-NP** ($\lambda_{wzb} = 355$ nm).

| Rozpuszczalnik | η , cP | π^* | ϵ | α | τ_{TC} , μ s | | |
|------------------|-------------|---------|------------|----------|-----------------------|---------|---------|
| | | | | | 2-Ph-NP | 2-Np-NP | 2-Py-NP |
| acetonitryl | 0,341 | 0,66 | 35,94 | 0,19 | 32 | 35 | 77 |
| <i>n</i> -heksan | 0,294 | -0,11 | 1,88 | 0,00 | 21 | 17 | 30 |
| <i>n</i> -heptan | 0,397 | -0,06 | 1,92 | 0,00 | 20 | 16 | 29 |
| cykloheksan | 0,898 | 0,00 | 2,02 | 0,00 | 23 | 18 | 35 |
| metanol | 0,551 | 0,60 | 32,66 | 0,60 | 69 | - | - |
| chloroform | 0,536 | 0,58 | 4,89 | 0,20 | 46 | - | - |



Rysunek 5.15 Oszacowanie wydajności kwantowej reakcji fotochromowej dla **2-Np-NP** w acetonitrylu ($c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) na podstawie kinetyki absorpcji przejściowej przy 370 nm ($\lambda_{wzb} = 320$ nm).¹⁶²

Na podstawie uzyskanych danych można także stwierdzić, że wielkość podstawnika wpływa zarówno na szybkość relaksacji strukturalnej formy **TC**, jak i na czas jej zaniku w procesie termicznym **TC**→**CF**. Obecność większego podstawnika wydłuża obie stałe czasowe, τ_1 i τ_{TC} , dla **2-Np-NP** oraz **2-Py-NP** (odpowiednio 400 ps, 35 μ s i 950 ps, 77 μ s) w porównaniu do pochodnej fenylovej **2-Ph-NP** (260 ps, 32 μ s). Warto zwrócić uwagę, że położenie maksimum pasma absorpcji formy **TC** w niewielkim stopniu zależy od podstawnika: 431, 438 i 446 nm odpowiednio dla **2-Ph-NP**, **2-Np-NP** oraz **2-Py-NP** (Rysunek 5.16).



Rysunek 5.16 Znormalizowane widma absorpcji populacji formy **TC** powstałe na skutek wzbudzenia **2-Ph-NP**, **2-Np-NP** oraz **2-Py-NP** w acetonitrylu ($\lambda_{wzb} = 320$ nm).¹⁶²

5.6. Obliczenia kwantowo-mechaniczne

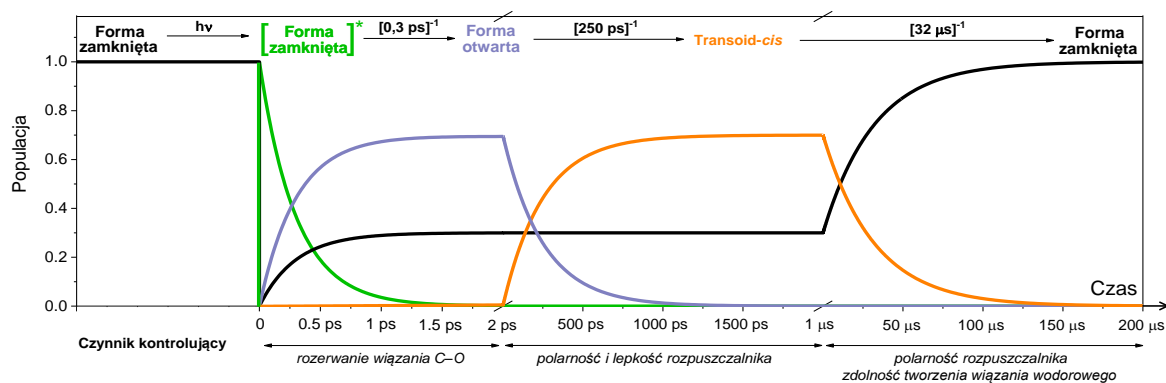
Przeprowadzone obliczenia kwantowo-mechaniczne zgadzają się z wynikami otrzymanymi na drodze eksperymentalnej (Tabela 5.3). Wartości momentów dipolowych, długości fali wzbudzenia (przejście elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$) oraz charakterystyczne drgania rozciągające C=O grupy karbonylowej zostały wyliczone dla badanych arylowych pochodnych naftopiranu, jak również dla modelowej cząsteczki **NP**. Formy barwne **TC** dla wszystkich pochodnych naftopiranu są polarne ($\mu \approx 5$ D), przypuszczalnie więc polarność rozpuszczalnika może wpływać na właściwości fotofizyczne formy **TC**. Z kolei obliczone długości fali związane z przejściami elektronowymi $S_0 \rightarrow S_1$ (w przypadku **2-Py-NP** silne przejście to $S_0 \rightarrow S_2$) w formie **CF** i **TC** są zgodne z wynikami eksperymentalnymi, wciąż mieszczą się w granicach niedokładności metody B3LYP (błąd bezwzględny wynosi 0,34 eV).¹⁶⁷ Widma oscylacyjne otrzymane bezpośrednio na drodze obliczeń teoretycznych odbiegają od wyników eksperymentalnych (FT-IR). Procedura skalowania jest powszechną metodą ułatwiającą porównanie wyników teoretycznych z doświadczalnymi.¹⁶⁸ Zastosowany czynnik skalujący wynosi 0,9943 dla modelowego związku **NP** oraz 0,9855 dla pochodnych arylowych 3H-naftopiranu.

Tabela 5.3. Porównanie wyników uzyskanych na drodze eksperymentalnej w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni z wartościami otrzymanymi w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne (TD-DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) z PCM dla acetonitrylu) opisujące przejście elektronowe $S_0 \rightarrow S_1$ (π , π^*) oraz maksimum pasma absorpcji charakterystycznego dla drgań grupy C=O.

| | | H | | Ph | | Np | | Py | |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | CF | TC | CF | TC | CF | TC | CF | TC |
| Moment dipolowy [D] | | 1,29 | 5,43 | 1,25 | 4,83 | 1,14 | 4,86 | 0,98 | 4,85 |
| Eksperyment (UV-vis) | λ_{\max} [nm] | 360 | 423 | 362 | 430 | 369 | 438 | 370 | 446 |
| | eV | 3,44 | 2,93 | 3,42 | 2,88 | 3,36 | 2,83 | 3,35 | 2,78 |
| Teoria | eV | 3,52 | 2,56 | 3,23 | 2,52 | 3,30 | 2,38 | 2,97 | 2,69 |
| | siła oscylatora | 0,15 | 0,68 | 0,38 | 0,48 | 0,44 | 0,29 | 0,59 | 0,42 |
| | | ($S_0 \rightarrow S_1$) | ($S_0 \rightarrow S_1$) | ($S_0 \rightarrow S_1$) | ($S_0 \rightarrow S_1$) | ($S_0 \rightarrow S_1$) | ($S_0 \rightarrow S_1$) | ($S_0 \rightarrow S_1$) | ($S_0 \rightarrow S_1$) |
| Eksperyment (IR) | C=O | - | 1638 | - | 1648 | - | 1647 | - | 1647 |
| Teoria | [cm⁻¹] | - | 1642 | - | 1638 | - | 1637 | - | 1639 |

5.7. Podsumowanie

Wyniki pomiarów z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii w zakresie UV-vis i średniej podczerwieni pozwoliły zidentyfikować i opisać indywidua przejściowe, które powstają na skutek absorpcji fotonu UV przez aryłowe pochodne 3H-naftopiranów. Etapy reakcji fotochromowej zostały zbadane w skali czasowej od femtosekund do kilkuset mikrosekund, co wystarcza na obserwację pełnego przebiegu cyklu fotochromowego. Zarejestrowano sygnał pochodzący od formy otwartej dla wczesnych opóźnień (> 1 ps) jako charakterystyczne pasmo absorpcji grupy C=O przy ≈ 1650 cm^{-1} . Mechanizm reakcji fotochromowej dla pochodnej fenyłowej w acetonitrylu wraz z profilami czasowymi stężeń indywiduów na ścieżce reakcji został przedstawiony poniżej (Rysunek 5.17). Wykres przedstawia symulację po wzbudzeniu całej populacji cząsteczek **CF** impulsem laserowym.

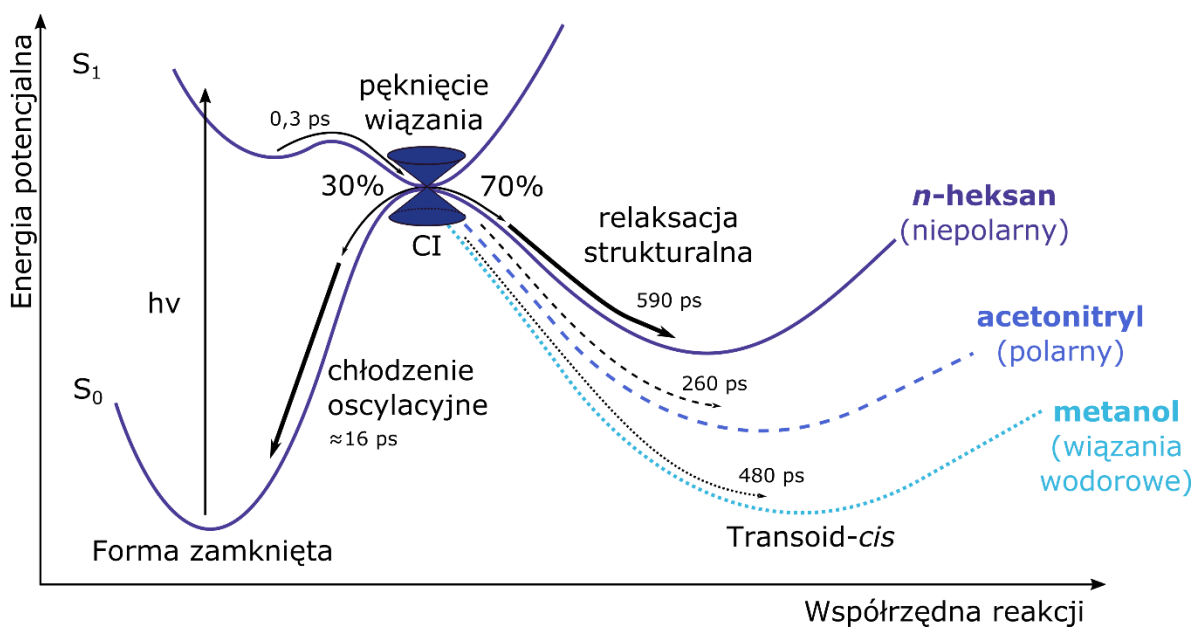


Rysunek 5.17 Symulacja przebiegu reakcji fotochromowej dla pochodnej fenyłowej w acetonitrylu wraz z profilami stężeń powstających indywiduów przejściowych.

Mechanizm reakcji fotochromowej aryłowych naftopiranów opisaliśmy również w publikacji.¹⁶² Początkowo, forma zamknięta (**CF**) naftopiranu absorbuje foton UV, na skutek czego powstaje cząsteczka w singletowym stanie wzbudzonym S_1 (o bardzo krótkim czasie życia $\tau_{S_1} \approx 0,3$ ps). Następnie populacja w stanie S_1 zanika na dwóch drogach: (1) konwersji wewnętrznej $S_1 \rightarrow S_0$ odtwarzającej początkową formę zamkniętą **CF** (z wydajnością kwantową $\approx 0,3$) i (2) otwarcia pierścienia piranowego na skutek rozerwania wiązania C_3-O_4 (z wydajnością kwantową $\approx 0,7$). Otwarcie pierścienia skutkuje powstaniem formy otwartej **TC**, która ulega relaksacji strukturalnej ze stałą szybkości $(260 \text{ ps})^{-1}$, $(400 \text{ ps})^{-1}$ i $(950 \text{ ps})^{-1}$, odpowiednio dla pochodnej fenyłowej, naftyłowej i pirenyłowej w acetonitrylu. W skali czasowej mikrosekund następuje szybka reakcja powrotna, proces termiczny $\text{TC} \rightarrow \text{CF}$, co skutkuje odbarwieniem próbki. Reasumując, aryłowy podstawnik w pozycji C2 naftopiranu skraca czas pełnego cyklu reakcji fotochromowej (okno czasowe rzędu setek mikrosekund w roztworze), co sprawia, że te związki

mogą być zastosowane w materiałach fotochromowych, dla których oczekuje się bardzo szybkiego procesu odbarwienia.

Ponadto zbadano wpływ rozpuszczalników o różnych właściwościach, analizując takie parametry jak polarność, lepkość i możliwość oddziaływania specyficznego (tzn. tworzenia wiązań wodorowych między cząsteczką **TC** a cząsteczką rozpuszczalnika). Stwierdzono również, że lepkość i polarność rozpuszczalnika mają wpływ na kinetykę przebiegu reakcji (Schemat 5.2): wybór rozpuszczalnika o wyższej lepkości spowalnia proces relaksacji strukturalnej formy **TC**. Podobny efekt spowolnienia spowodowany jest przez zamianę rozpuszczalnika polarnego na niepolarny. Polarny rozpuszczalnik stabilizuje polarne formy **TC**, a więc obniża energię **TC** w stanie S_0 , co spowalnia proces odtwarzania pierścienia piranowego (reakcja **TC**→**CF**).



Schemat 5.2. Wpływ rozpuszczalnika na stabilizację izomeru **TC** dla pochodnej fenylowej.¹⁶²

Wnioski

Mechanizm reakcji fotochromowej dla modelowego związku **NP** był już przedmiotem badań naukowych, ale złożoność fotoreakcji pozostawiła wiele zagadnień do wyjaśnienia. Powstające w wyniku ekspozycji na światło UV izomery, formy barwne **TC** i **TT**, wykazują podobne widmo absorpcji w zakresie UV-vis, podczas gdy czas życia formy **TT** jest znacznie dłuższy od **TC**.¹⁹ Osiągnięciem rozprawy doktorskiej jest zbadanie reakcji fotochromowej **NP** w eksperymentach z równoczesną rejestracją zmian w widmach absorpcji w zakresie średniej podczerwieni i UV-vis. Analiza czasowo-rozdzielczych danych pozwoliła oszacować procent fotowysielania populacji formy **CF**, udział stężeniowy **TC** : **TT**, a także śledzić proces fotoizomeryzacji **TT**→**TC**. Widma form **TC** i **TT** w podczerwieni różnią się od siebie, pasmo absorpcji związane z drganiem rozciągającym C=O obecne jest przy 1644 cm⁻¹ dla formy **TC** i 1655 cm⁻¹ dla **TT**. To charakterystyczne położenie wąskich pasm absorpcyjnych może w przyszłości ułatwić badania reakcji fotochromowych poprzez selektywne odróżnienie sygnałów związanych z formami **TC** i **TT** zarówno w roztworach jak i matrycach polimerowych. Metoda ta wydaje się być cennym uzupełnieniem dotychczas stosowanej spektroskopii NMR, której częstym ograniczeniem jest konieczność stosowania niskich temperatur w celu wydłużenia czasu życia form barwnych.

W doniesieniach literaturowych toczy się dyskusja o tym, czy izomer **TT** tworzy się w procesie jednofotonowym (**CF**→**TT**), czy dwufotonowym (**CF**→**TC**→**TT**). W dysertacji wykazano, że w typowych warunkach eksperymentalnych główną ścieżką reakcji prowadzącej do formy **TT** jest proces sekwencyjnej absorpcji dwóch fotonów: **CF**→**TC**→**TT**. Kanał jednofotonowy **CF**→**TT** również występuje, ale ma bardzo niską wydajność kwantową (0,003) i ma praktyczne znaczenie jedynie w warunkach długotrwałego naświetlania próbki światłem UV o bardzo niskiej intensywności. Forma **TC** w stanie wzbudzonym S₁ oprócz zaangażowania w proces fotoizomeryzacji **TC**→**TT** wykazuje szereg konkurujących ścieżek dezaktywacji: przejście międzysystemowe S₁→T₁, fotoenolizację i przede wszystkim konwersję wewnętrzną S₁→S₀, która efektywnie repopuluje formę **TC** w stanie S₀. Wyznaczony czas życia populacji formy **TC** w stanie S₁ jest bardzo krótki ($\tau_{S_1} = 0,35$ ps w acetonitrylu).

Forma **TT** w kontekście aplikacyjnym jest często niepożądana ze względu na bardzo długi czas życia. Jedną ze strategii zmniejszenia udziału **TT** w reakcji fotochromowej jest zmniejszenie udziału kanału fotoizomeryzacji **TC**→**TT**. Badania zrealizowano dla pochodnej 3*H*-naftopiranu z grupą metoksyłową w pozycji 10, dla której wyznaczona wydajność tworzenia populacji **TT** okazała się 4-krotnie niższa w porównaniu do modelowego związku **NP**.

Kompletny brak tworzenia formy **TT** w reakcji fotochromowej stwierdzono dla pochodnych 3*H*-naftopiranu z arylowym podstawnikiem w pozycji C2. Proces termiczny **TC**→**CF**

okazał się rekordowo szybki - zachodzi w skali dziesiątek mikrosekund w roztworze w temperaturze pokojowej. Wielkość podstawnika w pozycji C2 (fenyłowy, naftyłowy lub pirenolowy) i polarność rozpuszczalnika znacząco wpływają na kinetykę powstania i zaniku populacji **TC**.

Rozprawa doktorska opisuje mechanizm procesów fotochromowych dla kilku wybranych pochodnych 3*H*-naftopiranów stosując podejście łączące obserwacje spektroskopowe wraz z wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych w celu identyfikacji cząsteczek zaangażowanych w proces fotoreakcji. Przedstawiony opis mechanizmu i dynamiki reakcji fotochromowej w 3*H*-naftopiranach stanowi cenną wiedzę, która może być wykorzystana przy projektowaniu nowych pochodnych o optymalnych właściwościach fotochromowych dla danego zastosowania (brak udziału formy **TT**, intensywność zabarwienia, krótki lub długi czas życia form barwnych).

Bibliografia

1. Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. Organic photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639-665.
2. Hirshberg, Y. Photochromie dans la serie de la bianthrone. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences* **1950**, *231* (18), 903-904.
3. Towns, A. Industrial Photochromism. In *Applied Photochemistry: When Light Meets Molecules*, Bergamini, G.; Silvi, S., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 227-279.
4. Naskręcki, R. Fotochromizm, czyli nowa epoka O-świecenia. *Postępy Fizyki* **2003**, *55* (4), 169-174.
5. Crano, J. C.; Guglielmetti, R. *Organic photochromic and thermochromic compounds: main photochromic families*. Plenum Press: New York, 1999; Vol. 1.
6. Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. *Photochromism: Molecules and Systems*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2003.
7. Irie, M. Photochromism: Memories and Switches Introduction. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1683-1684.
8. Towns, A. Naphthopyran Dyes. *Phys. Sci. Rev.* **2020**, *5* (12), 20190085.
9. Feringa, B. L. *Molecular Switches*. Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
10. Zhang, J.; Zou, Q.; Tian, H. Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (3), 387-399.
11. Russev, M.-M.; Hecht, S. Photoswitches: From Molecules to Materials. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (31), 3348-3360.
12. Corns, S. N.; Partington, S. M.; Towns, A. D. Industrial organic photochromic dyes. *Color. Technol.* **2009**, *125*, 249-261.
13. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105-2146.
14. Luo, Q.; Cheng, H.; Tian, H. Recent progress on photochromic diarylethene polymers. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (11), 2435-2443.
15. Ortyl, E. Zjawiska fotochromowe w wybranych polimerach. Politechnika Wroclawska, Wroclaw, 2005.
16. García-Amorós, J.; Velasco, D. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003-1017.
17. Klajn, R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 148-184.
18. Minkin, V. I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (5), 2751-2776.
19. Görner, H.; Chibisov, A. K. Photoprocesses in 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2H)chromene. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *149*, 83-89.
20. Mukhopadhyay, A.; Moorthy, J. N. Phenomenon to functions: Photochromism of diarylpyrans, spectrokinetic properties and functional materials. *J. Photochem. Photobiol. C* **2016**, *29*, 73-106.
21. Becker, R. S.; Michl, J. Photochromism of synthetic and naturally occurring 2H-chromenes and 2H-pyrans. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5931-5933.
22. Becker, R. S. Photochemical process. US Patent US3567605A, 1971.
23. Lenoble, C.; Becker, R. S. Photophysics, photochemistry and kinetics of photochromic 2H-pyrans and chromenes. *J. Photochem.* **1986**, *33*, 187-197.
24. Pratap, R.; Ram, V. J. Natural and Synthetic Chromenes, Fused Chromenes, and Versatility of Dihydrobenzo[h]chromenes in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (20), 10476-10526.
25. Van Gemert, B. Benzo and Naphthopyrans (Chromenes). In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Main Photochromic Families*, Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., Eds. Springer US: Boston, MA, 2002; pp 111-140.

26. Heller, H. G.; Oliver, S. N.; Whittal, J.; Johncock, W.; Darcy, P. J.; Trundle, C. Photochromic fused-ring organic compounds and their use in photoreactive lenses. UK Patent GB2146327A, 1984.
27. Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79* (3), 293-465.
28. Towns, A. D. Industrial Photochromism. In *Applied Photochemistry: When Light Meets Molecules*, Bergamini, G.; Silvi, S., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 227-279.
29. <https://www.tcichemicals.com/AU/en/search/?text=4222-20-2> [dostęp 2021.02.23].
30. Pozzo, J.-L.; Samat, A.; Guglielmetti, R. Synthesis and photochromic behaviour of naphthopyrans, pyranoquinolines, pyranoquinazolines and pyranoquinoxalines. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 725-738.
31. Alberti, A.; Teral, Y.; Roubaud, G.; Faure, R.; Campredon, M. On the photochromic activity of some diphenyl-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran derivatives: synthesis, NMR characterisation and spectrokinetic studies. *Dyes Pigm.* **2009**, *81*, 85-90.
32. Verhoeven, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (12), 2223-2286.
33. Sousa, C. M.; Pina, J.; Melo, J. S.; Berthet, J.; Delbaere, S.; Coelho, P. J. Preventing the formation of the long-lived colored transoid-trans photoisomer in photochromic benzopyrans. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4040-4043.
34. Coelho, P. J.; Carvalho, L. M.; Goncalves, L. F. F.; Silva, C. J. R.; Campos, A. M.; Gomes, M. J. Photochromic hybrid sol-gel films containing naphthopyrans. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *56*, 203-211.
35. Coelho, P. J.; Salvador, M. A.; Oliveira, M. M.; Carvalho, L. M. Photochemical and thermal behaviour of new photochromic indeno-fused naphthopyrans. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *172*, 300-307.
36. Coelho, P. J.; Silva, C. J. R.; Sousa, C.; Moreira, S. D. F. C. Fast and fully reversible photochromic performance of hybrid sol-gel films doped with a fused-naphthopyran. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5387-5394.
37. Delbaere, S.; Luccioni-Houze, B.; Bochu, C.; Teral, Y.; Campredon, M.; Vermeersch, G. Kinetic and structural studies of the photochromic process of 3*H*-naphthopyrans by UV and NMR spectroscopy. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1153-1157.
38. Delbaere, S.; Vermeersch, G. NMR characterization of allenyl-naphthol in the photochromic process of 3,3-diphenyl-[3*H*]-naphtho[2-1,*b*]pyran. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *159*, 227-232.
39. Harada, J.; Ueki, K.; Anada, M.; Kawazone, Y.; Ogawa, K. Solid-state photochromism of chromenes: enhanced photocolouration and observation of unstable colored species at low temperatures. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14111-14119.
40. Inagaki, Y.; Kobayashi, Y.; Mutoh, K.; Abe, J. A simple and versatile strategy for rapid color fading and intense coloration of photochromic naphthopyran families. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13429-13441.
41. Nunzio, M. R.; Danilov, E. O.; Rodgers, M. A. J.; Favaro, G. Ultrafast excited-state dynamics in some spirooxazines and chromenes. Evidence for a dual relaxation pathway. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1391-1399.
42. Wang, Z.; Meng, Q.; Zhang, Z.; Fu, D.; Zhang, W. Synthesis and photochromic properties of substituted naphthopyran compounds. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2246-2250.
43. Zayat, M.; Levy, D. Photochromic naphthopyrans in sol-gel ormosil coatings. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 727-730.
44. Gorelik, A. M.; Venidiktova, O. V.; Kobeleva, O. I.; Valova, T. M.; Barachevsky, V. A. Spectral manifestation of protonation of photochromic naphthopyrans. *Dyes Pigm.* **2021**, *184*, 108833.

45. Kuroiwa, H.; Inagaki, Y.; Mutoh, K.; Abe, J. On-demand control of the photochromic properties of naphthopyrans. *Adv. Mater.* **2018**, 1805661.
46. de Azevedo, O. D. C. C.; Elliott, P. I. P.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Lord, K. J.; Pullen, C. Synthesis and Photochromism of Novel Pyridyl-Substituted Naphthopyrans. *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (16), 10772-10796.
47. Aubard, J.; Maurel, F.; Buntinx, G.; Poizat, O.; Levi, G.; Guglielmetti, R.; Samat, A. Femto/picosecond transient absorption spectroscopy of photochromic 3,3-diphenyl-naphtho[2,1-*b*]pyran. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *345*, 215-220.
48. Moine, B.; Buntinx, G.; Poizat, O.; Rehault, J.; Moustrou, C.; Samat, A. Transient absorption investigation of the photophysical properties of new photochromic 3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 936-943.
49. Ottavi, G.; Favaro, G.; Malatesta, V. Spectrokinetic study of 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2*H*) chromene: a thermoreversible and photoreversible photochromic system. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *115*, 123-128.
50. Crano, J. C.; Flood, T.; Knowles, D.; Kumar, A.; Van Gemert, B. Photochromic compounds: chemistry and application in ophthalmic lenses. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1395-1398.
51. Herzog, T. T.; Ryseck, G.; Ploetz, E.; Cordes, T. The photochemical ring opening reaction of chromene as seen by transient absorption and fluorescence spectroscopy. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 1202-1209.
52. Demadrille, R.; Rabourdin, A.; Campredon, M.; Giusti, G. Spectroscopic characterisation and photodegradation studies of photochromic spiro[fluorene-9,3'-[3*H*]-naphtho[2,1-*b*]pyrans]. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *168*, 143-152.
53. Kumar, A.; Van Gemert, B.; Knowles, D. B. Color Tunability in Photochromic Naphthopyrans. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *344* (1), 217-222.
54. Hepworth, J. D.; Heron, B. M. Photochromic naphthopyrans. In *Functional dyes*, Kim, S. H., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2006; pp 85-135.
55. Pozzo, J.-L.; Lokshin, V.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Dubest, R.; Aubard, J. Effect of heteroaromatic annulation with five-membered rings on the photochromism of 2*H*-[1]-benzopyrans. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *114*, 185-191.
56. Rickwood, M.; Smith, K. E.; Gabbutt, C. D.; Hepworth, J. D. Photochromic Naphthopyran Compounds. World Patent Application WO 94/022850, 1994.
57. Van Gemert, B.; Bergomi, M. P. Photochromic Naphthopyran Compounds. US Patent US5066818, 1991.
58. Van Gemert, B.; Bergomi, M.; Knowles, D. Photochromism of Diarylnaphthopyrans. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246* (1), 67-73.
59. Knowles, D. B. Photochromic Naphthopyrans. US Patent US5238981, 1993.
60. Rickwood, M.; Marsden, S. D.; Hepworth, J. D.; Gabbutt, C. D. Photochromic Compounds. US Patent US5520853, 1996.
61. Gabbutt, C. D.; Gelbrich, T.; Hepworth, J. D.; Heron, B. M.; Hursthouse, M. B.; Partington, S. M. Synthesis and photochromic properties of some fluorine-containing naphthopyrans. *Dyes Pigm.* **2002**, *54*, 79-93.
62. Kumar, A. The relationship between the structure and the absorption spectra of naphtho[2,1-*b*]pyran. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *297*, 139-145.
63. Van Gemert, B.; Kumar, A.; Knowles, D. B. Naphthopyrans. Structural features and photochromic properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *297*, 131-138.
64. Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. Effect of the chemical environment on the light-induced degradation of a photochromic dye in ormosil thin films. *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *198*, 232-236.
65. de Azevedo, O. D. C. C.; Elliott, P. I. P.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Jacquemin, D.; Rice, C. R.; Scattergood, P. A. Quenching of the phosphorescence of thermally reversible

- photochromic naphthopyran Re(i) complexes initiated by either visible or ultraviolet radiation. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (3), 830-834.
66. Hepworth, J. D.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M. Photochromism of naphthopyrans. In *Dye & pigment chemistry (Colour science '98 : Proceedings of the international conference & exhibition)*, University of Leeds: 1999; pp 161-173.
 67. Luccioni-Houzé, B.; Campredon, M.; Guglielmetti, R.; Giusti, G. Kinetic Analysis of Fluoro-[2H]-Chromenes at the Photostationary States. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 297 (1), 161-165.
 68. Arai, K.; Kobayashi, Y.; Abe, J. Rational molecular designs for drastic acceleration of the color-fading speed of photochromic naphthopyrans. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3057-3060.
 69. Moustrou, C.; Rebiera, N.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Yassar, A. E.; Dubest, R.; Aubard, J. Synthesis of thiophene-substituted 3H-naphtho[2,1-b]pyrans, precursors of photomodulated materials. *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1293-1302.
 70. Rebiere, N.; Moustrou, C.; Meyer, M.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Micheau, J.-C.; Aubard, J. Structure-property relationships in a series of photochromic thiophene-substituted 3H-naphtho[2,1-b]pyrans. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 523-530.
 71. Liu, L.; Zhang, Y.; Wang, G.; Zhang, M.; Guan, H. High stability of photoinduced merocyanine in naphthopyran-doped polyvinylpyrrolidone electrospun nanofibers. *Polym. Int.* **2014**, 63, 1991-1996.
 72. Böttcher, C.; Zeyat, G.; Ahmed, S. A.; Irran, E.; Cordes, T.; Elsner, C.; Zinth, W.; Rueck-Braun, K. Synthesis of novel photochromic pyrans via palladium-mediated reactions. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5, 25.
 73. Kahle, I.; Tröber, O.; Richter, H.; Spange, S. Synthesis and optical properties of naphthopyran dyes conjugated with fluorescent stilbazolium moieties. *New J. Chem.* **2013**, 37 (5), 1479-1485.
 74. Frigoli, M.; Marrot, J.; Gentili, P. L.; Jacquemin, D.; Vagnini, M.; Pannacci, D.; Ortica, F. P-type photochromism of new helical naphthopyrans: synthesis and photochemical, photophysical and theoretical study. *Chem. Phys. Chem.* **2015**, 16, 2447-2458.
 75. Kumpulainen, T.; Lang, B.; Rosspeintner, A.; Vauthey, E. Ultrafast Elementary Photochemical Processes of Organic Molecules in Liquid Solution. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (16), 10826-10939.
 76. Ortica, F.; Romani, A.; Blackburn, F.; Favaro, G. Effects of the environment on the photochromic behaviour of a novel indeno-fused naphthopyran. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 803-808.
 77. Zhao, X.; Wang, G.; Zhang, K. Photochromic behavior of naphthopyran in styrene-butadiene-styrene elastomer thin films: effect of stretching of film and linker. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127, 1794-1802.
 78. Zhang, M.-D.; Zhang, Y.-F.; Li, D.-H.; Wang, G.; Li, J.-X. The high stability of merocyanine and significant slow fading speed of naphthopyran in layer-by-layer assembled films via hydrogen bonding. *New J. Chem.* **2013**, 37, 1385-1390.
 79. Such, G. K.; Evans, R. A.; Davis, T. P. Rapid Photochromic Switching in a Rigid Polymer Matrix Using Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **2006**, 39 (4), 1391-1396.
 80. Sriprom, W.; Neel, M.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Perrier, S. Tuning the color switching of naphthopyrans via the control of polymeric architectures. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1885-1893.
 81. Evans, R. A.; Hanley, T. L.; Skidmore, M. A.; Davis, T. P.; Such, G. K.; Yee, L. H.; Ball, G. E.; Lewis, D. A. The generic enhancement of photochromic dye switching speeds in a rigid polymer matrix. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 249-253.
 82. Such, G.; Evans, R. A.; Yee, L. H.; Davis, T. P. Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2003**, 43 (4), 547-579.

83. Higgins, S. Chasing a rainbow. *Chemistry in Britain* **2003**, *39*, 26-29.
84. Nunzio, M. R.; Gentili, P. L.; Romani, A.; Favaro, G. Photochromism and thermochromism of some spirooxazines and naphthopyrans in the solid state and in polymeric film. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6123-6131.
85. Homola, T. J. Photochromic Plastic Stabilization and Matrix Interactions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *344* (1), 63-68.
86. Ercole, F.; Davis, T. P.; Evans, R. A. Comprehensive modulation of naphthopyran photochromism in a rigid host matrix by applying polymer conjugation. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1500-1511.
87. Ercole, F.; Malic, N.; Harrisson, S.; Davis, T. P.; Evans, R. A. Photochromic polymer conjugates: the importance of macromolecular architecture in controlling switching speed within a polymer matrix. *Macromolecules* **2010**, *43*, 249-261.
88. Moine, B.; Rehault, J.; Aloise, S.; Micheau, J.-C.; Moustrou, C.; Samat, A.; Poizat, O.; Buntinx, G. Transient absorption studies of the photochromic behavior of 3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyrans linked to thiophene oligomers via an acetylenic junction. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4719-4726.
89. Hoffmann, H. J. The Use of Silver Salts for Photochromic Glasses. In *Photochromism: molecules and systems*, Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Eds. Elsevier: Amsterdam, 1990; pp 822-854.
90. Van Gemert, B. Novel Photochromic Indeno-Fused Naphthopyrans. World Patent Application WO 96/14596, 1996.
91. Seipel, S.; Yu, J.; Nierstrasz, V. A. Effect of physical parameters and temperature on the piezo-electric jetting behaviour of UV-curable photochromic inks. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 18841.
92. Clarke, D. A.; Heron, B. M.; Gabbutt, C. D.; Hepworth, J. D.; Partington, S. M.; Corns, S. N. Grey Colouring Photochromic Fused Pyrans. UK Patent GB99/02788, 1999.
93. Mann, C.; Melzig, M.; Weigand, U. Blue 3*H*-naphtho-[2,1-*b*]-pyran derivatives and use thereof. World Patent Application WO 03/080595A1, 2003.
94. Breyne, O.; Chan, Y. P.; Jean, P. Naphthopyrans having a perfluoroalkyl substituent in position 5, preparation and compositions and matrices containing them. World Patent Application WO 01/36424A3, 2001.
95. Crano, J. C.; Guglielmetti, R. *Organic photochromic and thermochromic compounds: Physicochemical studies, biological applications, and thermochromism*. Plenum Press: New York, 1999; Vol. 2.
96. Liang, J.; Ouyang, L.; Brown, S.; Tian, Y. Photochromic lens with laminated film, method for producing a photochromic lens, and a spectacle frame. US Patent US2020201079A1, 2020.
97. Amond, E.; Chopra, A.; Haley, M. F.; Kim, B. K.; Mondal, S.; Parise, N. J.; Shaughnessy, B.; Turpen, J.; Walters, R. W.; Xiao, W.; Yeh, A. H.; Zezinka, E. Photochromic article. World Patent Application WO 2020094772A1, 2020.
98. Towns, A. Colorants: General survey. *Phys. Sci. Rev.* **2019**, *4* (8), 20190008.
99. Kiranjay, D. Corgi Paint My Ride Paint with Light!!!! https://www.youtube.com/watch?v=EbwrS_mmEr0 [dostęp 2021.02.05].
100. Christie, R. M. Chromic materials for technical textile applications. In *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Gulrajani, M. L., Ed. Woodhead Publishing: 2013; pp 3-36.
101. Council of The European Union. The COUNCIL of the EU Glossary of Security Documents, Security Features and other related technical terms (in alphabetical order). <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-9916-2008-INIT/en/pdf> [dostęp 2021.02.07].
102. Carroll, G. H. Photochromatic Tattoo. US Patent US6470891B2, 2002.

103. Federer, B.; McManus, M. Photochromic hair coloring composition. US Patent US2002122780A1, 2002.
104. Allen, S. S.; Bezer, M.; McCallien, D. W. J. Method for marking liquids and compounds for use in said method. UK Patent GB2344599A, 2000.
105. Demadrille, R.; Joly, D.; Kervella, Y. Organic photochromic dye and uses thereof for dye sensitized solar cells. World Patent Application WO 2018215371A1, 2018.
106. Bukuru, J. F.; Van, T. N.; Van Puyvelde, L.; Mathenge, S. G.; Mudida, F. P.; De Kimpe, N. A Benzochromene from the Roots of *Pentas bussei*. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65* (5), 783-785.
107. Cannon, J. R.; Joshi, K. R.; McDonald, I. A.; Retallack, R. W.; Sierakowski, A. F.; Wong, L. C. H. Structures of nine quinones isolated from two *Conospermum* species. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (32), 2795-2798.
108. Decosterd, L. A.; Parsons, I. C.; Gustafson, K. R.; Cardellina, J. H.; McMahan, J. B.; Cragg, G. M.; Murata, Y.; Pannell, L. K.; Steiner, J. R. HIV inhibitory natural products. 11. Structure, absolute stereochemistry, and synthesis of conocurvone, a potent, novel HIV-inhibitory naphthoquinone trimer from a *Conospermum* sp. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (15), 6673-6679.
109. Simon, A.; Gast, J.; Keens, A. Fourier spectrometer. US Patent US5309217A, 1994.
110. Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (42), 9850-9860.
111. Lorenc, M.; Ziolek, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A. Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B* **2002**, *74* (1), 19-27.
112. Lessing, H. E.; von Jena, A. Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 213-217.
113. Rosspeintner, A.; Lang, B.; Vauthey, E. Ultrafast Photochemistry in Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64* (1), 247-271.
114. Zhou, J. X.; Hou, X.; Yang, K. X.; Tsai, S.-J. J.; Michel, R. G. Lasers Based on Optical Parametric Devices: Wavelength Tunability Empowers Laser-Based Techniques in the UV, Visible, and Near-IR. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52* (5), 176A-189A.
115. Kołos, W.; Sadlej, J. *Atom i cząsteczka*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne: Warszawa, 2007.
116. Ramachandran, K. I.; Deepa, G.; Namboori, K. *Computational chemistry and molecular modeling : principles and applications*. Springer: Berlin, 2008.
117. Jain, A.; Shin, Y.; Persson, K. A. Computational predictions of energy materials using density functional theory. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (1), 15004.
118. Dobson, J. F.; Vignale, G.; Das, M. P. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. Springer US: 1998.
119. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
120. Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133-A1138.
121. Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52* (12), 997-1000.
122. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.;

- Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09: revision E.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
123. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
124. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785-789.
125. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157* (3), 200-206.
126. Rodrigues-Oliveira, A. F.; M. Ribeiro, F. W.; Cervi, G.; C. Correra, T. Evaluation of Common Theoretical Methods for Predicting Infrared Multiphotonic Dissociation Vibrational Spectra of Intramolecular Hydrogen-Bonded Ions. *ACS Omega* **2018**, *3* (8), 9075-9085.
127. <https://gaussian.com/scrf/> [dostęp 2021.12.21].
128. Møller, C.; Plesset, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
129. Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409-418.
130. Hättig, C.; Weigend, F. CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154-5161.
131. Schirmer, J. Beyond the random-phase approximation: a new approximation scheme for the polarization propagator. *Phys. Rev. A* **1982**, *26*, 2395-2416.
132. Trofimov, A. B.; Schirmer, J. An efficient polarization propagator approach to valence electron excitation spectra. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1995**, *28* (12), 2299-2324.
133. Zhao, W.; Carreira, E. M. Oligothiophene-linked bisnaphthopyrans: sequential and temperature-dependent photochromism. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2671-2685.
134. Brazevic, S.; Nizinski, S.; Szabla, R.; Rode, M. F.; Burdzinski, G. Photochromic reaction in 3H-naphthopyrans studied by vibrational spectroscopy and quantum chemical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 11861-11870.
135. Brazevic, S.; Baranowski, M.; Sikorski, M.; Rode, M. F.; Burdziński, G. Ultrafast dynamics of the transoid-cis isomer formed in photochromic reaction from 3H-naphthopyran. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1402-1407.
136. Gentili, P. L.; Danilov, E.; Ortica, F.; Rodgers, M. A. J.; Favaro, G. Dynamics of the excited states of chromenes studied by fast and ultrafast spectroscopies. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 886-891.
137. Brazevic, S.; Sikorski, M.; Sliwa, M.; Abe, J.; Rode, M. F.; Burdzinski, G. Cisoid-cis intermediate plays a crucial role in decolouration rate in photochromic reaction of 8H-pyranoquinazolines and 3H-naphthopyrans. *Dyes Pigm.* **2022**, *201*, 110249.
138. Carmichael, I.; Hug, G. L. Triplet-Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15* (1), 1-250.
139. Weir, D.; Scaiano, J. C.; Schuster, D. I. A reinvestigation of the interaction between triplet states of cyclohexenones and amines. *Can. J. Chem.* **1988**, *66* (10), 2595-2600.
140. Ortica, F.; Smimmo, P.; Favaro, G.; Mazzucato, U.; Delbaere, S.; Venec, D.; Vermeersch, G.; Frigoli, M.; Moustrou, C.; Samat, A. Effect of oligothiophene substituents on the photophysical and photochromic properties of a naphthopyran. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 878-885.
141. Gozem, S.; Luk, H. L.; Schapiro, I.; Olivucci, M. Theory and simulation of the ultrafast double-bond isomerization of biological chromophores. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (22), 13502-13565.

142. Redwood, C.; Bayda, M.; Saltiel, J. Photoisomerization of pre- and provitamin D3 in EPA at 77 K: one-bond-twist, not hula-twist. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (5), 716-721.
143. Saltiel, J.; Megarity, E. D.; Kneipp, K. G. The mechanism of direct cis-trans photoisomerization of the stilbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (10), 2336-2338.
144. Schapiro, I.; Weingart, O.; Buss, V. Bicycle-pedal isomerization in a rhodopsin chromophore model. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16-17.
145. Warshel, A. Bicycle-pedal model for the first step in the vision process. *Nature* **1976**, *260*, 679-683.
146. Brazevic, S.; Nizinski, S.; Sliwa, M.; Abe, J.; Rode, M. F.; Burdzinski, G. Control of the Photoisomerization Mechanism in 3*H*-Naphthopyrans to Prevent Formation of Unwanted Long-Lived Photoproducts. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 7825.
147. Mutoh, K.; Kobayashi, Y.; Abe, J. Efficient coloration and decoloration reactions of fast photochromic 3*H*-naphthopyrans in PMMA-*b*-PBA block copolymer. *Dyes Pigm.* **2017**, *137*, 307-311.
148. Dobek, K.; Brazevic, S. Thermal lens with passively tuned focal length formed in a photochromic material. *Appl. Opt.* **2020**, *59* (22), 6682-6688.
149. Dobek, K.; Brazevic, S. Układ optyczny z soczewką o pasywnie zmiennej ogniskowej i urządzenie zawierające taki układ. Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej; Numer zgłoszenia P.428228. 2018.
150. Akhmanov, S.; Krindach, D.; Migulin, A.; Sukhorukov, A.; Khokhlov, R. Thermal self-actions of laser beams. *IEEE J. Quantum Electron.* **1968**, *4* (10), 568-575.
151. Lee, J.; Reitze, D. H. Analytic spatial and temporal temperature profile in a finite laser rod with input laser pulses. *Opt. Express* **2015**, *23* (3), 2591-2599.
152. Ishii, N.; Abe, J. Fast photochromism in polymer matrix with plasticizer and real-time dynamic holographic properties. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (16), 163301.
153. Ishii, N.; Kato, T.; Abe, J. A real-time dynamic holographic material using a fast photochromic molecule. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1-5.
154. Kobayashi, Y.; Abe, J. Real-Time Dynamic Hologram of a 3D Object with Fast Photochromic Molecules. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4* (9), 1354-1357.
155. Ikeda, T.; Nakano, M.; Yu, Y.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A. Anisotropic Bending and Unbending Behavior of Azobenzene Liquid-Crystalline Gels by Light Exposure. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (3), 201-205.
156. Kobatake, S.; Takami, S.; Muto, H.; Ishikawa, T.; Irie, M. Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. *Nature* **2007**, *446* (7137), 778-781.
157. Lv, J.-a.; Liu, Y.; Wei, J.; Chen, E.; Qin, L.; Yu, Y. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators. *Nature* **2016**, *537* (7619), 179-184.
158. Palagi, S.; Mark, A. G.; Reigh, S. Y.; Melde, K.; Qiu, T.; Zeng, H.; Parmeggiani, C.; Martella, D.; Sanchez-Castillo, A.; Kapernaum, N.; Giesselmann, F.; Wiersma, D. S.; Lauga, E.; Fischer, P. Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (6), 647-653.
159. White, T. J.; Tabiryan, N. V.; Serak, S. V.; Hrozhyk, U. A.; Tondiglia, V. P.; Koerner, H.; Vaia, R. A.; Bunning, T. J. A high frequency photodriven polymer oscillator. *Soft Matter* **2008**, *4* (9), 1796-1798.
160. Jeffrey, G. A. *An introduction to hydrogen bonding*. New York: Oxford University Press, 1997.
161. Migani, A.; Gentili, P. L.; Negri, F.; Olivucci, M.; Romani, A.; Favaro, G.; Becker, R. S. The ring-opening reaction of chromenes: A photochemical mode-dependent transformation. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8684-8692.
162. Brazevic, S.; Sliwa, M.; Kobayashi, Y.; Abe, J.; Burdzinski, G. Disclosing whole reaction pathways of photochromic 3*H*-naphthopyrans with fast color fading. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 909-914.
163. Marcus, Y. *The Properties of Solvents*. Wiley: Somerset, New Jersey, 1998.

164. Bensasson, R. V.; Gramain, J.-C. Benzophenone triplet properties in acetonitrile and water. Reduction by lactams. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1980**, *76* (0), 1801-1810.
165. Burdzinski, G.; Hackett, J. C.; Wang, J.; Gustafson, T. L.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. Early Events in the Photochemistry of Aryl Azides from Femtosecond UV/Vis Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (41), 13402-13411.
166. Debus, B.; Sliwa, M.; Miyasaka, H.; Abe, J.; Ruckebusch, C. Multivariate curve resolution — alternating least squares to cope with deviations from data bilinearity in ultrafast time-resolved spectroscopy. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2013**, *128*, 101-110.
167. Leang, S. S.; Zahariev, F.; Gordon, M. S. Benchmarking the performance of time-dependent density functional methods. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136* (10), 104101.
168. Andersson, M. P.; Uvdal, P. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p). *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (12), 2937-2941.

Dorobek naukowy

Lista publikacji z udziałem Sabiny Brazevič przy realizacji badań nad 3H-naftopiranami:

1. Brazevic, S.; Sliwa, M.; Kobayashi, Y.; Abe, J.; Burdzinski, G. Disclosing whole reaction pathways of photochromic 3H-naphthopyrans with fast color fading. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 909-914.
2. Brazevic, S.; Nizinski, S.; Szabla, R.; Rode, M. F.; Burdzinski, G. Photochromic reaction in 3H-naphthopyrans studied by vibrational spectroscopy and quantum chemical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 11861-11870.
3. Brazevic, S.; Baranowski, M.; Sikorski, M.; Rode, M. F.; Burdziński, G. Ultrafast dynamics of the transoid-cis isomer formed in photochromic reaction from 3H-naphthopyran. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1402–1407.
4. Dobek, K.; Brazevic, S. Thermal lens with passively tuned focal length formed in a photochromic material. *Appl. Opt.* **2020**, *59* (22), 6682-6688.
5. Brazevic, S.; Nizinski, S.; Sliwa, M.; Abe, J.; Rode, M. F.; Burdzinski, G. Control of the Photo-Isomerization Mechanism in 3H-Naphthopyrans to Prevent Formation of Unwanted Long-Lived Photoproducts. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 7825.
6. Brazevic, S.; Sikorski, M.; Sliwa, M.; Abe, J.; Rode, M. F.; Burdzinski, G. Cisoid-cis intermediate plays a crucial role in decolouration rate in photochromic reaction of 8H-pyranoquinazolines and 3H-naphthopyrans, *Dyes Pigm.*, **2022**, *201*, 110249.

Lista wystąpień konferencyjnych Sabiny Brazevič

- Referat „**Impact of aryl-substituents in 3H-naphthopyrans on the rates of photochromic reaction**” – konferencja międzynarodowa *Open Readings 2017*, 14-17 marca 2017 r., Wilno
- Referat „**Influence of solvent properties on photochromic reactions of 3H-naphthopyrans**” – konferencja międzynarodowa *Molecular interactions in chemistry and biology*, 29 maja - 2 czerwca 2017, Czeszów
- Poster „**Badanie fotochromizmu w 3H-naftopiranach metodami czasowo-rozdzielczej spektroskopii optycznej**”, *44 Zjazd Fizyków*, 10-15 września 2017 r., Wrocław
- Wykład na zaproszenie na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (seminarium optyczne) „**Photochromic reaction mechanism of 3H-naphthopyrans studied with time-resolved spectroscopy**”, 2 listopada 2017 r., Warszawa
- Referat „**Electronic and vibrational transitions analysis in 3H-naphthopyrans – insights from experiment and theory**” – konferencja międzynarodowa *Open Readings 2018*, 20-23 marca 2018 r., Wilno
- Referat „**How to control the photochromism in 3H-naphthopyrans**” – konferencja międzynarodowa *International Conference on Photochemistry - 30th Edition*, 19-23 lipca 2021, zdalnie